CHEMISCHES ZENTRALBLATT

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

VERTRETEN DURCH

PROF. DR. W. MARCKWALD

REDIGIERT VON

DR. MAXIMILIAN PFLÜCKE

---

100. JAHRGANG

1929. I

ERSTES QUARTAL. JANUAR BIS MÄRZ
SEITE 1—1652

Jnv.-Nr. II 9i

TECHNISCHE HOCHSCHULE * INSTITUT FÜR CHEMISCHE TECHNOLOGIE * BRESLAU

VERLAG CHEMIE, G. M. B. H., BERLIN
1929
PRINTED IN GERMANY

Chemisches Zentralblatt.

1929 Band I. Nr. 1. 2. Januar.

Das Chemische Zentralblatt beginnt seinen

100. JAHRGANG.

Am 14. Januar 1830 erschien das erste Heft des auf Anregung des Verlegers LEOPOLD VOSS in Leipzig gegründeten „Pharmaceutischen Centralblattes". Es diente anfangs nur den Interessen der Pharmazie. Der erste Redakteur FECHNER (1830—1834) teilte in seinem Vorwort mit, daß der Zweck des Unternehmens „eine vollständige und schnelle Mittheilung aller neuen für den Pharmaceuten wichtigen und interessanten Thatsachen sein solle, welche in inländischen und ausländischen Werken erscheinen, in einer solchen Form, daß der Pharmaceut, ohne durch Nebendetails aufgehalten oder gestört zu werden, das Resultat leicht übersehen und den Bezug zu seiner Wissenschaft unmittelbar erkennen könne".

Es sollte vorerst nur das berücksichtigt werden, was von „Gegenständen der Chemie, Physik, Naturgeschichte, besonders Botanik und Waarenkunde in Beziehung zur Pharmacie" steht. Geplant war, alle 14 Tage ein Heft vom Umfange eines Bogens erscheinen zu lassen. Schon im September desselben Jahres verwandelte sich das Referatenblatt in eine Wochenschrift, die es seitdem geblieben ist. Die chemischen Fragen nahmen bald unter den Redakteuren Dr. WEINLIG (1835—1844), Dr. BUCHHEIM (1845—1847) und Dr. KNOP (1848—1862) den überwiegenden Raum des Blattes in Anspruch, so daß sein Name 1850 in „Chemisch-Pharmaceutisches Centralblatt" und bald darauf, 1856, in „Chemisches Centralblatt" umgewandelt wurde.

Unter der nachfolgenden Redaktion des Dr. R. ARENDT (1862—1902) entwickelte sich das Chemische Zentralblatt zu einem „vollständigen Repertorium der reinen und angewandten Chemie". In unermüdlicher Ausgestaltungsarbeit vervollkommnete ARENDT das Chemische Zentralblatt vorbildlich in der Anordnung und ganzen Anlage derart, daß die von ihm getroffenen Maßnahmen, da sie sich in der folgenden Zeit als ausreichend und praktisch erwiesen, zum großen Teil noch heute dem Chemischen Zentralblatt in seiner jetzigen Form sein Gepräge geben. Dem Chemischen Zentralblatt war schon ein Autoren- und Sachregister beigegeben, und zwar in der Bearbeitung, wie sie bis zum Jahre 1923 einschließlich beibehalten wurde. Der Umfang war im Jahre 1887 bereits auf 2 Bogen pro Wochenheft gestiegen.

Im Jahre 1897 übernahm die Deutsche Chemische Gesellschaft vom Verlag LEOPOLD VOSS in Leipzig die Herausgabe.

Das Chemische Zentralblatt hatte eine lebensnotwendige Bedeutung für den Chemiker der Wissenschaft und Industrie erlangt.

Nach dem Tode von Professor Dr. R. ARENDT ging die Redaktion 1902 in die Hände von Dr. A. HESSE über. HESSE baute einerseits den Patent-

referatenteil (1902 die Berichterstattung der Deutschen Patente, 1921 Aufnahme der Berichterstattung von ausländischen Patenten) andererseits den technischen Teil des Chemischen Zentralblattes durch Übernahme des Referatenteils der Zeitschrift für angewandte Chemie (im Jahre 1919) aus.

In den letzten Monaten seiner Redaktionstätigkeit wurde Professor Dr. A. HESSE, der 1924 einer schweren Krankheit erlag, von Professor Dr. L. SPIEGEL in der verantwortlichen Schriftleitung unterstützt. 1923 übernahm im Auftrage des Vorstandes der Deutschen Chemischen Gesellschaft Dr. M. PFLÜCKE und Dr. E. BEHRLE, von Mitte 1928 ab Dr. PFLÜCKE allein die verantwortliche Schriftleitung. Diese Jahre waren besonders einer Ausdehnung der Berichterstattung auf die Grenzgebiete und einem Ausbau des jährlich erscheinenden Sachregisters gewidmet, das durch ein Formelregister der organischen Verbindungen ergänzt wurde. Seit der Übernahme des Zentralblattes durch die Deutsche Chemische Gesellschaft ist ein Menschenalter verflossen. Welche Ausdehnung in dieser Zeit das Referatenwesen erfahren hat, ergibt sich aus der Gegenüberstellung folgender Zahlen: Der Jahrgang 1897 brachte 5700 Referate, darunter 846 Patentreferate auf 154 Bogen, der Jahrgang 1928 bei einem um 20% engeren Druck 36424 Referate, darunter 12631 Patentreferate, auf 370 Bogen.

Bei einem Rückblick kann die schwerste Zeit nicht übergangen werden, die das Referatenorgan zu überwinden hatte, die Zeit des Weltkrieges und der darauffolgenden Inflation. Scheinbar unberührt von den Stürmen dieser Ereignisse hat die Wochenschrift nicht ein einziges Mal das Erscheinen unterbrochen. Trotz der Not der Zeit hat das Chemische Zentralblatt dank der weitherzigen Hilfe seitens der in der Baeyer-Gesellschaft vereinigten Unternehmungen der chemischen Industrie seine Berichterstattung von Jahr zu Jahr weiter ausdehnen können.

Die Jahresregister wurden schon unter der Redaktion des Professor R. ARENDT in Generalregister zusammengefaßt. Der langjährige stellvertretende Redakteur Dr. I. BLOCH bearbeitete von 1902 ab, zuerst mit A. HESSE gemeinsam, dann allein, die Generalregister bis 1921. Das Generalregister VI (umfassend die Jahre 1922—1924), das in der Redaktion hergestellt wurde, wurde 1926 mit dem Literaturregister der Organischen Chemie von Professor R. STELZNER verschmolzen und dadurch die Registrierung der organischen Verbindungen durch Beigabe eines Formelregisters wesentlich verbessert. Die künftigen Generalsachregister werden eine weitere Durcharbeitung in der systematischen Anordnung erfahren und ein Generalformelregister enthalten. Sie werden den Zeitraum von fünf Jahren umfassen. Die Überarbeitung des organischen Teiles der Jahresregister für das Generalregister 1925—1929 hat Dr. BEHRLE übernommen.

In diesem Jahre wird die Patentberichterstattung auf die noch fehlenden Länder ausgedehnt sowie die Liste der ständig und erschöpfend referierten Zeitschriften wesentlich erweitert.

Das zunehmende Interesse des Lesers an der Entwicklung des Chemischen Zentralblattes gibt der Schriftleitung wertvolle Anregungen zum Ausbau und zur Vervollkommnung des ihr anvertrauten Referatenorgans.

Die Schriftleitung des Chemischen Zentralblattes.

M. PFLÜCKE.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

V. M. Goldschmidt, *Der Krystallbau und die Arten der chemischen Bindung.* Vf. legt im einzelnen dar, in welcher Weise Mengenverhältnis, Größenverhältnis u. Polarisationseigg. der Bausteine eines Krystalls dessen Struktur maßgebend beeinflussen. Als wichtige experimentelle Daten für Feststellungen über die Bindungskräfte zwischen den Krystallbausteinen sind anzusehen: 1. Geometr. Anordnung der Atome in den Krystallen; 2. Abstände zwischen Atomzentren in Krystallen; 3. Festigkeitseigg. u. 4. elektr. u. elektro-opt. Eigg. der Krystalle. Die Beitst. der Anordnung lassen 2 Typen unterscheiden, nämlich Koordinations- u. Molekülgitter, sowie Übergänge zwischen diesen. Erstere sind Gittergebäude ohne atomare Gruppenbldgg. (NaCl, CaF_2, Metalle u. Metallegierungen, Diamant-Zinkblende-Wurtzittyp); letztere treten z. B. beim festen CO_2 u. NH_3, Urotropin usw. auf. Übergangstypen sind Gitter mit Molekülionen, wie $(NH_4)_2SiF_6$, $CaCO_3$ usw., sowie Gitter mit Ketten-, Schichten- oder Wabenbausteinen (Schichten im CdJ_2, Graphit, Bornitrid) (Wabenanion JO_3 im KJO_3-Gitter). Es besteht keine eindeutige Zuordnung zwischen Gittertypus u. Bindungsart, obgleich gewisse Regelmäßigkeiten der Struktur für Ionengitter z. B. unverkennbar sind. Man kann aber sagen, daß der Typ des Molekülgitters dann auftritt, wenn die Bindungskräfte innerhalb des Moleküls von denjenigen außerhalb desselben wesentlich verschieden sind; dies spricht aber noch nicht für einen Unterschied im Wesen der Bindungskräfte. Vf. verweist auf bestimmte Beziehungen zwischen Atombau u. Gittertyp (Diamantgittertyp für Atome mit 4 Außenelektronen, Ni-Arsenidtyp für Atome mit inneren Elektronenniveaus geringerer Bindungsdichte). Die nähere Unters. der Atomabstände in verschiedenen Krystallen hat erwiesen, daß diese nicht stets als additive, für die Atome charakterist. Größen auftreten; diese Regel gilt nur für bestimmte Gruppen von Krystallstrukturen (kommensurable Gruppen). Solche Gruppen sind: die Ionengitter, die Metalle u. intermetall. Verbb. usw. Das Gemeinsame der einzelnen dieser Gruppen scheint zu sein, daß in ihnen die Krystallbausteine im gleichen Zustand vorliegen. Kleinere Abweichungen der Atomabstände scheinen auch innerhalb der kommensurablen Gruppen vorzuliegen u. mit dem Einfluß der Nachbarpartikeln zu deuten zu sein; dieser hängt sowohl von der Art, als auch der Zahl (Koordinationszahl) derselben zusammen. Letztere Beziehung wird zahlenmäßig dargestellt. Die Größe eines Gitterbausteins ist somit davon abhängig, unter welchen Einww. wir ihn betrachten. Im Zusammenhang mit den chem. Bindungskräften ist zu sagen, daß anscheinend besonders feste chem. Bindungen besonders geringen Partikelabständen entsprechen. Dabei deuten Anzeichen darauf hin, daß zwischen dem Extremfall elektrostat. Ionenbindung u. dem durch Elektronengemeinschaft gekennzeichneten Fall homöopolarer Bindung Übergangstypen existieren. Es kann auch Konkurrenz der Nachbarn um die Außenatome eines Molekülions auftreten (Kontrapolarisation), die unter Umständen zur Umlagerung des Krystallgebäudes führt. Diese Regeln können mit zur Deutung der Komplexbldg. in Krystallen auf Grund der gemessenen Atomabstände herangezogen werden; z. B. läßt sich folgern, daß die Gruppe $PtCl_6$ aus Ionen aufgebaut ist. Es wird eine tabellar. Zusammenstellung für die Partikelabstände isosterer Verbb. gegeben, d. h. Verbb. von gleichem Krystalltyp u. gleicher Gesamtzahl positiver u. negativer Ladungseinheiten, jedoch verschiedener Ladungsgruppierung. Aus Partikelanordnung u. Partikelabstand lassen sich Schlüsse auf die mechan. Festigkeit der Krystalle ziehen, sowie auf Härte, Schwerlöslichkeit u. Höhe des F. Es besteht ein Parallelismus zwischen Annäherung u. Ladung der Krystallbausteine u. der Größe dieser Eigg. Es werden verschiedene Beispiele hierfür gegeben; dabei scheint es keine Rolle zu spielen, ob die Bindungen elektrostat. oder homöopolarer Natur sind. Maßgebend für die Festigkeit der Krystallgitter sind ihre schwächsten Stellen. Molekülgitter besitzen gewöhnlich geringe Härte in Anbetracht der relativ schwachen Bindungskräfte zwischen den Einzelmolekülen, noch mehr gilt dies für Krystalle, die lediglich durch VAN DER WAALSsche Kräfte zusammengehalten werden, z. B. die krystallisierten Edelgase. Bei den Metallen scheint die Anziehung zwischen den Rümpfen der Metallatome u. dem umgebenden Elektronengas einen großen Beitrag zur Härte, ähnlich wie bei Ionengittern, zu liefern. Ähnliche Bindungsart wie die Alkalimetalle dürften Tl u. Ga aufweisen, bei Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu u. Au scheinen neben den VAN DER WAALSschen u. elektrostat. Bindungskräften noch solche magnet. Natur vorzuliegen. Auch die elektr. u. elektroopt. Eigg. geben Anhaltspunkte für die chem. Bindungskräfte in den Krystallen, so die Leitfähigkeits-, pyro-

u. piezoelektr. Erscheinungen; desgleichen die Refraktion u. Dispersion krystalliner Stoffe (ultrarote Eigenfrequenzen in Ionengittern, Best. der „Deformation" von Krystallbausteinen durch Refraktionsmessungen). (Ztschr. Elektrochem. 34. 453—63. Sept. 1928. Oslo.) Frankenburger.

H. Sponer, *Lichtabsorption und Bindungsart von Molekülen der Gase und Dämpfe.* Vf. zeigt an Hand einer eingehenden Diskussion der Zusammenhänge zwischen Bandenabsorption der Moll. von Gasen u. Dämpfen mit ihrer chem. Bindungsweise, daß die Art der durch Lichtabsorption bewirkten Dissoziationsprozesse (Kontinuum der Absorption) Unterscheidungsmerkmale für die chem. Bindung liefert. So dissoziieren H_2, O_2, sowie die Halogenmoleküle durch Lichtabsorption in ein n. u. in ein angeregtes Atom; sie sind als „Atommoleküle" zu bezeichnen, da in ihrem Grundzustand (ohne Elektronenanregung) Atome in ihnen gegeneinander schwingen. Ebenso haben sich Verbb., wie AgJ, AgBr u. AgCl, in Dampfform als Atommoleküle spektr. erwiesen, so daß man letztere in nichtpolare u. polare einteilen muß. Bei Moll., in denen im Grundzustand Ionen gegeneinander schwingen — Ionenmolekülen —, tritt außer der Dissoziation in ein n. u. in ein angeregtes Atom noch eine solche in 2 n. Atome ein, u. zwar bei der niedrigsten Dissoziationsstufe. Letzterer Prozeß hat sich als charakterist. für Ionenmoleküle erwiesen. Vf. stellt die mittels spektr. Methoden gefundenen Dissoziationsarbeiten für Cl_2, Br_2, J_2, O_2, O_2^+, H_2, H_2^+, N_2, N_2^+, CO, CO^+, NO, S_2, Se_2, Te_2, AgJ, HJ, KCl, KBr, $NaBr$, CsJ, KJ, NaJ, TlJ, sowie, soweit bekannt, die thermochem. errechneten Werte tabellar. zusammen. (Ztschr. Elektrochem. 34. 483 bis 488. Sept. 1928. Göttingen.) Frankenburger.

G. Scheibe, *Übergänge zwischen verschiedenen Bindungsarten auf Grund der Lichtabsorption im gelösten Zustand.* Vf. weist darauf hin, daß die im Absorptionsspektrum dampfförmiger Stoffe erkennbaren gequantelten Zustände im Absorptionsspektrum flüssiger bzw. gelöster Stoffe mehr oder minder verwischt sind; der Einfluß von Lösungsmm. auf die Extinktionskurven gelöster Stoffe besteht gewöhnlich in parallelen Verschiebungen dieser Kurven; die Größe dieser Verschiebungen ist für einen bestimmten Chromophor nahezu konstant, gleichgültig, in welches Molekül er eingebaut ist; dies wird durch Beispiele erläutert. Der Zusammenhang zwischen Verschiebung der spezif. Absorption eines Chromophors mit Änderung der chem. Bindungsverhältnisse im Mol. sind verschieden, je nachdem, ob bei komplizierten Moll. sich andere Teile derselben chem. verändern, als die den Chromophor enthaltenden, oder ob letzterer sich unmittelbar chem. betätigt; dazu kommt noch die Möglichkeit einer nachträglichen chem. Beeinflussung der Chromophorgruppe durch Umlagerungen infolge chem. Betätigung anderer Molekülteile (z. B. Keto-Enoltautomerie). Dazu kommen die Einflüsse des Lösungsm., die um so mehr zurücktreten, je elektrosymm. der Bau des absorbierenden Chromophors ist. Diese Veränderungen der Absorptionskurven können zur Lösung der Frage herangezogen werden, ob zwischen hetero- u. homöopolarer Bindung ein stetiger oder unstetiger Übergang besteht. Als besonders geeignet erscheint hierfür das Studium der Absorption von Salzen u. Estern des Jodwasserstoffs; die Absorptionskurven beider Gruppen zeigen typ. Unterschiede in ihrer Form, nicht nur in ihrer Lage. Das J^--Ion selbst zeigt in alkoh. Lsgg. seiner *Alkali-* u. *Erdalkali*salze selbst bis zu beträchtlichen Konzz. keine wesentlichen Abweichungen seiner n. Absorptionskurve; letztere ändert sich jedoch grundlegend in alkoh. Lsgg. von *Zn-*, *Cd-* u. *Hg-Jodid*, was auf starkes Vorherrschen der undissoziierten Moll. in diesen Lsgg. hindeutet. Es wird eine Deutung der verschiedenartigen Absorptionsspektren im Anschlusse an die Absorptionsmessungen von Franck an Dämpfen der Alkali- u. Ag-Halogenide gegeben, indem auf Grund zahlenmäßiger Übereinstimmung für die Schwingungszahl Differenzen zwischen den Maximis der Absorptionsbanden für AgJ-Dampf, sowie J^--Ion in W. auch für letzteres die von Franck gegebene Deutung des Absorptionsprozesses ($J^- \longrightarrow J +$ Elektron, $J^- \longrightarrow$ metastabiles $J +$ El.) gegeben wird. Ähnliches wird für die Absorptionsbanden von HgJ_2 u. CdJ_2 angenommen; die photochem. Zers. würde auch bei diesen zu stabilem u. metastabilem J-Atom führen. Diese Annahme läßt sich durch die analoge Feststellung zweier Maxima für Br^- ($CdBr_2$) bestätigen, die im theoret. Abstand liegen, wie er der Energiedifferenz stabiles Br-Atom $\longrightarrow$ metastabiles Br-Atom entspricht. Bezüglich der Bindungsarten lassen sich 2 Hypothesen aufstellen: 1. In den Jodiden, wie HgJ_2 usw., stellt sich ein je nach der Temp. u. Natur des Lösungsm. verschobenes Gleichgewicht zwischen Moll. der heteropolaren (NaJ-Typ) u. homöopolaren Bindungsart ein; jedem Typ kommt eines der beiden Absorptionsmaxima zu. 2. Es besteht nur eine Molekülart mit bestimmtem

Deformationszustand; relative Veränderungen der Bandenhöhen entsprechen dann verschiedenen Wahrscheinlichkeiten der Absorptionsvorgänge; letztere werden durch Änderungen des Deformationszustandes ebenfalls geändert. Endlich könnten noch alle kontinuierlichen Zwischenzustände zwischen hetero- u. homöopolar gebundenen Moll. vorhanden sein, wobei je nach der Lage dieser Zustände die photochem. Bldg. stabiler oder metastabiler Halogenatome beim Absorptionsakt möglich wäre. Vf. hält zurzeit die erstgegebene Deutung für die wahrscheinlichste. (Ztschr. Elektrochem. **34**. 497—502. Sept. 1928. Erlangen.) Frankenburger.

K. Fajans, *Deformation von Ionen und Molekeln auf Grund refraktometrischer Daten.* Eingehende Darst. über die Aufschlüsse, welche sinngemäße Betrachtung der refraktometr. Eigg. der chem. Verbb. über deren Bindungscharakter gibt. Bzgl. der Übergänge zwischen idealer Ionenbindung u. unpolarer Bindung läßt sich auf Grund der opt. Daten u. daraus abgeleiteten Deformationswerte sagen, daß in zahlreichen Reihen analog gebauter Verbb. ein sprunghaftes Umschlagen im Verh. vorliegt, welches anscheinend zur Klassifikation in 2 scharf abgegrenzte Bindungs- oder Bautypen zu berechtigen scheint. Bei Betrachtung des gesamten Verh. der betreffenden Stoffe erweist sich aber die Realität dieser Abgrenzung des Bindungstypus als zweifelhaft, indem sich in allen solchen Reihen zwischen den 2 Extremen der idealen Ionenbindung u. der ganz unpolaren Bindung mehr oder minder zahlreiche Übergänge feststellen lassen, die man ausgehend von der idealen Ionenbindung,, durch verschiedene Grade der Deformation des Anions durch das Kation erklären kann. Zu einer widerspruchsfreien Übersicht über sehr zahlreiche Gruppen von Verbb. gelangt man aber, wenn man ihr Verh. in Abhängigkeit von den Fundamentaleigg. der Ionen, nämlich ihrer Ladung, Größe, Struktur der Elektronenhülle u. Deformierbarkeit (Polarisierbarkeit) betrachtet. Das läßt sich insbesondere an Hand der Refraktion nachweisen, u. zwar für Stoffe, deren Bau zwischen dem der Alkalihalogenide, die der idealen Ionenbindung nahestehen, u. dem etwa von CCl_4 oder ClO_4^-, die von der unpolaren Bldg. nicht weit entfernt sind, variiert. Dies wird an zahlreichen Beispielen erläutert. In den allermeisten Fällen lassen sich beim Zusammenkommen von Ionen miteinander oder mit neutralen Moll. u. selbst von letzteren miteinander mehr oder minder große Abweichungen der Lorentz-Lorenzschen Funktion von der Additivität nachweisen, die im Falle der Wrkg. der Ionen mit Sicherheit, möglicherweise aber auch bei der Wechselwrkg. zwischen neutralen Moll. allein als Äußerungen einer Beeinflussung der Elektronenhüllen der Bestandteile des Systems durch die elektr. Felder der Nachbarteilchen gedeutet werden können. (Ztschr. Elektrochem. **34**. 502—18. Sept. 1928. München.) Frankenburger.

G. v. Hevesy, *Die elektrische Leitfähigkeit als Kriterium der Bindungsart.* Vf. weist darauf hin, daß ein kinet. Weg zur Feststellung eines Übergangs zwischen den Bindungsarten in Krystallen durch Unters. der Leichtigkeit des Platzwechsels der Gitterbausteine in diesen sowie der Leichtigkeit, mit der Atome aus dem Molekülverband heraustreten, gegeben ist. Extreme Typen wie gut heteropolare Verbb., Metalle sowie ideale metall. Mischkrystalle u. Mol.-Verbb. zeichnen sich in krystallisiertem Zustand durch äußerst geringen Platzwechsel der Gitterbausteine aus; hingegen finden sich in den Übergangsgebieten zwischen diesen Typen sehr bedeutende Platzwechselgeschwindigkeiten ausgebildet. In gut heteropolaren Silberverbb. einerseits, im metall. Ag andererseits ist die Platzwechselgeschwindigkeit sehr gering, erreicht aber außerordentlich hohe Werte (über 1 qcm/Tag) im α-AgJ, α-Ag_2S usw., d. h. kurz bevor die Ionengitter in Strukturen hexagonal dichtester Kugelpackung übergehen. Dieses Gebiet großer Gitterauflockerung u. großer Platzwechselgeschwindigkeit des Ag^+ fällt zusammen mit dem Gebiet polymorpher Umwandlungen, da beide durch ein besonders günstiges Verhältnis der Ionengröße u. eine große Polarisierbarkeit des Anions hervorgerufen werden. Die Entartungskurve des Silberions, die die Platzwechselkonstante des Ag als Funktion seines Bindungspartners darstellt, zeigt einen steilen aufsteigenden u. einen steilen absteigenden Ast. Der Abfall wird noch steiler, wenn die leichtere Abspaltbarkeit der in den krystallisierten Substanzen vorhandenen Lockerionen berücksichtigt wird. Im geschmolzenen Zustand äußert sich das Nachlassen der Heteropolarität nicht unmittelbar; erst der absteigende Ast der Entartungskurve zeigt dasselbe Verh. wie im krystallisierten Zustand. Es heben sich die 2 extremen Gruppen der starken Elektrolyte einerseits, die der isolierenden Schmelzen andererseits hervor, zwischen denen eine Reihe von Übergängen vermittelt. (Ztschr. Elektrochem. **34**. 463—72. Sept. 1928. Freiburg i. Br.) Frankenburger.

Manfred Dunkel, *Zur Berechnung der zwischenmolekularen Kräfte organischer Verbindungen.* Es wird untersucht, ob die assoziativen Kräfte, die die Moll. untereinander betätigen, ebenso additiv sind wie die anderen physikal. Eigg. Nur die aus Dampfdrucken zu ermittelnden Verdampfungswärmen erlauben bisher einen umfassenden Vergleich. Die Beziehung $RT \ln p = -\lambda_1 + TB$ wird benutzt; λ_1 ist das Potential, unter dem ein Mol. in der Fl. zwischen 0 u. 100° zu stehen scheint. Der in cal ausgedrückte Wert wird als MK „Molkohäsion" bezeichnet. Die Beziehung zu dem Inkrement der freien Gruppen MK_f wird abgeleitet. Im Innern des Mol. befindliche Gruppen haben ein kleineres Inkrement als weiter außen befindliche. Man muß stets auf die niedrigsten unabhängigen polaren Bausteine zurückgehen. — Das Inkrement für die aliphat. CH_2-Gruppe errechnet sich aus KW-stoffen u. einwertigen Alkoholen zu 980—990 cal; Ersatz von CH_2 durch CH_2OH erhöht λ_1 um 6500 cal; $MK_{OH} = 7250$ cal, $MK_{COOH} = 8970$. Ebenso wie die Werte von λ_1 sind die von B additiv. Die Kpp. in den homologen Reihen lassen sich für jeden Druck berechnen, bei dem der Dampf noch ungefähr ideal ist. Man kann die Molkohäsion, soweit vergleichbares Material vorliegt, approximativ aus den Inkrementen aufbauen. Je mehr Cl-Atome am Zentralatom sitzen, desto kleiner wird die Zunahme der MK pro Cl-Atom (Überschneidung der Wirkungssphären von 1,6—1,8 Å). Weitere Ausführungen vgl. Original. Die Daten sind vorläufig. Isomere Verbb. gleicher Molekülgröße mit ähnlichen Gruppen an der Molekülloberfläche unterscheiden sich in ihren Kohäsionskräften nicht grundlegend. Es wird diskutiert, wie mit steigender Molekülgröße die Zerfallswahrscheinlichkeit steigt. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. **138**. 42—54. Okt. 1928. Ludwigshafen, Hauptlabor. I.-G.) W. A. Roth.

Emil Baur, *Über einseitige und nichteinseitige Gleichgewichtseinstellung in der Literatur.* Im Anschluß an die Unters. von Dienger (C. **1928**. II. 1758) werden weitere Beispiele aus der Literatur über „einseitige" Gleichgewichte besprochen, d. h. solche Systeme, bei denen die Einstellungsgeschwindigkeit des Gleichgewichts von beiden Seiten verschieden ist. Besonders ausführlich besprochen wird die von Küster (Ztschr. physikal. Chem. **18** [1895]. 161) untersuchte gegenseitige Umwandlung der Schmelzen von Hexachlor-α-keto-β-cyclopenten in Hexachlor-α-keto-γ-cyclopenten u. gezeigt, daß die v/Δ-Kurven ($\Delta = KC_\gamma - C_\beta$) beim Gleichgewicht einen Knick haben. Ähnliches gilt für die Isomerisation der Tolandibromide nach Wislicenus u. die Phloroglucincarbonsäure nach Piazza. Um zu zeigen, daß wirklich die v/Δ-Kurven geeignet sind, um „einseitige" Gleichgewichtseinstellungen zu erkennen, werden einige Beispiele in Figg. gezeigt, bei denen die Guldbergsche Beziehung bewahrheitet ist; bei diesen verläuft die Kurve ohne Knick. — Zum Schluß wird der Unterschied erläutert zwischen der von der Schule Duhem verfochtenen u. von Bodenstein widerlegten Lehre vom falschen Gleichgewicht u. der Behauptung, daß die Geschwindigkeiten bei gleicher geringer Entfernung rechts u. links vom Gleichgewicht verschieden sein können. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. **137**. 63—71. Okt. 1928. Zürich, Techn. Hochsch.) Klemm.

H. Braune, R. Basch und **W. Wentzel**, *Über die innere Reibung einiger Gase und Dämpfe.* I. *Luft und Brom.* Die von den Vff. beschriebene Anordnung gestattet, Messungen der inneren Reibung von Gasen u. Dämpfen über ein großes Temp.-Intervall — gemessen wurde von Zimmertemp. bis 600° — auszuführen. Sie arbeitet nach der Methode der schwingenden Scheiben, die von den experimentellen Nachteilen der Transpirationsmethode frei ist. Eine Quarzscheibe ist an einem dünnen Quarzfaden zwischen 2 feststehenden Scheiben so aufgehängt, daß sie Torsionsschwingungen ausführen kann; das Ganze ist in einen Quarzmantel mit Gaszuleitungsrohren u. Beobachtungsfenster eingeschmolzen. Näheres über Abmessungen u. Herst. im Original. Die Messung beruht auf der Best. des log. Dekrements der Torsionsschwingungen, die die in Schwingungen versetzte Scheibe bei Ggw. eines Gases ausführt. Ausführung u. Berechnung der Verss. werden ausführlich beschrieben; der Temp.-Koeffizient des — als Korrekturgröße auftretenden — Eigendekrements war bis 660° gering; über 660° stieg das Eigendekrement steil an. Die Schwingungsdauer nahm eigenartigerweise von Zimmertemp. bis 660° um 3% ab. Die ausgeführten Beststs. sind Relativmessungen; als Bezugswert wurde der Reibungskoeffizient der Luft bei $17° = 1794 \cdot 10^{-7}$ (vgl. Millikan, Ann. Physik **41** [1913]. 759) verwendet. — Für *Luft* erwies sich die theoret. geforderte Druckunabhängigkeit von 744 bis herab zu 6—7 mm erfüllt. Die Temp.-Abhängigkeit folgt von 290—750° abs. der Sutherlandschen Formel $\eta = K \cdot T^{3/2}/(T + C)$ mit $C = 123{,}6$, oberhalb dieser Temp.

scheinen, wie auch schon Williams (C. **1926**. I. 1919) beobachtete, kleine systemat. Abweichungen aufzutreten; die Ergebnisse werden am besten dargestellt durch folgende Formeln: für $T = 290$ bis 750 $\eta = 150{,}26 \cdot 10^{-7} \cdot T^{3/2}/(T + 123{,}6)$; für $T > 650^0$ abs. $\eta = 164{,}4 \cdot 10^{-7} \cdot T^{3/2}/(T + 200)$. Die Werte fügen sich denen anderer Beobachter gut ein; nur bei Williams finden sich Abweichungen; im Gegensatz zu Rankine (vgl. vorvorst. Ref.), der an mangelnden Temp.-Ausgleich bei höheren Tempp. glaubt, berechnen Vff. die Werte von Williams unter der Annahme neu, daß die Messung bei Zimmertemp. falsch ist; es ergibt sich dann für die übrigen Tempp. gute Übereinstimmung mit vorliegenden Werten. — Für *Bromdampf* ergab sich — z. T. nach Kontrollmessungen von **R. Linke** — $\eta = 236{,}6 \cdot 10^{-7} \cdot T^{3/2}/(T + 532{,}8)$. Diese Gleichung gilt jedoch nur oberhalb $T = 460^0$; unterhalb dieser Temp. besteht eine systemat. Abweichung, die in völliger Übereinstimmung mit Beobachtungen von Rankine (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. **88** [1913]. 575) ist. Der Effekt wird diskutiert; er scheint nur bei mehratomigen Moll. aufzutreten. — Der Durchmesser des kugelförmig gedachten Br_2-Mol. ergibt sich zu $3{,}23 \cdot 10^{-8}$ cm. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. **137**. 176—92. Okt. 1928.) Klemm.

H. Braune, R. Basch und **W. Wentzel**, *Über die innere Reibung einiger Gase und Dämpfe.* II. *Quecksilber, Cadmium und Zink.* (I. vgl. vorst. Ref.) Nach der vorstehend beschriebenen Methode werden die inneren Reibungen von Hg (492 bis 883° abs.) Cd, (789—902° abs.) u. Zn (876—950° abs.) untersucht; die Konstst. der Sutherlandschen Gleichung sind für Hg: $K = 612{,}3 \cdot 10^{-7}$; $C = 942$; Cd: $K = 485{,}6 \cdot 10^{-7}$; $C = 1053$; Zn: $K = 410{,}0 \cdot 10^{-7}$; $C = 876$. Aus diesen Werten wird die Wärmeleitfähigkeit sowie die Atomdurchmesser σ berechnet; letztere ergeben sich für die genannten Elemente zu 2,33 bzw. 2,46 bzw. $2{,}53 \cdot 10^{-8}$. Diese Werte sind durchweg — auch für Ar gilt dies — 20% kleiner als die röntgenograph. im Gitter gefundenen. Dieses Ergebnis wird diskutiert, insbesondere wird auf die Ergebnisse von M. Goldschmidt (C. **1928**. I. 2773) über die Abhängigkeit des Atomradius von der Koordinationszahl (bei einem Gaszusammenstoß 1) hingewiesen. — Die Ergebnisse werden vom Standpunkt der Debyeschen Theorie der Molekularkräfte erörtert; die „mittleren elektr. Trägheitsmomente" Θ werden berechnet; Θ/σ^3 erweist sich als nahezu konstant für die 3 untersuchten Metalle u. die Edelgase (außer He); die von Keyes (C. **1928**. I. 1274) vermutete lineare Beziehung zwischen C u. P (P = Mol.-Refr.) besteht nicht; ebensowenig gilt $T_{krit.} = 1{,}08 \cdot C$. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. **137**. 447—57. Okt. 1928. Hannover, Techn. Hochsch.) Klemm.

W. G. Burgers und **J. C. M. Basart**, *Rekrystallisation von Aluminium-Einkrystallen.* I. *Über die Orientierung der Krystalle, welche sich durch Bearbeitungsrekrystallisation nach schwacher Deformation bilden.* Es wurden Verss. ausgeführt über die Orientierung der Krystalle, die sich durch die Bearbeitungsrekrystallisation nach schwacher Deformation (10—15%) aus einem Al-Krystall bilden. Es ergab sich, daß diese Körner im Durchschnitt die Lage des Mutterkrystalls bevorzugen. Allerdings übt auch die Deformationsrichtung anscheinend einen Einfluß aus. (Ztschr. Physik **51**. 545—56. 27/10. 1928. Eindhoven [Holland].) Lüder.

A. E. van Arkel und **M. G. van Bruggen**, *Rekrystallisationserscheinungen bei Aluminium.* II. (I. vgl. C. **1927**. II. 1001.) Im Anschluß an die Unterss. der Rekrystallisationserscheinungen an techn. Al (l. c.) haben Vff. Rekrystallisationsverss. hauptsächlich mit reinem Al durchgeführt. Die bei starker Deformation durch die inneren Spannungen verursachte Rekrystallisation ergibt so kleine Krystalle, daß noch eine zweite Rekrystallisation eintreten kann, die dann nicht nur vom Bearbeitungszustand, sondern auch von dem Ausgangszustand des Materials abhängig ist. Die Rekrystallisationserscheinungen an reinem Al gegenüber solchen an techn. Al sind nur dem Grade nach verschieden. (Ztschr. Physik **51**. 520—33. 27/10. 1928. Eindhoven [Holland].) Lüder.

A. E. van Arkel und **J. J. A. Ploos van Amstel**, *Rekrystallisationserscheinungen beim Zinn.* An Sn wurden umfangreiche Verss. über seine Bearbeitungsrekrystallisation durchgeführt, woraus sich ergab, daß das Rekrystallisationsschema dem des Al (vgl. C. **1927**. II. 1001) qualitativ gleich ist. Allerdings verläuft die Rekrystallisation des Sn teilweise schon bei Zimmertemp. Der Arbeit sind eine Reihe von Tabellen u. Bildern beigefügt. (Ztschr. Physik **51**. 534—44. 27/10. 1928. Eindhoven [Holl.].) Lü.

Margaret Hutchins and others, Guide to the use of libraries, a manual for college and university students; abridged ed. New York: H. W. Wilson 1928. (78 S.) 12°. pap. 50 c.

W. A. Whitton, A first book of chemistry. 2nd ed. London: Macmillan 1928. (190 S.) 8°. (First books of science.) 2 s. 6 d.

A_1. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

C. D. Niven, *Die Krystallstruktur des Calciums.* Vf. beschreibt einen eisernen, mit einem Fenster versehenen Ofen, in dem Ca-Krystalle durch Dest. hergestellt wurden. Ca krystallisiert in Rhombendodekaedern. Die krystallograph. Daten (Tabelle) wurden von PARSONS goniometr. bestimmt. (Philos. Magazine [7] **6**. 665—66. Okt. 1928. Toronto, Univ.) KYROPOULOS.

Joseph Nagy, *Untersuchungen über die Atomebenenabstände der Gipskrystalle.* Mit einem SEEMANN-Spektrographen nach der Schneidemethode ausgeführte Messungen (Genauigkeit 0,1‰) ergeben, daß die Atomebenenabstände der Gipskrystalle nicht gleich groß sind. Größte Differenz 2,5‰. (Ztschr. Physik **51**. 410—12. Okt. 1928. Budapest.) LESZYNSKI.

William Houlder Zachariasen, *Untersuchungen über die Krystallstruktur von Sesquioxyden und Verbindungen ABO_3.* Vgl. hierzu C. **1926**. II. 2385; **1927**. II. 11; **1928**. II. 318; vgl. auch GOLDSCHMIDT, BARTH u. LUNDE. C. **1925**, II. 1127.) Nach einer kurzen Einleitung über die angewandten röntgenograph. Untersuchungsverff. kommt Vf. zuerst auf die Krystalle vom *Korundtypus* zu sprechen. Die Korundstruktur ist bei den folgenden Verbb. vertreten: Al_2O_3, Ti_2O_3, V_2O_3, Cr_2O_3, Fe_2O_3, Ga_2O_3 u. Rh_2O_3. Sie krystallisieren alle in der ditrigonal-skalenoedr. Klasse, Raumgruppe D^6_{3d} mit 2 Moll. in der rhomboedr. Zelle. Folgende Parameterwerte wurden gefunden: Al_2O_3: $r = 5{,}13 \pm 0{,}02$ Å, $\alpha = 55^0\,16' \pm 5'$, $c/a = 1{,}366$, $d = 3{,}96$; Ti_2O_3: $r = 5{,}42 \pm 0{,}01$ Å, $\alpha = 56^0\,50' \pm 5'$, $c/a = 1{,}317$, $d = 4{,}58$; V_2O_3: $r = 5{,}45 \pm 0{,}03$ Å, $\alpha = 53^0\,49' \pm 8'$, $c/a = 1{,}413$, $d = 5{,}04$; Cr_2O_3: $r = 5{,}35 \pm 0{,}03$ Å, $\alpha = 55^0\,0' \pm 8'$, $c/a = 1{,}374$, $d = 5{,}25$; Fe_2O_3: $r = 5{,}42 \pm 0{,}02$ Å, $\alpha = 55^0\,14' \pm 5'$, $c/a = 1{,}367$, $d = 5{,}25$; Ga_2O_3: $r = 5{,}31 \pm 0{,}02$ Å, $\alpha = 55^0\,50' \pm 5'$, $c/a = 1{,}347$, $d = 6{,}44$; Rh_2O_3: $r = 5{,}45 \pm 0{,}03$ Å, $\alpha = 55^0\,43' \pm 8'$, $c/a = 1{,}351$, $d = 8{,}20$. Die Punktlagen sind: Metall in $(\bar{u}\,\bar{u}\,\bar{u})$ $(\frac{1}{2}+u, \frac{1}{2}+u, \frac{1}{2}+u)$ $(u\,u\,u)$ $(\frac{1}{2}-u, \frac{1}{2}-u, \frac{1}{2}-u)$ u. O in $(v\,\bar{v}\,0)$ $(\bar{v}\,0\,v)$ $(0\,v\,\bar{v})$ $(\frac{1}{2}-v, v+\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ $(v+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}-v)$ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-v, v+\frac{1}{2})$. Vf. bestimmte u zu $0{,}100 \pm 0{,}008$ für Rh_2O_3, $0{,}100 \pm 0{,}006$ für Ga_2O_3, $0{,}10 \pm 0{,}01$ für Cr_2O_3, $0{,}10 \pm 0{,}01$ für V_2O_3 u. $0{,}10 \pm 0{,}01$ für Ti_2O_3. Der Parameterwert v für die Sauerstoffatome 0,30 wird als Mittelwert für alle Oxyde angenommen. Eine Abweichung von diesem Wert läßt sich wegen des im Verhältnis zu dem Metall kleinen Streuvermögens des Sauerstoffs nicht feststellen. Vf. teilt deshalb den Wert $v = 0{,}30$ auch mit großem Vorbehalt mit. Die mittleren Abstände Metall-Sauerstoff betragen für Al_2O_3 1,92 Å, Ti_2O_3 2,04 Å, V_2O_3 2,00 Å, Cr_2O_3 1,99 Å, Fe_2O_3 2,02 Å, Ga_2O_3 1,99 Å, Rh_2O_3 2,03 Å; der Minimalabstand O—O beträgt für Al_2O_3 2,495 Å, Ti_2O_3 2,68 Å, V_2O_3 2,56 Å, Cr_2O_3 2,57 Å, Fe_2O_3 2,545 Å, Ga_2O_3 2,59 Å u. Rh_2O_3 2,66 Å. — In dem folgenden Abschnitt bespricht Vf. die Struktur der *C*-Krystallart der Sesquioxyde. In dieser Krystallart krystallisieren: Sc_2O_3, Mn_2O_3, Y_2O_3, In_2O_3, Sm_2O_3, Eu_2O_3, Gd_2O_3, Tb_2O_3, Dy_2O_3, Ho_2O_3, Er_2O_3, Tm_2O_3, Yb_2O_3, Cp_2O_3, Tl_2O_3 u. das seltene Mineral *Bixbyit*. Die Krystallart ist regulär, u. zwar kub. körperzentriert. Die Gitterkonstanten wurden bestimmt zu: $9{,}79 \pm 0{,}03$ Å für Sc_2O_3, $9{,}41 \pm 0{,}01$ Å Mn_2O_3, $10{,}60 \pm 0{,}02$ Å Y_2O_3, $10{,}12 \pm 0{,}03$ Å In_2O_3, $10{,}85 \pm 0{,}02$ Å Sm_2O_3, $10{,}84 \pm 0{,}02$ Å Eu_2O_3, $10{,}79 \pm 0{,}02$ Å Gd_2O_3, $10{,}70 \pm 0{,}02$ Å Tb_2O_3, $10{,}63 \pm 0{,}02$ Å Dy_2O_3, $10{,}58 \pm 0{,}02$ Å Ho_2O_3, $10{,}54 \pm 0{,}02$ Å Er_2O_3, $10{,}52 \pm 0{,}02$ Å Tm_2O_3, $10{,}39 \pm 0{,}02$ Å Yb_2O_3, $10{,}37 \pm 0{,}02$ Å Cp_2O_3, $10{,}57 \pm 0{,}03$ Å Tl_2O_3. Die röntgenograph. gefundenen D.D. sind in derselben Reihenfolge: 3,89, 5,00, 5,00, 7,07, 7,21, 7,30, 7,62, 7,81, 8,20, 8,36, 8,65, 8,77, 9,28, 9,42 u. 10,11. Im Elementarbereich sind 16 Moll. R_2O_3 enthalten. Laueaufnahmen von $Tl_2O_3 \perp (100)$ zeigten hemiedr. Symmetrie, so daß an Krystallklassen nur T_h u. T in Frage kommen. Körperzentriertes Translationsgitter liegt nur den Raumgruppen T_h^7, T_h^5, T^5 u. T^3 zugrunde. In keiner dieser Raumgruppen ist eine 32-zählige Position vorhanden, die Metallatome sind deshalb nicht alle strukturell gleich. — Aus den Intensitätsverhältnissen der Aufnahmen von Tl_2O_3 wurden zunächst die Positionen der Metallatome bestimmt. Tl_2O_3 eignet sich hierzu besonders gut wegen des im Verhältnis zum Tl zu vernachlässigenden Streuvermögens des Sauerstoffs. Sämtliche möglichen Punktlagen der oben angegebenen Raumgruppen werden diskutiert. Nach langwierigen Rechnungen kommt Vf. zu der Raumgruppe T^5 mit den Koordinaten:

8 Tl in $(t\,t\,t)$ $(\frac{1}{2}-t, t, \bar{t})$ $(t+\frac{1}{2}, t+\frac{1}{2}, t+\frac{1}{2})$ $(\bar{t}, t+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-t)$
$(t\,\bar{t}, \frac{1}{2}-t)$ $(\bar{t}, \frac{1}{2}-t, t)$ $(t+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-t, \bar{t})$ $(\frac{1}{2}-t, \bar{t}, t+\frac{1}{2})$; mit $t = \frac{1}{4}$.

24 Tl in zweimal $(u, 0, \frac{1}{4})$ $(\bar{u}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$ $(u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4})$ $(\frac{1}{2} - u, 0, \frac{3}{4})$
$(\frac{1}{2}, u, 0)$ $(\frac{1}{2}\ \bar{u}\ \frac{1}{2})$ $(\frac{3}{4}, u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ $(\frac{3}{4}, \frac{1}{2} - u, 0)$
$(0, \frac{1}{2}, u)$ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{u})$ $(\frac{1}{2}, \frac{3}{4}, u + \frac{1}{2})$ $(0, \frac{3}{4}, \frac{1}{2} - u)$
mit $u_1 = 0{,}021 \pm 0{,}007$ u. $u_2 = 0{,}542 \pm 0{,}014$.

Aus den Reflexionsintensitäten von Sc_2O_3, wo die O-Atome einen erheblichen Einfluß besitzen, wurden dann die Positionen der O-Atome berechnet. Sie liegen zweimal zu je 24 Atomen in der allgemeinsten Lage mit drei Freiheitsgraden mit den Parametern für Sc_2O_3: $x_1 = 0{,}125$, $y_1 = 0{,}135$, $z_1 = 0{,}395$, $x_2 = 0{,}100$, $y_2 = 0{,}358$, $z_2 = 0{,}373$. Im Gitter ist jedes Metallatom von 6 Sauerstoffatomen umgeben, u. zwar in fast demselben Abstand, jedes O-Atom demnach von 4 Metallatomen. Die O-Atome befinden sich angenähert oder genau in 6 der 8 Ecken eines Würfels; die Metallatome sind teils angenähert, teils genau in der Mitte dieser Würfel. Bixbyit, für den bisher die Formel $FeMnO_3$ angegeben wurde, hat eine Elementarkörperkante von 9,35 ± 0,02 Å mit 16 Moll. $FeMnO_3$ in der Basiszelle. In keiner der möglichen Raumgruppen lassen sich die Atome unter Annahme der Formel $FeMnO_3$ unterbringen. Diese Schwierigkeit läßt sich beseitigen, wenn man für Bixbyit die Formel $(Fe, Mn)_2O_3$ annimmt, was durch die Ähnlichkeit der Diagramme von Mn_2O_3 u. Bixbyit eine starke Stütze findet. — *Lithiumnitrat* ist nach der Röntgenaufnahme isomorph mit $NaNO_3$. Die Gitterdimensionen sind: $r = 5{,}74 \pm 0{,}02$ Å u. $\alpha = 48^0\ 3' \pm 10'$. Punktlagen: Li $(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4})$ $(\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4})$, N (0 0 0) $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$, O $(u\ \bar{u}\ 0)$ $(\bar{u}\ 0\ u)$ $(0\ u\ \bar{u})$ $(\frac{1}{2} - u, u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ $(u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u)$ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u, u + \frac{1}{2})$. Der Parameter u führt unter der Annahme eines ideal unvollkommenen Krystalles, also $J \sim |F|^2$ zu $u = 0{,}272 \pm 0{,}008$, unter der Annahme eines ideal vollkommenen Krystalles, $J = |F|$ zu $u = 0{,}264 \pm 0{,}006$. Vergleich der gefundenen u. berechneten Intensitäten führt dazu, anzunehmen, daß $LiNO_3$ ein ideal vollkommener Krystall ist; u also $= 0{,}264 \pm 0{,}006$. *Cadmiumcarbonat* erwies sich als isomorph mit Kalkspat. Elementarkörperdimensionen $r = 6{,}112 \pm 0{,}006$ Å, $\alpha = 47^0\ 24' \pm 5'$ mit einem Parameter $u = 0{,}25$ errechnet sich der Abstand C—O = 1,23 Å u. Cd—O = 2,31 Å, während die entsprechenden Abstände im Kalkspat 1,21 bzw. 2,39 Å sind. Die rhomb. *Carbonate* von *Blei*, *Barium* u. *Strontium* sind zweifellos isomorph mit Aragonit, dessen Struktur bekannt ist. Für *Bleicarbonat* (benutzt wurden *Cerussit*krystalle aus Tzumeb, Südwestafrika) ergaben sich die folgenden Elementarkörperdimensionen: $a = 5{,}14$, $b = 8{,}45$, $c = 6{,}10$ Å, $a:b:c = 0{,}609:1:0{,}723$. Die Auslöschungen führten auf dieselbe Raumgruppe wie Aragonit, nämlich V_h^{16} mit 4 Moll. in der Basiszelle. Die 4 Pb-Atome erhalten die Positionen $(0\ v\ 0)$ $(\frac{1}{2}\ v\ \frac{1}{4})$ $(0, \frac{1}{2} - v, \frac{1}{4})$ $(\frac{1}{2}, v + \frac{1}{2}, 0)$ mit $v = 0{,}422 \pm 0{,}010$. Die Punktlagen der C u. O der CO_3-Gruppe sind: 4 C in $(0\ u\ v)$ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u, \frac{1}{2} - v)$ $(0, u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - v)$ $(\frac{1}{2}, u, v + \frac{1}{2})$ mit $u = 0{,}15$ u. $v = 0{,}75$; 4O in denselben Lagen mit $u = 0{,}15$, $v = 0{,}90$; 8 O in der allgemeinsten Lage mit den Parametern $x = 0{,}21$, $y = 0{,}15$, $z = 0{,}68$. Diesen Koordinaten entsprechen die Abstände:

Pb—O = 2,64, 2,73, 2,55, 2,58, 2,74 Å
O—O = 2,15, 2,16 Å (in der CO_3-Gruppe)
C—O = 1,23, 1,27 Å.

Für *Bariumcarbonat* wurden folgende Dimensionen gefunden: $a = 5{,}29$, $b = 8{,}88$, $c = 6{,}41$ Å. Fehlergrenze ± 0,05 Å. Der Parameter für die Metallatome ist $v = 0{,}417 \pm 0{,}100$. Für *Strontiumcarbonat* sind die entsprechenden Werte: $a = 5{,}13$, $b = 8{,}42$, $c = 6{,}10$ Å. Der Parameter für Sr beträgt $v = 0{,}403 \pm 0{,}006$. *Silbernitrat* krystallisiert rhomb.-bisphenoid. mit einem Achsenverhältnis $a:b:c = 0{,}9430:1:1{,}3697$. Die Elementarkörperdimensionen betragen $a = 6{,}97$, $b = 7{,}34$, $c = 10{,}14$ Å mit 8 Moll. $AgNO_3$ in der Basis. An Raumgruppen kommen V^1, V^2, V^3 u. V^4 in Frage; eine Entscheidung konnte bei dem vorliegenden Material nicht getroffen werden. Laueaufnahmen von *Rubidiumnitrat* führten auf die Symmetrieklassen ditrigonal-skalenoedr. D_{3d}, trigonal-trapezoedr. D_3 oder ditrigonal-pyramidal C_{3v}. Die beobachtbare Zweiachsigkeit, die rhomb. Symmetrie verlangen würde, beruht demnach auf einer opt. Anomalie. Aus Drehkrystall- u. Pulveraufnahmen, sowie aus dem Lauediagramm $\perp$ (0001) kommt man zu den Dimensionen $r = 4{,}36$ Å, $\alpha = 90^0$; die Laueaufnahme $\perp$ (11$\bar{2}$0) führt jedoch zu einer größeren Zelle mit $r = 7{,}37$ Å u. $\alpha = 109^0\ 28'$ u. 4 Moll. im Elementarrhomboeder. Die möglichen Raumgruppen werden diskutiert; es bleibt schließlich übrig die Raumgruppe C_{3v}^5 mit den Koordinaten für Rubidium (0 0 0) u. $(u\ u\ v)$ $(v\ u\ u)$ $(u\ v\ u)$ mit $u \sim \frac{1}{4}$ u. $v \sim 0$. Für die N-Atome werden die folgenden Koordinaten angegeben: $(t\ t\ t)$ u. $(u\ u\ v)$ $(u\ v\ u)$ $(v\ u\ u)$ mit $t \sim \frac{1}{4}$, $u \sim 0$ u. $v \sim \frac{1}{4}$. Entsprechend den Ergebnissen von den Strukturunterss. anderer Nitrate, nimmt Vf.

an, daß je 3 Sauerstoffatome ein gleichseitiges Dreieck um jedes N-Atom bilden. Die äußerst kleine Doppelbrechung des $RbNO_3$ besagt, daß die Ebenen der NO_3-Gruppen nicht alle senkrecht zu [111] orientiert sind. *Kaliumchlorat* $KClO_3$ krystallisiert monoklin prismat. mit dem Achsenverhältnis $a:b:c = 0{,}8331:1:1{,}2673$, $\beta = 109^0\,42'$. Die Krystalle sind ausgesprochen pseudotrigonal u. zeigen eine enge Verwandtschaft zu Kalkspat. Aus Drehkrystallaufnahmen ergibt sich $a = 4{,}64$, $b = 5{,}58$ Å. c errechnet sich dann zu 7,07 Å. Eine Laueaufnahme $\perp$ (001) bestätigt den errechneten Wert von c; im Elementarkörper sind 2 Moll. $KClO_3$ enthalten. Die beobachteten Auslöschungen führen zu der Raumgruppe $C_{2h}{}^2$. Die Positionen der einzelnen Atome sind: K $(u_1\,v_1\,0)$ $(\bar{u}_1\,\bar{v}_1\,\frac{1}{2})$, Cl $(u_2\,v_2\,0)$ $(\bar{u}_2\,\bar{v}_2\,\frac{1}{2})$, O $(u_3\,v_3\,0)$ $(\bar{u}_3\,\bar{v}_3\,\frac{1}{2})$, O $(x\,y\,z)$ $(\bar{x},\bar{y},z+\frac{1}{2})$ $(x\,y\,\bar{z})$ $(\bar{x},\bar{y},\frac{1}{2}-z)$. Wählt man $u_1 = u_2 = v_1 = \frac{1}{4}$ u. $v_2 = \frac{3}{4}$ u. verlegt den Origo, so erhält man K (0 0 0) $(\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2})$, Cl (0 0 $\frac{1}{2}$) $(\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0)$, was genau den Proportionen von Ca u. C im Kalkspatgitter entspricht. Die Größe der Doppelbrechung sagt aus, daß die ClO_3-Gruppen ähnlich gebaut sind wie die CO_3-Gruppen. Werte für u_3, v_3, x, y, z werden nicht angegeben, da sie sich mittels der Reflexionsintensitäten nicht zweifelsfrei nachprüfen lassen. *Kaliumbromat* krystallisiert ditrigonal-pyramidal, was durch Laueaufnahmen bestätigt wurde. Drehkrystallaufnahmen ergaben $r = 4{,}403 \pm 0{,}005$ Å, $\alpha = 86^0\,0' \pm 5'$; im Elementarrhomboeder ist 1 Mol. $KBrO_3$ enthalten. Raumgruppe $C_{3v}{}^5$. Wählt man als Nullpunkt des Koordinatensystems die Lage eines K-Atoms, so ergeben sich folgende Positionen K (0 0 0), Br $(t\,t\,t)$, O $(u\,u\,v)$ $(u\,v\,u)$ $(v\,u\,u)$. Die Parameter wurden bestimmt zu $t = 0{,}500 \pm 0{,}015$, $u = 0{,}58 \pm 0{,}03$, $v = 0{,}125 \pm 0{,}03$. Die gefundenen Parameterwerte geben die folgenden Atomabstände: K—O = 2,67, 3,11 Å; O—O = 2,76 Å in derselben BrO_3-Gruppe u. 3,22, 3,25 Å zwischen O-Atomen verschiedener Gruppen; Br—O = 1,68 Å; K—K = 4,40 Å u. K—Br = 3,69, 4,07 Å. Der Bau des BrO_3-Radikals ist folgender: Die O-Atome bilden ein gleichseitiges Dreieck mit dem Abstand O—O = 2,76 Å. Das Br-Atom liegt nicht in dessen Schwerpunkt, sondern auf der Achse des Dreiecks, 0,56 Å über der Sauerstoffebene. Die $KBrO_3$-Struktur ist eine Variante des CsCl-Gitters, indem K· die Cs-Ionen u. $(BrO_3)'$ die Cl-Ionen ersetzt. Durch Benutzung eines größeren Rhomboeders mit 4 Moll. $KBrO_3$ läßt sich ferner eine Beziehung zur NaCl-Struktur finden. Diese Erscheinung, daß $KBrO_3$ sowohl mit der NaCl-Struktur, wie mit der CsCl-Struktur verwandt ist, sieht Vf. evtl. als einen Ausdruck für den kleinen Unterschied in den Gitterenergien vom NaCl- u. CsCl-Typus an. Pulveraufnahmen von *Jodsäure* führten auf die rhomb. Elementarzelle mit $a = 5{,}53$, $b = 5{,}92$, $c = 7{,}75$ Å mit 4 Moll. HJO_3 in der Basis. Als Raumgruppen kommen V^1, V^2, V^3 oder V^4 in Frage. Für *Natriumjodat*, rhomb. bipyramidal mit $a:b:c = 0{,}9046:1:1{,}2815$ wurden die folgenden Dimensionen gefunden: $a = 5{,}75 \pm 0{,}01$, $b = 6{,}37 \pm 0{,}01$, $c = 4{,}05 \pm 0{,}01$ Å; in der Basis sind 2 Moll. enthalten. Die Durchindizierung der Diagramme führte zu einem basiszentrierten Translationsgitter, die gesetzmäßigen Auslöschungen zu der Raumgruppe $V_h{}^{19}$. Der Nullpunkt des Koordinatensystems wird in ein Na-Atom verlegt, die 2 Na-Atome liegen dann in (0 0 0) u. $(\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0)$. Aus der Intensität der äußeren Reflexe, wo die Einw. der O-Atome stark in den Hintergrund tritt, findet man J in $(\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{4})$ $(0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{4})$. Für die O-Atome wird schließlich gefunden: 2O (0 0 $\frac{1}{4}$) $(\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{4})$, 4O $(\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,0)$ $(\frac{1}{4}\,\frac{3}{4}\,0)$ $(\frac{3}{4}\,\frac{1}{4}\,0)$ $(\frac{3}{4}\,\frac{3}{4}\,0)$. Im Mittel ergibt sich für den Abstand Na—O = 2,11 Å u. J—O = 2,98 Å. Das $NaJO_3$-Gitter ist nahe verwandt mit den Perowskit-Strukturen, obwohl die pseudokub. Struktur von $NaJO_3$ nicht so ausgesprochen ist wie bei den echten Perowskiten. Statt der kub. Werte $a:b:c = 1:1:\frac{1}{2}V_2$ wurde gefunden 0,903 : 1 : 0,636. *Cäsiumjodat*, isomorph mit den übrigen Alkalijodaten zeigte trotz seines kub. Aussehens starke Doppelbrechung. Die Pulveraufnahmen zeigten das typ. Bild einer Perowskit-Struktur mit scharfen Reflexionslinien ohne jede Andeutung einer Aufspaltung. Unter Annahme kub. Symmetrie erhielt Vf. $a = 4{,}662 \pm 0{,}002$ Å mit 1 Mol. $NaJO_3$ im Elementarbereich. Pulveraufnahmen von $SrZrO_3$ zeigten das Vorliegen der Perowskit-Struktur; im Gegensatz zu $CaZrO_3$ waren die Linien sehr scharf u. keine Abweichung von kub. Struktur nachweisbar. Die Kantenlänge der Elementarwürfels ergab sich zu $a = 4{,}094 \pm 0{,}003$Å mit 1 Mol. in der Basis. Unter Zugrundelegung der Perowskit-Struktur ergeben sich die Abstände Sr—O = 2,894, Zr—O = 2,047 Å. $CdTiO_3$ zeigte auf den Filmen trotz Linienaufspaltung den Perowskit-Typ; $CdTiO_3$ ist also sicher nicht kub. Da die Symmetrie jedoch unbekannt ist, sieht Vf. von der Aufspaltung ab. a wurde gefunden zu $3{,}75 \pm 0{,}05$ Å. Unter Annahme der Perowskit-Struktur werden die Hauptzüge der Intensitätsverteilung in den Pulveraufnahmen erklärt; es ergeben sich folgende Abstände: Cd—O $\sim$ 2,66 Å, Ti—O $\sim$ 1,88 Å. Zum Schluß des experimentellen Teiles

werden noch einige Bemerkungen über unvollendete Strukturuntersuchungen von Verbb. ABO_3 mitgeteilt. *Kaliumnitrat* besitzt zweifellos Aragonitstruktur. Die Gitterkonstanten betragen $a = 5{,}40$, $b = 9{,}14$, $c = 6{,}41$ Å. Für *Silberchlorat* wurden die Dimensionen $a = 8{,}475 \pm 0{,}004$, $c = 7{,}90 \pm 0{,}01$ Å gefunden; für *Silberbromat* wurden die Dimensionen von L. Harang (C. **1928**. I. 2049) bestätigt. Die von ihm vorgeschlagenen Positionen sind jedoch nach Ansicht des Vf.s nur als Annäherungswerte anzusehen. Die Raumgruppe ist wahrscheinlich V_d^{11} u. nicht D_{3h}^{17}, wie Harang angibt. In der körperzentrierten Elementarzelle sind 8 Moll. enthalten. *$MgTiO_3$* u. *$LiNbO_3$* krystallisieren in der mit dem Korundtypus nahe verwandten Ilmenitstruktur. Die rhomboedr. Elementarzelle enthält 2 Moll. u. besitzt die Dimensionen $MgTiO_3$: $r = 5{,}40 \pm 0{,}02$ Å, $\alpha = 55° 1'$, $LiNbO_3$: $r = 5{,}47 \pm 0{,}03$ Å, $\alpha = 55° 43'$.

In dem nun folgenden theoret. Teil werden die vorliegenden Strukturermittlungen der Verbb. ABO_3 u. A_2O_3 näher erörtert, u. zwar unter Zugrundelegung der neueren Ergebnisse über die Atomabstände u. die Stabilität der Gittertypen. Von den Sesquioxyden ist eine Reihe von Krystallarten bekannt:

I. Die Korundkrystallart Al_2O_3, Ti_2O_3, V_2O_3, Cr_2O_3, Fe_2O_3, Ga_2O_3, Rh_2O_3.
II. β-Al_2O_3-Modifikation Al_2O_3. III. γ-Al_2O_3-Modifikation Al_2O_3, Fe_2O_3.
IV. β-Ga_2O_3-Modifikation Ga_2O_3.
V. Die C-Krystallart Sc_2O_3, Mn_2O_3, Y_2O_3, In_2O_3, Sm_2O_3, Eu_2O_3, Gd_2O_3, Tb_2O_3, Dy_2O_3, Ho_2O_3, Er_2O_3, Tm_2O_3, Yb_2O_3, Cp_2O_3, Tl_2O_3.
VI. Die *B*-Krystallarten Pr_2O_3, Nd_2O_3, Sm_2O_3, Eu_2O_3, Gd_2O_3, Dy_2O_3.
VII. Die *A*-Krystallart La_2O_3, Ce_2O_3, Pr_2O_3, Nd_2O_3, Sm_2O_3.
VIII. Die Arsenolith-Modifikation As_2O_3, Sb_2O_3.
IX. Die Claudetit-Modifikation As_2O_3. X. Die Valentinit-Modifikation Sb_2O_3.
XI. Die Krystallarten des Bi_2O_3.

Vollständige Strukturermittlungen liegen nur bei den Typen I, V, VII u. VIII vor. Der Vf. prüft nun, ob das Auftreten dieser Strukturarten durch den Wert des Radienverhältnisses R_A/R_O bedingt wird. — Bei dem Korundtypus schwankt das Verhältnis R_A/R_O zwischen 0,43 u. 0,55, wenn man sich auf die Goldschmidtschen Ionenradien für Steinsalz bezieht. Die Koordinationszahlen um *A* u. *O* sind idealisiert 6 u. 4. Eine genaue Oktaederkoordination setzt voraus $R_A : R_O > 0{,}414$; tatsächlich wurden Werte bis zu 0,43 beobachtet. Betrachtet man die Atomabstände in der Reihe $Sc^{...}$—$Fe^{...}$, so zeigt sich, daß der Atomabstand von $Sc^{...}$ an sinkt, bis zum $Cr^{...}$; dann tritt ein plötzlicher Sprung auf, indem das $Mn^{...}$ sogar größer als $Ti^{...}$ ist. Diese Kontraktion von $Sc^{...}$ bis $Cr^{...}$ ist eine direkte Folge der Komplettierung der inneren Elektronenschalen. Der Sprung zwischen $Cr^{...}$ u. $Mn^{...}$ deutet darauf hin, daß bei $Mn^{...}$ eine Umordnung der Elektronenbahnen in eine stabilere Konfiguration stattfindet. Man gelangt von dem Korundtyp zu der *C*-Krystallart durch Vergrößerung des Radienquotienten; im allgemeinen ist hiermit eine Zunahme der Koordinationszahlen verbunden, die aber bei dem Übergang Korundtyp—*C*-Krystallart unverändert 6 u. 4 bleiben. In der *C*-Struktur besetzen die Metallatome 6 von den 8 Ecken eines Würfels. Während die Anordnung im Korundtyp $R_A : R_O > \sqrt{2} - 1$ voraussetzt, entspricht der *C*-Typ $R_A : R_O > \sqrt{3} - 1$, also demselben Grenzwert wie für eine 8-Koordination. Es ist deshalb zu erwarten, daß die Partikelabstände in der *C*-Struktur, verglichen mit denen der Korundstruktur größer sind; tatsächlich sind diese Abstände in der *C*-Struktur 2,2% größer als im Gitter des Korundtypus, eine Zunahme etwa ebenso groß, wie man sie bei dem Übergang von der 6- zur 8-Koordination gefunden hat. Die *C*-Struktur kann nur ganz approximativ als Kugelpackung aufgefaßt werden. Statt der geometr. unteren Grenze des Stabilitätsgebietes $R_A : R_O = \sqrt{3} - 1$ ergab sich empir. $R_A : R_O = 0{,}55$. Die obere Grenze des gefundenen Stabilitätsgebietes liegt bei 0,80. Steigt der Quotient über 0,80, so gelangt man erst zu den *B*-Krystallarten u. dann zu der *A*-Krystallart. Im Gitter der *C*-Krystallart liegt das Metallatom nicht im Zentrum des durch 6-O-Atome gebildeten Würfels, sondern ist verschoben, u. zwar in der Richtung jener Kubusfläche, die nur 2 O-Atome enthält, derart, daß der Abstand vom Metallatom zu diesen zwei Sauerstoffatomen kleiner ist als zu den vier übrigen. Diese Verschiebung ist offenbar ein Ausdruck für die Bestrebung nach energet. Gleichgewicht, u. sie entspricht dem Befund, daß die Partikelabstände mit abnehmender Koordinationszahl kleiner werden. Die *A*-Modifikation der Sesquioxyde ist ein Vertreter der Schichtengitter u. zwar der sog. Anti-Schichtengitter, in denen die Kationen als besonders polarisierbare Bestandteile des Gitters zu beiden Seiten des Sauerstoff-

netzes angeordnet sind. Beispiele der Schichtengitter sind: CdJ_2, $Mg(OH)_2$, MoS_2 usw. Entsprechend der Tatsache, daß die Polarisierbarkeit der Partikeln mit steigendem Radius zunimmt, treten Schichtengitter bei besonders niedrigen (Iso-Schichtengitter) oder bei besonders hohen Werten (Anti-Schichtengitter) der Radienquotienten auf. Der einzige sichere Vertreter der Anti-Schichtengitter ist die *A*-Krystallart. Ra: Ro bei den Verbb. des *A*-Typus beträgt nur 0,80 u. es ist ziemlich unverständlich, daß ein Anti-Schichtengitter bei diesem niedrigen Wert entstehen kann. Die Koordinationszahlen betragen 3 u. 2. Der Abstand La—O beträgt 2,15 Å, während die Summe der Radien 2,44 Å ist, also eine Abstandsverminderung von 12%. Vf. glaubt diese große Kontraktion nicht allein dem Koordinationseinfluß zuschreiben zu können; offenbar spielen noch andere Faktoren mit, deren Natur noch unbekannt ist. Bemerkenswert ist auch der kleine Abstand der Sauerstoffatome, die zu drei u. drei sehr eng zusammengekoppelt sind mit einem Abstand von nur 1,70 Å, während der n. Abstand zweier O-Atome, die verschiedenen Komplexen angehören, n. gleich 2,60 Å ist. Zu erwähnen ist noch, daß bei allen bisher bekannten Schichtengittern die stark polarisierbaren Ionen fast reguläre Tetraeder bilden, eine Tendenz, die vielleicht mit der Bindungsart der Schichtengitter in Zusammenhang steht. Der Arsenolithtypus (As_2O_3 u. Sb_2O_3) läßt sich am besten mit einem Diamantgitter vergleichen, in dem die Positionen der *C*-Atome von Komplexen As_4O_6 u. Sb_4O_6 eingenommen werden. Das Gitter ist ein Molekülgitter; innerhalb jedes Moleküls sind die Koordinationszahlen 3 u. 2. Die 6 Sauerstoffatome eines Mol. bilden die Ecken eines Oktaeders; die 4 As(Sb)-Atome bilden ein Tetraeder derart, daß jedes Metallatom von 3 Sauerstoffatomen im gleichen Abstand umgeben ist. Die As(Sb)-Atome liegen jedoch nicht im Schwerpunkt des O-Dreiecks, sondern auf dem Lot des Dreiecks 0,67 (0,75) Å über der Sauerstoffebene. Im Gegensatz zu den Strukturtypen: Korund, *C* u. *A*, ist die Entstehung des Arsenolithtypus nicht durch den Radienquotienten allein bestimmt; diesem Quotienten nach müßte As_2O_3 im Korundtypus, Sb_2O_3 im *C*-Typus krystallisieren. Der Einfluß der Polarisation ist bei As_2O_3 u. Sb_2O_3 jedoch so groß, daß der Einfluß der Radienquotienten in den Hintergrund tritt.

Vf. geht nun zu den Strukturarten der Verbb. ABO_3 über. Er unterscheidet vier verschiedene Klassen:

Klasse I. Koordinationszahl um das Ion *B* gleich 3. Ion *B* liegt in derselben Ebene wie die drei Sauerstoffatome R_B: $R_O < 0{,}2$. Ionen $B = N^{+5}$, C^{+4}, (B^{+3}?).

Klasse II. Koordinationszahl um Ion *B* gleich 3. *B* liegt nicht in derselben Ebene wie die drei Sauerstoffionen. Außerdem besitzen die Ionen *B* spezielle Polarisationseigg. Vorbedingung für die Zugehörigkeit zu dieser Klasse ist, daß die Ionen *B* eine komplettierte Neon- oder Cu^+-Schale u. außerdem 2 Elektronen in einer äußeren Schale besitzen. — Ionen $B = Cl^{+5}$, (S^{+4}), (P^{+3}), Br^{+5}, (Se^{+4}), As^{+3}, (Sb^{+3}).

Klasse III. Koordinationszahl um das Ion *B* gleich 4 (tetraedr.) $0{,}2 < R_B$: $R_O < 0{,}4$. Ionen $B = P^{+5}$, Se^{+4}, As^{+5}, Ge^{+4}, (V^{+5}), (B^{+3}?).

Klasse IV. Koordinationszahl um das Ion *B* gleich 6 oder mehr. R_B: $R_O > 0{,}4$ Ionen $B = Al^{+3}$, Ti^{+4}, Mn^{+4}, Nb^{+5}, Zr^{+4}, Sn^{+4}, J^{+5} usw.

Zur Klasse I. gehören drei Hauptstrukturtypen: Kalkspattypus, Aragonittypus u. $RbNO_3$-Typus. Das Verhältnis Ra: Ro steigt in dieser Reihenfolge. Im Kalkspattypus krystallisieren nach den bisher vorliegenden Unterss. $LiNO_3$, $NaNO_3$, $MgCO_3$, $ZnCO_3$, $FeCO_3$, $MnCO_3$, $CdCO_3$, $CaCO_3$. Der theoret. Grenzwert des Verhältnisses R_A: R_O beträgt $\sqrt{2} - 1$, die untere Grenze für den Kalkspattypus liegt also etwa bei R_A: $R_O = 0{,}4$. Eine Vergrößerung des Quotienten R_A: R_O bedingt den Übergang zum Aragonittypus; die Grenze zwischen beiden Strukturatomen ist nicht sehr scharf, sie liegt bei etwa R_A: $R_O = 0{,}9$. Wird der Quotient R_B: R_O vergrößert, ohne daß dadurch das Ion *B* leicht polarisierbar wird, so gelangt man vom Kalkspattypus zu Typen der Klasse III. Steigt gleichzeitig die Polarisierbarkeit des Ions *B*, so werden dagegen Strukturtypen der Klasse II. energet. bevorzugt. Dem Quotienten R_A: R_O nach sollte $AgNO_3$ mit Kalkspatstruktur krystallisieren, tut es jedoch tatsächlich erst oberhalb 159°; dies deutet darauf hin, daß das Polarisationsvermögen mit steigender Temp. abnimmt. Bei dem Aragonittypus ist die untere Grenze des Stabilitätsgebiets durch R_A: R_O = etwa 0,9 festgelegt. Nach oben ist sie durch den Wert R_A: $R_O = 1{,}1$ begrenzt. Die Koordinationszahl um das Ion *A* ist wegen des größeren Radius des Metallions größer als in Kalkspat, nämlich 9. Der Übergang zwischen Sechser- u. Achterkoordination erfolgt bekanntlich bei einem geometr. Grenzwert von 0,73; der Übergang von 6- zu 9-Koordination liegt demnach wahrscheinlich

bei einem höheren Wert des Quotienten, was tatsächlich der Fall ist. — Steigt der Quotient $R_A : R_O$ über 1,1 unter Beibehaltung des Wertes $R_B : R_O = 0{,}1—0{,}15$, so wird der $RbNO_3$-Typus stabil. $RbNO_3$ ist angeblich trimorph. Bei gewöhnlicher Temp. krystallisiert das Nitrat in einer Modifikation, die als hexagonal, trigonal oder rhomb. angeführt sind. Die Röntgenunters. führte zu trigonaler Symmetrie, die opt. Eigg. sprechen aber für eine niedrigere Symmetrie. Laueaufnahmen schließen jedoch rhomb. Symmetrie aus, so daß die Krystalle möglicherweise als monokline Zwillingsbldgg. aufgefaßt werden könnten. Die Atomanordnung, die unter Annahme trigonaler Symmetrie abgeleitet wurde, muß demnach als eine Pseudostruktur angesehen werden. Die zweite, kub. Modifikation des $RbNO_3$ ist stabil zwischen 159—219°. Eine dritte Modifikation, stabil über 219° wird als trigonal angeführt u. als analog dem Natronsalpeter aufgefaßt. Von der Klasse II. sind sichere Strukturdaten nur von den Chloraten u. Bromaten bekannt u. zwar von $NaClO_3$, $NaBrO_3$, $AgClO_3$, $AgBrO_3$, $KClO_3$, $KBrO_3$. Zum $NaClO_3$-Typus gehören $NaClO_3$, $NaBrO_3$ u. wahrscheinlich $LiClO_3$ u. $LiBrO_3$. Die untere Grenze des Stabilitätsgebietes liegt bei etwa $R_A : R_O = 0{,}4$; nach oben ist das Gebiet durch den Wert $R_A : R_O = 0{,}8—0{,}9$ begrenzt. Der Übergang vom $NaClO_3$-Typus zu den $KClO_3$- u. $KBrO_3$-Typen findet bei demselben Wert von $R_A : R_O$ statt, wie der Übergang Kalkspattyp-Aragonittyp. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, daß sowohl im Kalkspattyp, als auch im $NaClO_3$-Typ die Koordinationszahl um das Ion $A = 6$ ist, im Aragonit u. $KBrO_3$-Typ (wahrscheinlich auch im $KClO_3$-Typ) dagegen gleich 9 ist. Der Übergang von der 6- zur 9-Konfiguration liegt etwa bei einem Wert von $R_A : R_O$ zwischen 0,7—1,0. Der $KClO_3$-Typus ($KClO_3$ ist nicht isomorph mit $KBrO_3$) ist wahrscheinlich stabil, wenn die Gruppe BO_3 ziemlich klein ist. Die geringe Zunahme in der Größe dieser Gruppe bei der Substitution der Cl^{+5} durch Br^{+5} ist genügend groß, um die Stabilität zu stören. Dagegen bleibt der $KClO_3$-Typ stabil für ziemlich große Schwankungen des Quotienten $R_A : R_O$. Obwohl der $KClO_3$-Typ dem Kalkspattyp nahe verwandt ist, ergab die Röntgenunters., daß erhebliche Verschiebungen der Atome aus den dem Kalkspattyp entsprechenden Positionen vorhanden sind. Die untere Grenze des Stabilitätsgebietes des $KBrO_3$-Typus liegt bei $R_A : R_O = 0{,}9$, die obere Grenze oberhalb 1,25. Der Übergang zum $KClO_3$-Typus wird wahrscheinlich durch eine Abnahme des Wertes von $R_B : R_O$ bedingt. In dem Gitter ist jedes K^+-Ion von 3 Sauerstoffionen im Abstand 2,67 Å u. von 6 im Abstand 3,11 Å umgeben. Gehören sowohl die 3 Ionen im Abstand 2,67 Å, als auch die 6 im Abstand 3,11 Å der ersten Sphäre um das K'-Ion an, worüber wohl kein Zweifel besteht, so ist die Koordinationszahl um das K-Ion = 9. Von der Klasse III. ist bisher keine Strukturart röntgenograph. untersucht worden. Entsprechend dem Bestreben der Kationen, sich mit so vielen Anionen wie möglich zu umgeben, wäre zu erwarten, daß alle Ionen B mit einem Radienquotienten $R_B : R_O$ zwischen 0,2 u. 0,4 immer von 4 Sauerstoffionen umgeben sind. Dies ist jedoch nicht der Fall; man findet eine Herabsetzung der Koordinationszahl 4 auf 3. Diese Herabsetzung könnte durch leichte Deformierbarkeit des inneren Baues der betreffenden Ionen erklärt werden. Zur Klasse III. rechnet Vf. folgende Verbb.: $A^{II}BeO_3$, ($A^{III}BO_3$), $A^{II}SiO_3$, $A^{I}PO_3$, $A^{I}VO_3$, $A^{II}GeO_3$, $A^{I}AsO_3$, ($A^{I}SbO_3$). Die Ionen B dieser Substanzen sind auf die Edelgasschalen abgebaut, u. da sie ferner kleine Radien besitzen, sind sie schwer polarisierbar. Es ist demnach nicht zu erwarten, daß die Koordinationszahl um diese Ionen wegen Polarisierbarkeit des Zentralions herabgesetzt ist. — Die Koordinationszahl 4 um das Ion B in einer Verb. ABO_3 kann nur dann erhalten werden, wenn chem. gleichwertige Ionen strukturell ungleichwertig sind. Zu der Klasse IV. rechnet Vf. den Ilmenittypus u. den Perowskittypus, Strukturen, in denen das Ion B von 6 oder mehreren Sauerstoffionen umgeben ist. Entsprechend dieser Forderung ist $R_B : R_O > 0{,}4$, d. h. $R_B > 0{,}55$ Å. Von dem Ilmenittypus sind bis jetzt die Strukturen bekannt von den Verbb. $MgTiO_3$, $FeTiO_3$, $MnTiO_3$ u. $LiNbO_3$. Dieser Typ ist nahe verwandt mit dem Korundtypus; die Ionen A u. B besitzen demnach wahrscheinlich ebenfalls die Koordinationszahl 6. Die untere Grenze des Stabilitätsgebietes liegt daher bei $R_A : R_O \geqq R_B : R_O > 0.4$. Die obere Grenze konnte wegen Mangel an Material nicht festgelegt werden. Die Koordinationszahlen in der Perowskitstruktur sind 12 um A u. 6 um B, die Abstände $A—O$ sind demnach sehr groß zu erwarten. Faßt man die Perowskilstruktur als Kugelpackung auf, so ergibt sich, daß $R_B : R_O > \sqrt{2} - 1$ ist u. ferner muß $R_A + R_B = \sqrt{2}(R_B + R_O)$ sein. Letztere Bedingung ist im allgemeinen nicht erfüllt. Durch Einführung eines Toleranzfaktors u. Korrektur für den

Koordinationseinfluß kommt man zu dem Wert 0,98, also nahe dem idealen Wert 1,00. Das Auftreten der Perowskitstruktur ist durch folgende Verhältnisse bedingt: theor. $R_B : R_O > \sqrt{2} - 1$ empir.: $0{,}46 < R_B : R_O < 0{,}77$; Toleranzfaktor t (theoret.) $= R_A : R_B/\sqrt{2}\,(R_B + R_O)$, t (empir.) $= 1{,}0 \pm 0{,}1$. Sinkt der Toleranzfaktor unter den Wert 0,9, so entsteht im allgemeinen eine Ilmenitstruktur. Ausnahme bildet $NaJO_3$, dessen Struktur ein stark deformiertes Antiperowskitgitter ist, d. h. die höchstgeladenen Kationen haben auch die höchste Koordinationszahl. Steigt der Toleranzfaktor über 1,1, so werden noch unbekannte Typen stabil. Bisher bekannte Verbb., die im Perowskiltyp krystallisieren, sind: $CdTiO_3$, $CaTiO_3$, $SrTiO_3$, $BaTiO_3$, KJO_3, $RbJO_3$, $CsJO_3$, $NaNbO_3$, $KNbO_3$, $CaZrO_3$, $SrZrO_3$, $CaSnO_3$, $YAlO_3$, $LaAlO_3$, $LaGaO_3$. — Zusammenfassend wird gesagt, daß die Stabilität der Gittertypen außer von dem Mengenverhältnis der Bausteine von zwei Größen abhängt, nämlich von dem Radienquotienten $R_A : R_X$ bzw. von mehreren Radienquotienten bei ternären Verbb., u. von den Polarisationseigg. der Bausteine. Vf. konnte zeigen, daß der Übergang von einem Typus mit ausgesprochenen Polarisationseigg. zu einem ohne größere Polarisation durch Steigerung der Temp. in mehreren Fällen hervorgerufen werden kann, was sagt, daß die polarisierende Wrkg. eines Ions mit steigender Temp. abnimmt. Von den Sesquioxyden zu Strukturtypen ABO_3 gelangt man durch Vergrößerung des Quotienten $R_A : R_B$. Das Ion B besaß in allen Strukturarten genau die Koordinationszahl, die man nach dem Wert $R_B : R_O$ erwarten mußte, während die Koordinationszahl des Ions A nicht immer aus dem Wert des Quotienten $R_A : R_O$ ableitbar war. Der Einfluß der Koordinationszahl auf die Partikelabstände konnte bei mehreren Strukturtypen festgestellt werden. — Eine Isomorphie zweier Substanzen ABO_3 ist nur dann zu erwarten, wenn die beiden Größen: Radienquotient u. Polarisationseigg. der beiden Verbb. so ähnlich sind, daß sie innerhalb der Grenzen des Stabilitätsgebietes derselben Strukturart liegen. Der Unterschied in der Energie zweier Strukturarten ist am kleinsten an der Grenze zwischen den Stabilitätsgebieten der beiden Typen. Auf den Ionisationszustand der Atome zum Schluß eingehend, sagt Vf., daß in allen Strukturen A_2O_3 u. ABO_3 immer ein elektropositives Atom in erster Sphäre von elektronegativen Ionen umgeben ist u. umgekehrt. Es ist daher als wahrscheinlich anzunehmen, daß die Atome jedenfalls primär ionisiert waren, welche Erscheinung aber nicht erlaubt, darauf zu schließen, daß der ionisierte Zustand beibehalten wird. (Norske Videnskaps Akademi i Oslo I. Mat.-Naturv. Kl. **1928**. Nr. 4. 1—165. Oslo, Mineral. Inst.) Gottfried.

A. J. Bradley, *Die Krystallstruktur von Cu_9Al_4 (δ-Kupferaluminium).* Pulverphotogramme von *δ-Kupferaluminium* mit 16—19% Al zeigen kub. Struktur mit 52 Atomen pro Einheitszelle. Die Raumgruppe ist T^d_1. In jedem Einheitswürfel sind 36 Cu- u. 16 Al-Atome, entsprechend der Formel Cu_9Al_4. Die Struktur ist vom CsCl-Typus. 7 Tabellen bringen das Beobachtungsmaterial. (Philos. Magazine [7] **6**. 878 bis 888. Nov. 1928.) K. Wolf.

Cyril Stanley Smith, *Bemerkung über die Krystallstruktur von Kupfer-Gold-Legierungen.* 6 Legierungen wurden in kleinen Ingots vergossen, auf 750° angelassen, um sie homogen zu machen, abgeschreckt u. auf 0,03 in. Stärke k. ausgewalzt. Darauf wurden sie 2 Stdn. auf 600° wieder erwärmt u. abgeschreckt. Die mkr. Unters. zeigte, daß sie vollkommen homogene, feste Lsgg. waren. Sie wurden mittels Röntgenstrahlen weiter untersucht. Die Ergebnisse stimmen gut mit denen von Johannsson u. Linde (C. **1926**. I. 2876) überein. Verss., Stücke ganz aus CuAu oder Cu_3Au zu erhalten, waren ergebnislos. Cu_3Au scheint nicht zu existieren, aber Legierungen dieser Verb. bestehen scheinbar in der festen α-Lsg. u. im CuAu. (Mining and Metallurgy **9**. 458 bis 459. Okt. 1928. Waterbury [Conn.], American Brass Co.) Wilke.

Gilbert T. Morgan und **Eusebius Holmes**, *Beobachtungen an den höheren Fettsäuren. Röntgenstrahlmessungen.* Röntgenograph. u. chem. Unterss. von Cluytinsäure, Arachin- u. Behensäure aus gehärtetem Walfischöl, verschiedenen Fraktionen gesätt. Säuren aus Arachisöl u. von n-Hexacosansäure ergaben, daß erstere Methoden auf höhere C-Ketten schließen lassen als letztere. Aus den Röntgenspektrogrammen konnte auch festgestellt werden, daß durch fraktionierte Dest. eine bessere Isolierung der hochmolekularen Anteile möglich ist als durch fraktionierte Krystallisation. — Die größten Linienabstände im Röntgenspektrogramm der höheren Fettsäuren bewegen sich zwischen ca. 37 u. 58 Å, steigend mit der C-Kettenlänge. Der Wert 54,5 Å für Cluytinsäure steht im Widerspruch mit der bisherigen Annahme von 21 C, da er den Werten für die höchstmolekularen Fraktionen aus Arachisöl entspricht (24 bis 26 C). Vf.

versucht diese Anomalität zu erklären. — Tabellen. (Journ. Soc. chem. Ind. **47**. T. 309—11. 19/10. 1928. Teddington, Middlesex, Chem. Untersuchungslab.) Rietz.

G. P. Thomson, *Der Effekt der Refraktion auf Elektronenbeugung.* Krit. Bemerkungen zu der Arbeit von Rupp (C. **1928**. II. 1649). (Philos. Magazine [7] **6**. 939 bis 942. Nov. 1928. Aberdeen.) K. Wolf.

Fr. Trey, *Über die Untersuchung von Vorentladungen.* Mittels der Schlierenmethode wird für lange Funken gezeigt, daß die Funkenbahn durch positive Vorentladung hervorgerufen wird. (Philos. Magazine [7] **6**. 854—57. Nov. 1928. Riga, Univ.) K. Wolf.

F. H. Newman, *Der elektrische Bogen in Gasen von niedrigen Drucken.* (Vgl. C. **1928**. I. 882.) Aus den mitgeteilten Verss. geht hervor, daß die erste elektr. Entladung zwei Wrkgg. aufweist, die das Zustandekommen des Bogens erleichtern. An erster Stelle erfolgt lokale Erhitzung der auf der Kathodenoberfläche liegenden Verunreinigungen, so daß thermion. Emission stattfindet, u. an zweiter Stelle finden Gasmodifikationen statt, die leichter als das Gas in n. Zustande ionisiert werden. (Philos. Magazine [7] **6**. 811—17. Nov. 1928. Exeter, Univ.) K. Wolf.

J. Horace Coulliette, *Diffusion von metastabilen Atomen im Quecksilberdampf.* Im Mittelpunkt einer kugelförmigen Vierelektrodenröhre werden durch plötzliche kurze Spannungsstöße Glühelektronen in den Hg-Dampf hineingeschossen, von einer Geschwindigkeit, die zur Erzeugung metastabiler Atome ausreicht. Die metastabilen Atome diffundieren durch den Dampf, bis sie eine halbkugelförmige Ni-Drahtelektrode erreichen; hinter dieser ist eine Ni-Blechhalbkugel angeordnet. Beim Antreffen an Ni verursachen metastabile Hg-Atome nach Messenger (C. **1927**. I. 1121) Emission von Elektronen (die man früher für Photoelektronen hielt). Durch kurze Spannungsstöße zwischen dem Ni-Blech u. Ni-Netz, die in genau bestimmbaren Abständen nach der Bldg. von metastabilen Atomen erfolgen, kann die Ankunft von metastabilen Atomen an den Ni-Draht zeitlich verfolgt werden. Es ergeben sich Verteilungskurven, aus denen folgende Schlüsse gezogen werden können: Die metastabilen Atome diffundieren nach den gleichen Gesetzen wie gewöhnliche; bei etwa 1 von 1300 Stößen mit normalen Hg-Atomen geht die Energie der metastabilen Atome verloren. Der Querschnitt der metastabilen Atome ist etwa 1,5-mal der der normalen. Bei jedem Stoß gegen Ni-Wand geht das metastabile Atom zugrunde. Hg_2-Molekeln scheinen (wenigstens bei tiefen Tempp.) sich aus normalen u. angeregten Hg-Atomen nicht in bedeutendem Maße zu bilden. Die Vermutungen von Webb (C. **1924**. II. 2005) über die Rolle der Diffusion von metastabilen Atomen bei dem „Photoeffekt" in Entladungsröhren werden somit bestätigt; die zu erwartende Verzögerung des Effektes bei steigendem Hg-Druck, nach der Webb vergebens suchte, konnte im Druckgebiet $3 \cdot 10^{-9}$ bis 0,33 mm bestätigt werden. (Physical Rev. [2] **32**. 636—48. Okt. 1928. New York, Columbia Univ.) Rabin.

Carl Kenty, *Rekombination von Argon-Ionen und Elektronen.* Wenn ein Ar-Bogen unterbrochen wird, bleibt für ca. 0,001 sec. ein Nachleuchten zurück. Spektrale Unters. zeigt Bogenspektrum mit verstärkten höheren Serienliedern (gelb-grünes Licht statt rotes) u. verstärkten höheren Serien (z. B. d-Serien verstärkt gegen p-Serien). Bei Beimengung von Na sind die D-Linien nur im Bogen, nicht im Nachleuchten vorhanden. Aus diesen Beobachtungen folgt, daß das Nachleuchten auf Rekombination ($Ar^+ +$ Elektron) beruht: Elektronenstoßanregung (durch evtl. zurückgebliebene Raumladungen) ist wegen Nichtanregung von Na auszuschließen; Mitwirkung der metastabilen Zustände wegen Nichtauslöschung des Nachleuchtens durch H_2-Zusatz unwahrscheinlich. Stroboskop. Unters. zeigt, daß dem Nachleuchten eine kurze strahlungslose Periode vorangeht; Erklärung nach Hayner (C. **1926**. I. 1761): die Rekombination ist erst möglich, wenn die freien Elektronen ihre Geschwindigkeit durch elast. Stöße eingebüßt haben. Wenn nach Abschneiden des Bogens eine beschleunigende (d. h. die Elektronen von der Glühkathode treibende) Spannung von > 2 V angelegt wird, wird das Nachleuchten geschwächt, aber zeitlich verlängert; eine Spannung in umgekehrter Richtung hat bis 90 V keinen Einfluß. Erklärung: Die beschleunigten Elektronen rekombinieren langsamer; die Nichtbeschleunigung bei entgegengesetzter Spannung wird nach Hayner (l. c.) durch Raumladungseffekte erklärt. Messungen mit einer Sonde bestätigen direkt die Beschleunigung der Elektronen bei der Anlegung der Spannung in einer Richtung u. Fehlen von Beschleunigung bei entgegengesetzter Spannung. Leitfähigkeit des Nachleuchtens: Die Leitfähigkeit des nachleuchtenden Gases wird durch Anlegung eines beschleunigenden Potentials von 2 V vergrößert (rasche Verminderung der Rekombination), bei höherem Potential (> 4 V)

vermindert (Wegnahme der positiven Ionen überwiegt jetzt den vorerwähnten Einfluß) von entgegengesetzten Spannungen bis 90 V bleibt die Leitfähigkeit unbeeinflußt. Rekombination im Bogen: Obige Verss. erklären, warum Rekombinationsspektren selten sind. Im gewöhnlichen Bogen herrscht infolge hoher Elektronengeschwindigkeiten Anregungsleuchten (rote Ar-Farbe zeigt das Überwiegen der tiefen Serienglieder). Im dunklen Raum um den Bogen sind, wie direkte Messungen zeigen, noch genug Elektronen u. freie Ionen vorhanden, um intensives Rekombinationsleuchten zu ermöglichen, doch haben die Elektronen mittlere Geschwindigkeiten von 2,5 V, was für Rekombination zu viel ist. Rekombinationskoeffizient: Die Konz. von Ar^+-Ionen u. von Elektronen (n) betrug in diesen Verss. ca. $5 \cdot 10^{12}$/ccm. Die Rekombinationskonstante α ($d\,n/d\,t = -\alpha\,n^2$) berechnet sich zu α = ca. $2 \cdot 10^{-10}$sec^{-1} (für mittlere Elektronengeschwindigkeit 0,4 Volt). (Physical Rev. [2] **32**. 624—35. Okt. 1928. Princeton Univ., Palmer Phys. Lab.) Rabinowitsch.

A. de Hemptinne, *Die Ionisierung und die chemische Vereinigung der Gase.* Fortsetzung früherer Verss. über Zusammenhang zwischen Ionisierung in H_2/O_2-Gemischen u. chem. Umsatz unter dem Einfluß stiller elektr. Entladungen. Anwendung sehr kleiner Drucke (~1 mm Hg) u. von Gleichstrom, Messung der Druckabnahme im stat. System. Galvanometr. Schätzung der Ionisierung u. annäherungsweise Berechnung der in der Entladung vorhandenen Ionenzahl. Vergleich der letzteren mit der durch die chem. Umsetzung erhaltenen Molekülzahl verweist auf einen engen Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen. Vf. diskutiert die mutmaßliche Deutung dieser Beziehung. Als Primärprod. wird bei der Rk. zwischen H_2 u. O_2 H_2O_2 gebildet. Bei der NH_3-Bldg. aus $N_2 + H_2$ in der stillen elektr. Entladung liegen die Verhältnisse noch weniger durchsichtig. (Bull. Acad. Roy. Belg., Classe Sciences [5] **14**. 450—54. 1928.) Frankenburger.

Otto Klemperer, *Über die Einsatzspannung des Geigerschen Spitzenzählers.* (Vgl. Geiger u. Klemperer, C. **1928**. II. 1971.) Für alle Zählerdimensionen, Gasdrucke u. Gasarten ist die Einsatzspannung eines Spitzenzählers gegeben durch zwei Konstanten. Die Zahl der positiven Ionen, die aufgewandt werden muß, um ein Elektron aus der Metalloberfläche zu befreien, u. die Reichweite des Elektrons. Abweichungen hiervon treten nur bei extrem hohen Ionengeschwindigkeiten auf. (Ztschr. Physik **51**. 341—49. Okt. 1928. Kiel, Physikal. Inst. d. Univ.) Leszynski.

Karl Przibram, *Beiträge zur Salzverfärbung.* An frühere Unterss. (C. **1928**. I. 2784) wurde mit erweiterten Hilfsmitteln angeschlossen. Aus der Schmelze gezogene Krystalle verfärben sich nach Bestrahlung mit Radiumpräparaten rasch u. tief. Bei mäßigen Drucken läßt sich keine Verstärkung der Gelbfärbung erkennen. Bei hohen Drucken zeigen sie die blaue Druckfarbe, was damit erklärt wird, daß die Gitterstörungen so weit gehen, daß durch mäßige Drucke keine Vermehrung der Störungsstellen eintritt. Bei hohen Drucken nimmt die Blaufärbbarkeit ab. Es wird angenommen, daß ein Fließen des Salzes stattfindet, wodurch die Gitterstörungen ausheilen. Diese Erscheinung ist von der Zeit abhängig. Blaues Preßsalz wird bei erneutem Pressen gelb, im Lichte wieder blau. Auf verschiedene Weise gefärbtes Salz zeigt bestimmte Unterschiede. Auf Grund ultramkr. Unterss. u. aus der Tatsache, daß Preßsalz in den Gelbzustand leicht zurückkehrt, ergab sich, daß das blaue Preßsalz als eine Zwischenstufe zwischen dem gelben Stadium der Färbung u. dem kolloidal gefärbten natürlichen Blausalz zu betrachten ist. Unter Hinzuziehung der Messungen von Ottmer (C. **1928**. I. 2164) konnte die vom Vf. aufgestellte „Diagonalregel" bestätigt werden. Die Stabilität der Verfärbung hängt von der Festigkeit der Elektronenbindung ab; die Stabilität nimmt mit zunehmender Wellenlänge des Absorptionsmaximums ab. Es werden Betrachtungen über die Verfärbung von Gläsern, die zum Aufbewahren starker radioaktiver Präparate dienten, u. über die blaue Calische (Rohsalpeter) angestellt. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien. Abt. IIa. **137**. 409—19. 1928. Wien, Inst. f. Radiumforsch.) H. Müller.

F. H. Loring, *Ursprung der Hess-Kolhörster Strahlung. Kosmische Strahlen.* Eine Zusammenfassung der Arbeiten von Millikan u. Cameron über kosm. Strahlen. (Chem. News **137**. 289—90. 9/11. 1928.) K. Wolf.

Berta Karlik und **Elisabeth Kara-Michailova**, *Über die durch α-Strahlen erregte Luminescenz und deren Zusammenhang mit der Teilchenenergie.* (Vgl. C. **1928**. II. 7.) Vff. beschreiben eine Versuchsanordnung, mit der die durch α-Strahlung aus Polonium in *Zinksulfid*, *Willemit*, *Troostit* u. *Diamant* erzeugte Luminescenz mittels des in einer Photozelle (Rubidiumzelle) erregten Stromes bestimmt wird. Die Verss. ergaben, daß für

Zinksulfid die Intensität der Lumineszenz bis zu einer auffallenden Teilchenzahl von $2{,}7 \cdot 10^5$ pro Sek. u. qmm proportional derselben ist; größere Teilchendichten sind nicht untersucht worden. Die Methode läßt Aktivitätsmessungen im Bereich von 900 bis 12 000 elektr. stat. Einheiten zu. Die Unters. der Abhängigkeit der Lumineszenzhelligkeit von der Partikelenergie ergab eine Proportionalität zwischen Helligkeit u. Energieabgabe für gutscintillierende ZnSCu-Phosphore. Der photoelektr. Strom wird als Funktion der Restreichweite aufgetragen. Es zeigt sich, daß bei ungefähr 0,2 cm vom Ende der Reichweite nur etwas mehr als die Hälfte der Teilchen für die Lumineszenz wirksam ist, was mit den Reichweitenschwankungsmessungen nach der Wilson-Methode in guter Übereinstimmung ist. Die opt. Absorption des Scintillationslichtes im ZnS selbst spielt eine geringe Rolle. Für schlecht scintillierende Zinksulfidproben erweist sich die α-Lumineszenz als proportional der Restreichweite der Strahlung bzw. der durchsetzten Schichtdicke bis zu einem Sättigungswert, der bei voller Durchsetzung des Krystalls erreicht wird. Die vorliegenden Ergebnisse stimmen mit den Messungen an Einzelscintillationen überein. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien II a **137**. 363—81. 1928. Wien, Inst. f. Radiumforschung.) Schmidt.

J. A. Chalmers, *Ionisationsmessungen von γ-Strahlen.* Die in einem Gasraum erzeugte Ionisation hängt von den primären γ-Strahlen nur durch die Wrkg. der sekundären β-Strahlen ab u. ist daher nicht für die Messung bestimmter Eigg. der γ-Strahlen geeignet. Die Verss. zeigen, daß auffallende Änderungen in den relativen Ionisationen der RaB- u. RaC-Strahlen mit der Änderung des Elektroskopbelages auftreten, während die γ-Strahlung dieselbe blieb. Unter Anwendung bekannter Sätze über Absorption u. Streuung von β- u. γ-Strahlen wird eine qualitative u. quantitative Erklärung für diese Erscheinungen aufgestellt. (Philos. Magazine [7] **6**. 745—62. Nov. 1928. Cambridge, Queen's College.) K. Wolf.

E. Rupp, *Zur Polarisation des Kanalstrahllichtes in schwachen elektrischen Feldern. II. Das Abklingleuchten von H_β in verschiedenen Feldanordnungen.* (I. vgl. C. **1928**. II. 621.) Vf. untersucht für verschiedene Feldanordnungen die Einw. schwacher elektr. Felder auf das Polarisationsverhältnis J_p/J_s des Abklingleuchtens von H_β. Es wird festgestellt, daß die früheren Verss. (l. c.) in einem inhomogenen Feld ausgeführt wurden. Im homogenen Längs- u. Querfeld ist keine Wrkg. des Feldes festzustellen. Im Feld unter 45° zum Strahl treten period. Schwankungen des Polarisationsverhältnisses längs des Abklingweges auf. Auch im inhomogenen Feld werden wieder period. Schwankungen des Polarisationsverhältnisses beobachtet. Die Ergebnisse sind in qualitativer Übereinstimmung mit der Theorie des anharmon. Oscillators, der längs des Abklingweges in verschiedenen Schwingungsphasen schwingt. (Ann. Physik [4] **87**. 285—97. 22/10. 1928. Berlin-Reinickendorf, Forsch.-Inst. d. AEG.) Leszynski.

Maurice de Broglie, *Bemerkung über die Feinstruktur des Comptoneffektes.* (Compt. rend. Acad. Sciences **187**. 697. 22/10. 1928.) K. Wolf.

G. W. Stewart, *Theorie der Streuung der Röntgenstrahlen in Flüssigkeiten.* Die Streuungstheorien von Raman u. Ramanathan (Indian Journ. Physics **8**. II [1923]. 127) u. von Zernicke u. Prins (C. **1927**. I. 2709), die eine vollständige Unordnung der Molekeln in der Fl. voraussetzen, werden diskutiert; diese Theorien geben eine gute Erklärung für einige beobachtete Effekte. Die Anwendung der Formel von Ehrenfest (Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, wisk. natk. Afd. **27** [1915]. 1184), die für andere Zwecke abgeleitet worden ist, auf Streuung in Fl. ist unzulässig. Vf. zeigt, daß die Theorie der „Cybotaxis", nach der die Fl. in jedem Augenblick aus unzähligen, kleinen, unvollständigen u. instabilen Kryställchen besteht, den Beobachtungen noch besser gerecht wird, als die eingangs erwähnten Theorien. (Physical Rev. [2] **32**. 558 bis 563. Okt. 1928. Univ. of Iowa, Phys. Lab.) Rabinowitsch.

C. J. Pietenpol, *Austrittsrichtung von Photoelektronen bei Bestrahlung mit polarisierten Röntgenstrahlen.* Ein Röntgenstrahl wird durch Streuung unter 90° an einem Papierblock von 0,25 cm Dicke prakt. vollständig polarisiert u. axial in einen mit Luft von 0,004 mm Druck gefüllten Zylinder eingelassen. Der Zylinder ist um seine Achse drehbar; an der Längswand ist ein Spitzenzähler befestigt, der sich also ebenfalls um die Strahlrichtung dreht. Es werden die Photoelektronen gezählt, die senkrecht zur Strahlrichtung unter verschiedenen Winkeln zu der Richtung des elektr. Vektors im Strahl emittiert werden. 1659 Photoelektronen wurden gezählt. Im Mittel ergibt sich, wenn man die Emission in der Richtung des elektr. Vektors gleich 100 setzt, die Emission unter 30° dazu zu 77, unter 60° zu 32,5, unter 90° zu 13. Diese Zahlen liegen gut auf der theoret. Kurve von Auger u. Perrin (C. **1925**. II. 1508), stimmen aber

POLITECHNIKA ŚLĄSKA BIBLIOTEKA GŁÓWNA XI 1

schlecht mit der Kurve von Bubb (C. **1925**. II. 450). Daß die Emission unter 90° nicht gleich Null ist, wie theoret. zu erwarten, kann sekundäre Ursachen haben. (Physical Rev. [2] **32**. 564—69. Okt. 1928. Univ. of Iowa, Phys. Lab.) Rabin.

T. L. de Bruin und **C. C. Kiess**, *Serien im Bogenspektrum des Chlors.* (Vgl. C. **1926**. II. 2388.) An Hand von Messungen im Gebiet von 2300 bis 9900 Å wird eine Analyse des ClI-Spektrums gegeben. Die Konfiguration der äußeren Elektronen im unangeregten Zustand ist $s^2 p^5$, wonach nach der Hundschen Theorie als niedrigster Term ^2P zu erwarten ist. Die den Konfigurationen $s^2 p^5$, $s^2 p^4 \cdot 3d$, $s^2 p^4 \cdot 4s$, $s^2 p^4 \cdot 4p$, $s^2 p^4 \cdot 4d$, $s^2 p^4 \cdot 5s$ u. $s^2 p^4 \cdot 5p$ entsprechenden theoret. Terme des Dublett- u. Quartettsystems sind, wie aus einer tabellar. Zusammenstellung im Original zu ersehen ist, zum Teil bereits bestätigt. Die ClI-Struktur ist analog der des ArII (vgl. C. **1928**. I. 2576). Das Ionisationspotential des neutralen Cl ergibt sich zu 13,1 Volt. (Science **68**. 356—57. 12/10. 1928. Washington, D. C., Bureau of Standards.) Leszynski.

Earl D. Wilson, *Absorptionsspektrum des Jodmonochlorids.* In Ergänzung der Arbeit von Gibson u. Ramsperger (C. **1928**. I. 2163) werden die Absorptionsbanden des JCl neu ausgemessen. Es werden drei konvergierende Bandenfolgen gefunden; ihren Ausgangsniveaus werden Schwingungsquantenzahlen $n'' = 1, 2, 3$ zugeschrieben. Die Extrapolation der Konvergenzstelle ergibt für die Dissoziationsenergie des JCl ca. 49,5 kcal. Der Grundschwingungsquant ist 381,9 cm^{-1}. Nach einer Formel von Planck berechnet man aus dieser Zahl $c_p/c_v = 1{,}30$ (experimentell gefunden: 1,31). Die Feinstruktur von 3 Banden (6325, 6385, 6449 Å) wird näher untersucht u. daraus Trägheitsmomente von ca. $6 \cdot 10^{-38}$ für den tieferen u. $10 \cdot 10^{-38}$ für den oberen Zustand berechnet. (Physical Rev. [2] **32**. 611—17. Okt. 1928. Ohio State Univ., Mendenhall Phys. Lab.) Rabinowitsch.

T. L. de Bruin, *Über das Funkenspektrum des Argons.* (Ztschr. Physik **51**. 108 bis 113. 4/10. 1928. — C. **1928**. II. 1651.) Rabinowitsch.

C. J. Bakker, **T. L. de Bruin** und **P. Zeeman**, *Der Zeemaneffekt des Argonfunkenspektrums (Ar II).* (Ztschr. Physik **51**. 114—35. 4/10. 1928 — C. **1928**. II. 1651.) Rabin.

William W. Watson, *Beryllium-Hydridbanden.* Wenn ein Be-Bogen im H_2 brennt, erscheinen im Spektrum zwei Bandensysteme a) im Grün 4800—5120 Å, an beiden Enden konvergierend u. b) im Ultraviolett 3700 bis unter 2200 Å. Die Banden werden mittels eines großen Konkavgitters aufgelöst. Die grünen Banden gehören wahrscheinlich zum $^2\Pi \longrightarrow {}^2\Sigma$-Typus. Sie enthalten je fünf P- u. R-, sowie drei Q-Zweige. Die Analyse ergibt:

	Trägheitsmoment	Kernabstand
$^2\Pi$ (Anfangszustand)	$2{,}6833 \cdot 10^{-40}$	—
$^2\Sigma$ (Endzustand)	$2{,}1212 \cdot 10^{-40}$	1,35 Å

Die Grundschwingungsfrequenz für den Endzustand beträgt 2025,7 cm^{-1}. Das ultraviolette System besteht nur aus Singulett-P- u. R-Zweigen. Für die rotationslosen Zustände gilt hier die quadrat. Formel $\nu = 39059 + 1460{,}5\,n' - 14{,}5\,n'^2 - 2182{,}0\,n'' + 41{,}0\,n''^2$. Für dieses System berechnet man:

	Trägheitsmoment	Kernabstand
Anfangszustand	$3{,}85 \cdot 10^{-40}$	—
Endzustand	$2{,}50 \cdot 10^{-40}$	1,29 A

Die Natur des Elektronenüberganges ist hier noch nicht sicher (vielleicht $^2\Sigma \longrightarrow {}^2\Sigma$). (Physical Rev. [2] **32**. 600—06. Okt. 1928. Univ. of Chicago, Ryerson Phys. Lab.) Rabinowitsch.

Paul Soleillet, *Polarisation der Resonanzstrahlungen von Zink.* (Vgl. Keussler, C. **1926**. II. 702.) Wirkt das magnet. Feld in Richtung des erregenden Strahlenbündels, so ist die Polarisation mit der Dampftension veränderlich; das beobachtete Maximum $p_0 = 67\%$. Wirkt das magnet. Feld in Richtung des beobachteten Strahlen bündels, so ist die Polarisation Null. Für die mittlere Lebensdauer des erregten Zn-Atomes ergibt sich $\tau = 1 \cdot 10^{-5}$. Außerdem wurde die Polarisation des emittierten Lichtes durch die zweite Resonanzstrahlung von Zn mit $\lambda = 2139$ ($1\,{}^1S_0 - 2\,{}^1P_1$) beobachtet. (Compt. rend. Acad. Sciences **187**. 723—24. 22/10. 1928.) K. Wolf.

W. H. Crew und **L. H. Dawson**, *Spektren des Quecksilbers bei Atmosphärendruck.* Die Emission von Quecksilberdampf, der unter Atmosphärendruck durch Lichtbogen, Glimmentladung, sowie kondensierte Entladung zum Leuchten angeregt wird, wird mit dem Quarzspektrographen untersucht u. festgestellt, daß bei Verwendung hoher Stromstärken bei der Anregung besonders an den Linien der diffusen Nebenserie in mehreren Fällen Selbstumkehr auftritt. Mit Anwendung höherer Spannungen u.

geringer Stromstärken treten kontinuierliche Gebiete im Spektrum auf, die der Rekombination von positiven Ionen u. Elektronen zugeschrieben werden, aus deren Energieverteilung auf eine Temp. der Entladung von 2500° geschlossen wird. (Journ. opt. Soc. America **17**. 261—70. Okt. 1928. Anacostia, Naval Research Lab.) Klumb.

W. F. C. Ferguson, *Die kurzwelligeren Banden im Spektrum des Zinnchlorids.* Jevons (C. **1926**. I. 2434) fand bei Entladungen im $SnCl_4$-Dampf vier Banden; zwei davon deutete er u. schrieb sie $2\,\Sigma \longrightarrow 2\,\Pi$-Übergängen in der SnCl-Molekel zu. Dasselbe Spektrum erhält der Vf. bei Anregung des $SnCl_4$ durch strömenden akt. Stickstoff. Die beiden von Jevons nicht eingeordneten ultravioletten Banden bei 3800 Å u. 3500 Å werden als $^2\Delta \longrightarrow {}^2\Pi$-Übergänge ebenfalls dem SnCl zugeordnet. Die Zuordnung zum SnCl wird durch Messung des Chlor-Isotopeneffekts bestätigt. Beim Gebrauch von SnJ_4 statt $SnCl_4$ findet Vf. keine charakterist. Banden. (Physical Rev. [2] **32**. 607—10. Okt. 1928. New York, Univ., Washington Square Coll.) Rabin.

James Barnes und **W. H. Fulweiler**, *Absorptionsspektrum von flüssigem Benzol.* Experimentelles. a) In Ergänzung von früheren Mitt. (s. C. **1928**. I. 2782) wird auf photograph. Wege eine weitere Absorptionsbande des Bzl. bei 0,6 μ gefunden. b) Mittels einer sogen. „Thalofide-Zelle" wird die Gegend $> 1\ \mu$ auf Absorptionsbanden untersucht u. eine Bande bei 1,14 μ gefunden. Die Zusammenstellung der bis jetzt bekannten Absorptionsbanden des Bzl. in diesem Gebiet ergibt jetzt folgendes Bild:

1. 3,3 μ; 2. 1,7 μ; 3. 1,1409 μ; 4. 0,8744 μ; 5. 0,7133 μ; 6. 0,6060 μ.

Theoretisches. Diese Banden stehen zueinander fast genau im Verhältnis eines Grundtones (3,3 μ) zu harmon. Obertönen. Wenn man sie einem fast harmon. linearen Oszillator zuschreibt u. die Energie nach der Quantentheorie eines solchen berechnet, so erhält man nur dann eine Übereinstimmung mit der Erfahrung, wenn man — den Ergebnissen der Wellenmechanik entsprechend — die Quantenzahlen $^1/_2$, $^3/_2$, $^5/_2$ .... (statt 1, 2, 3 ....) nimmt. (Physical Rev. [2] **32**. 618—23. Okt. 1928. Bryn Mawr Coll., Bryn Mawr, Pa. u. United Gas Improvement Co., Philadelphia, Pa.) Rabinowitsch.

Emil Abderhalden und **Ernst Rossner**, *Vergleichende Untersuchungen über die Lichtabsorption im Ultraviolett durch α-Aminosäuren.* Im Vorliegenden wurden Ergebnisse früherer Arbeiten von Abderhalden u. Haas (C. **1927**. II. 380) ergänzt u. Ergebnisse der Unterss. von Ley u. Arends (C. **1928**. I. 1263) bestätigt. Untersucht wurde die Lichtabsorption von d-Alanin, das einmal aus W. umkrystallisiert, im anderen Falle aus wss. Lsg. mit absol. A. gefällt war. Unterschiede in der Absorption der beiden Fraktionen konnten im Gegensatz zu früheren Befunden nicht wieder erhalten werden. Weiterhin wurden Aufnahmen von Aminosäuregemischen in verschiedenen Mengenverhältnissen, u. zwar von $^1/_2$-mol. Glykokoll- u. $^1/_2$-mol. Alaninlsg.-Gemischen, von $^1/_2$-mol. Alanin- u. $^1/_2$-mol. Valinlsg.-Gemischen gemacht. Die Absorption ergab für beide Gemische eine gerade ansteigende Absorptionskurve, während Gemische von $^1/_{10}$-mol. Glykokoll- u. $^1/_{10}$-mol. Glycinanhydridlsg., von $^1/_5$-mol. Alanin- u. $^1/_5$-mol. Alaninanhydridlsg. ungleichmäßige, aber stetig ansteigende Kurven zeigten. Die Absorptionskurve der α-Aminoisobuttersäure stimmte mit der von Ley angegebenen überein. Die Absorptionskurven von Leucylglycin, Glycylleucin, Glycylleucinanhydrid liegen nach den neueren Aufnahmen etwas enger zusammen. Durch eine Eichung der Wellenlängenskala des verwendeten U.-V.-Spektrographen ergab sich, daß die früher erhaltenen Werte zu korrigieren sind, da das Spektrum zu weit nach dem sichtbaren Teil verschoben war. Neu aufgenommen wurden Oxyaminosäuren: Serin, Oxyprolin, 3,4-Dioxyphenylalanin, Tyrosin, u. mit den Aufnahmen der entsprechenden Aminosäuren (Alanin, Prolin, Phenylalanin) verglichen. Während bei den aromat. Aminosäuren ein erheblicher Unterschied im Verlauf der Absorptionskurven vorhanden war, zeigten die Kurven von Prolin, Oxyprolin u. von den aliphat. Aminosäuren einen sehr ähnlichen Verlauf. Zum Vergleiche wurde noch die Pyrrolidoncarbonsäure opt. untersucht, deren Absorptionskurve von den entsprechenden anderen Kurven ziemlich weit abliegt. (Ztschr. physiol. Chem. **176**. 249—57. 1928. Halle, Physiol. Inst. d. Univ.) Mahn.

Emil Abderhalden und **Ernst Rossner**, *Weitere Studien über die Lichtabsorption im Ultraviolett durch α-Aminosäuren, Polypeptide, 2,5-Dioxopiperazine und Betaine.* Nach sorgfältigster Reinigung, da schon sehr geringe Mengen von Verunreinigungen die Absorptionsverhältnisse weitgehend verändern können, wurden Aufnahmen folgender Verbb. gemacht: *Glycylglycin, d,l-Leucylglycin, Glycyl-d,l-leucin, d,l-Leucylglycylglycin, Glycinanhydrid* u. *d,l-Leucylglycinanhydrid.* Die Absorptionskurven der

Aminosäuren bzw. Peptide verlaufen fast geradlinig, die Kurven der entsprechenden *2,5-Dioxopiperazine* sind fast parallel zu den Aminosäurekurven. Weiterhin werden die Kurven von *Betain, Betainchlorhydrat, Hordenin* u. *Hordeninchlorhydrat* mitgeteilt. Außerdem wurde das spektrograph. Verf. dazu verwendet, um zu prüfen, ob vollständig reines *Cystein* sich spontan in *Cystin* umwandelt. Aus reinem *Cysteinchlorhydrat* wurde unter Anwendung aller Vorsichtsmaßregeln freies Cystein dargestellt. Die verwendeten Lsgg. wurden in Quarzgefäßen unter äußerster Vorsicht aufbewahrt. Es zeigte sich dabei, daß sich das Cystein in wss. Lsg. allmählich, nach den aufgenommenen Kurven zu schließen, in Cystin umwandelt. Aufnahmen von Cystin-, Cysteinchlorhydrat in wss. oder salzsaurer Lsg. ergaben unter sich keinen wesentlichen Unterschied. Der bisherige Befund, daß Cysteinlsgg. beim Stehen allmählich Kurven geben, die zwischen denen reiner Cystein- u. reiner Cystinkurven liegen, soll kein endgültiger sein, sondern dazu anregen, Cysteinlsgg. mit einem höheren Reinheitsgrade bzw. größerer Stabilität, als es das verwendete Präparat erlaubte, herzustellen. Weiterhin wird noch gezeigt, daß es zweckmäßig wäre, bei der Auswertung spektrophotometr. Aufnahmen nicht allein die absol., molekulare, sondern, wie es z. B. bei Peptiden eindeutig erscheint, die äquivalente Konz. bei Vergleichen zu berücksichtigen. (Ztschr. physiol. Chem. **178**. 156—63. 20./9. 1928. Halle, Physiol. Inst. d. Univ.) Mahn.

K. S. Krishnan, *Einfluß der Temperatur auf den Ramaneffekt.* (Vgl. Pringsheim, C. **1928**. II. 1530.) In Übereinstimmung mit einer früheren Mitteilung (Raman u. Krishnan, C. **1928**. II. 1860) findet Vf. bei mikrophotometr. Messungen des mit der 4358-Gruppe des Hg-Bogens angeregten *Kohlenstofftetrachlorid*spektrums bei 34° u. 81°, daß die Raman-Linien von höherer Frequenz bei Erhöhung der Temp. an Intensität zunehmen, während dabei die Linien niederer Frequenz an Intensität abnehmen. (Nature **122**. 650. 27/10. 1928. Calcutta, 210 Bowbazar Street.) Behrle.

S. Ramachandra Rao, *Einfluß der Gestalt der Moleküle und ihrer Assoziation auf die Streuung in Flüssigkeiten.* I. Teil: *Fettsäuren und Alkohole.* In Gasen ist die Depolarisation des Streulichtes nur durch die Anisotropie der einzelnen Moll. gegeben; in Fll. überlagert sich die Anisotropie des Kraftfeldes zwischen denselben u. zwar wird durch das intermolekulare Kraftfeld die Wrkg. der Anisotropie der Moll. zum Teil kompensiert. Um aus der gesamten Anisotropie auf diese Anteile schließen zu können, werden Intensität u. Depolarisationsgrad bei verschiedenen Tempp. an folgenden Substanzen gemessen: *Methyl-* bis *Butylalkohol, Essig-, Propion-* u. *Buttersäure.* Der zur Berechnung der molekularen Anisotropie notwendige Wert für die Kompressibilität ist nur bei tieferen Tempp. bekannt. Aus der Intensität u. dem Depolarisationsgrad des Streulichtes kann nach einer Formel von Ramanathan die Kompressibilität berechnet werden. Es zeigt sich, daß die gemessene u. berechnete Kompressibilität bei manchen Fll. (insbesondere assoziierenden) schlecht übereinstimmen, doch wird bei höheren Tempp. die Diskrepanz kleiner. In diesen Fällen wird der gemessene Wert der Kompressibilität auf höhere Temp. extrapoliert der Rechnung zugrunde gelegt.

Ergebnisse: Der Depolarisationsgrad ist bei Methylalkohol zwischen 30 u. 75° konstant u. fällt dann ab. Bei den anderen Alkoholen findet bereits bei 30° ein Abfall statt, der mit der Größe des Alkyls zunimmt; denselben Verlauf hat Essigsäure, während in Propion- u. in Buttersäure bei 30° ein Abfall stattfindet, bei etwas höherer Temp. sich ein Gebiet der Temp.-Unabhängigkeit anschließt, auf das wieder ein Abfall folgt. Die Anisotropie wächst bei den Alkoholen mit zunehmender Temp.; bei den Fettsäuren zeigt sie komplizierteren Verlauf, insbesondere ein ausgeprägtes Minimum; doch ist bei diesen Stoffen die Kenntnis der Kompressibilitäten teilweise so unvollständig, daß die Kurven nur als Näherung aufzufassen sind. (Indian Journ. Physics **3**. 1—19. 30/9. 1928.) Eisenschitz.

S. Ramachandra Rao, *Einfluß der Gestalt der Moleküle und ihrer Assoziation auf die Lichtstreuung in Flüssigkeiten.* II. Teil: *Aromatische Stoffe.* (I. vgl. vorst. Ref.) Die Messungen werden auf *Benzol, Toluol, Anilin, Brom-, Nitro-* u. *Äthylbenzol* ausgedehnt. Bei den KW-stoffen ist der Depolarisationsgrad bei 30° temperaturunabhängig u. fällt bei höherer Temp. ab; bei den anderen Stoffen beginnt das Gebiet des Abfalls bereits bei 30°. Die Anisotropie fällt bei Nitrobenzol u. Anilin zuerst ab u. steigt nach einem tiefen Minimum wieder an. Bei den übrigen Substanzen steigt sie mit der Temp. an. Bei Nitrobenzol u. *Anilin* ist infolge Assoziation die aus der Intensität des Streulichtes berechnete Kompressibilität nicht in Übereinstimmung mit der gemessenen. Auffallend ist die geringe Anisotropie des Nitrobenzols bei 100°,

welche geringer ist als die der übrigen Substanzen, während sie bei Zimmertemp. am größten ist. (Indian Journ. Physics **3**. 21—30. 30/9. 1928. Chidambaram, Sri Minakshi Coll.) Eisenschitz.

R. de Mallemann, *Über das innere Polarisationsfeld.* Mathemat. Es wird eine neue theoret. Formel für das *Brechungsvermögen* aufgestellt. (Compt. rend. Acad. Sciences **187**. 720—22. 22/10. 1928.) K. Wolf.

John Q. Stewart und **Serge A. Korff**, *Brechungsindex des Natriumdampfes und Breite der D-Linie in Absorption.* Die theoret. Abhängigkeit des Brechungsindex in der Nähe der *D*-Linien von der Breite dieser Linien in Absorption wird mit Hilfe klass. Dispersionsformeln (Na-Atom als einfacher harmon. Resonator mit Eigenfrequenzen D_1 u. D_2) berechnet, u. die erhaltene Formel durch vorläufige Verss. bestätigt. (Physical Rev. [2] **32**. 676—80. Okt. 1928. Princeton, N. Y.) Rabinowitsch.

R. N. Jones, *Anomale magnetische Drehung der Polarisationsebene im angeregten Neon.* Angeregtes Ne absorbiert bekanntlich die von $2\,s_2$, $2\,s_3$, $2\,s_4$ u. $2\,s_5$ ausgehenden Hauptserienlinien u. zeigt in ihrer Nähe anomale Dispersion. Vf. findet, daß angeregtes Ne im Magnetfeld auch anomale Drehung der Polarisationsebene in der Nähe der von $2\,s_3$, $2\,s_4$ u. $2\,s_5$ (Triplett $2\,^3P_{0,1,2}$ in der neuen Bezeichnung) ausgehenden Linien zeigt. Die Linien, die von $2\,^1P_1$ ($2\,s_2$) ausgehen, zeigen keinen meßbaren Effekt. An 16 Linien wird die Drehung quantitativ bestimmt. Sie ist negativ u. symmetr. an beiden Seiten der Linie. Die Dispersionskonstanten des angeregten Ne werden aus diesen Daten nach theoret. Formeln von Kuhn (C. **1927**. I. 2511) berechnet u. mit den Ergebnissen verglichen, die Kopfermann u. Ladenburg (C. **1928**. I. 2904) direkt aus der Messung der anomalen Dispersion gewonnen haben. (Physical Rev. [2] **32**. 681—88. Okt. 1928. Univ. of Chicago, Ryerson Phys. Lab.) Rabinowitsch.

A. Petrikaln, *Über den Ursprung des Luminescenzleuchtens des Phosphors.* (Vgl. C. **1924**. I. 2231.) Zur Feststellung des Ursprungs der Phosphorlumineszenz werden Unterss. der *Emissions-* u. *Absorptionsspektren* des P_2O_5 u. P_2O_3 ausgeführt. Bei den Verss., P_2O_5 anzuregen, wurde immer nur das Bandenspektrum des durch Abspaltung entstandenen O_2 gefunden. Bei sorgfältig gereinigtem P_2O_5 ist im Quarzultraviolett keine Absorption festzustellen. Das Spektrum des P_2O_3-Dampfes bei Elektronenanregung ergibt ein Bandenspektrum. das mit dem Phosphorluminescenzspektrum vollkommen ident. ist. Bei der Erregung findet unter Bldg. nichtflüchtiger Oxyde (darunter P_2O_5) eine Zers. statt, die um so schneller verläuft, je größer die Elektronenenergie ist. P_2O_3 gibt ein kontinuierliches Spektrum im Sichtbaren u. ein aus zwei Bandensystemen bestehendes Bandenspektrum. Das langwellige Bandensystem im Gebiet von λ 3586 bis 3240 Å konnte teilweise, das kurzwellige System im Gebiet von λ 2636 bis 2365 Å vollständig analysiert u. in ein Bandenkantenniveauschema eingeordnet werden. Es wird vermutet, daß das kontinuierliche Spektrum dem festen P_2O_5 zuzuschreiben ist. — Für das Zustandekommen des Phosphorluminescenzspektrums ist anzunehmen, daß die Bildungsenergie des P_2O_5 durch Strahlung oder durch einen Zusammenstoß mit dem P_2O_3-Mol. auf dieses übergeht, das dadurch angeregt wird u. strahlt. (Ztschr. Physik **51**. 395—409. Okt. 1928. Riga, Photochem. Lab. d. Univ.) Leszynski.

Otto Stuhlman jr. und **A. F. Daniel**, *Die durch Röntgenstrahlen und durch Erwärmung hervorgerufene Phosphorescenzstrahlung des Kunzits.* Die Unters. der durch Röntgenstrahlen am Kunzit erzeugten Phosphorescenzstrahlung zeigt, daß diese im wesentlichen aus Banden bei 569 mμ u. 440 mμ besteht, also ident. ist mit der durch Kathodenstrahlenbeschießung verursachten Lumineszenz. — Die bei 235° auftretende Thermophosphorescenz zeigt zwei Banden bei 640 mμ u. 500 mμ u. scheint einem Oxydationsvorgang im Krystall unter dem Einfluß der Erwärmung zuzuschreiben zu sein. (Journ. opt. Soc. America **17**. 289—93. Okt. 1928. North Carolina, Univ.) Klu.

Jean Perrin und **Choucroun**, *Geschwindigkeit photochemischer Reaktionen.* (Vgl. C. **1926**. II. 2029.) Für die Oxydation von *Indigocarmin* in Ammoniumoxalat durch Luft unter Einw. von violettem Licht ergab sich, daß die Entfärbungsgeschwindigkeit dieselbe ist für gleiche Mengen bei Konzz. von 1 : 100 u. 1 : 20000. Das ist das Massenwirkungsgesetz. Die Oxydation von *Helianthin* in Oxalsäure u. hierauf in Ammoniumoxalat, wo sie langsamer verläuft, ergibt, daß das Massenwirkungsgesetz ebenfalls anwendbar ist, wenn die Lsg. Fluorescenzvermögen besitzt u. demzufolge die mittlere Lebensdauer im aktivierten Zustande stark von der Konz. abhängig ist. (Compt. rend. Acad. Sciences **187**. 697—98. 22/10. 1928.) K. Wolf.

Mate Mudrovčić, *Über Farbstoffsensibilisatoren und geeignete Farbstoffe für das Ausbleichverfahren.* Vf. berichtet über eine systemat. Unters., deren Ziel es war, festzustellen, auf welche Klassen von Farbstoffen Thiosinamin u. dessen Derivv. sowie Piperonal u. dessen Derivv. am meisten wirken, ferner welche Wrkg. die Substitution der H-Atome des Thioharnstoffs u. Thiosinamins durch verschiedene Gruppen auf das Sensibilisierungsvermögen ausübt. Die Verss. wurden in wss. u. alkoh. Lsg., auf Papier, in Gelatine u. in Kollodium ausgeführt. Als Sensibilisatoren wurden untersucht: *Thiosinamin, Diäthylallylthioharnstoff, Äthylthioharnstoff, Phenylallylthioharnstoff, Diphenylthioharnstoff, Phenylthioharnstoff, Diallylthioharnstoff, Acetylallylthioharnstoff, α-Naphthylallylthioharnstoff, β-Naphthylallylthioharnstoff, β-Dinaphthylthioharnstoff, Methylenthioharnstoff, Methylenharnstoff, Allylharnstoff, Diallylharnstoff, Phenylharnstoff, Allylguanidinsulfat, Allylguanidin, Thiosemicarbazid, Allylthiosemicarbazid* ($CH_2=CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot NH_2$), *Phenylallylsemicarbazid (symm.), Hydrazin-N-N'-bisthiocarbonsäureallylamid* ($C_3H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_3H_5$), *β-Naphthylallylthiosemicarbazid* (aus β-Naphthylhydrazin u. Senföl, F. 156—157°), *Methylallylthiosemicarbazid* (aus Methylhydrazinsulfuricum, Senföl, Alkali u. etwas A., F. etwa 51°), *Anethol, Piperonal, Piperonaloxim, Piperonalanilid, Piperonyloin, Piperonylsäureamid, Piperonylacrylsäure, Piperonalthiosemicarbazon, Piperonalnatriumbisulfitverb., Glyoxal, Glyoxalnatriumbisulfitverb., Glyoxaldioxim, Dimethylglyoxim, Acrolein-Natriumbisulfitverb., Acroleinammoniak* (durch Einleiten von NH_3 in äth. Lsg. von Acrolein, hellgelbes Prod.), *Zimtsäure, Campheroxim, Benzaldoxim, Benzalsemicarbazon, Formamid.* α-Naphthylallylthioharnstoff (F. 142—143°) u. β-Naphthylallylthioharnstoff (F. 106—108°) werden dargestellt durch etwa zweistündiges Kochen von α- bzw. β-Naphthylamin mit Allylsenföl gel. in Toluol, wobei außer den Naphthylallylthioharnstoffen auch *α-Dinaphthylthioharnstoff* (F. 198—199°) bzw. *β-Dinaphthylthioharnstoff* (F. 192—193°) entsteht. Von den untersuchten Sensibilisatoren ist für alle Farbstoffe Allyldiäthylharnstoff am brauchbarsten, Neosalvarsan bzw. Formaldehydsulfoxylat (vgl. Kögel u. Steigmann, Photogr. Industrie 23 [1925]. 1169) sind ebenso wie Natriumdisulfit, Acetonsulfit u. Piperonalnatriumbisulfit für manche Farbstoffe wirksamer, aber prakt. unbrauchbar, weil der Vorgang teilweise reversibel ist u. zum Teil schon im Dunkeln eintritt. Weder in Lsg. noch in Gelatine wirken Methylenharnstoff (schon wegen der Unlöslichkeit), Phenylharnstoff, Glyoxaldoxim, u. Dimethylglyoxim. Glycerin wirkt in Gelatine stark, ist aber in Lsg. unwirksam; ähnlich verhält sich Formamid u. fast unwirksam in Lsg. ist auch Piperonal, Piperonyloin, Piperonylsäureamid u. Campheroxim. Bei den Thioharnstoffen ist schon bei Eintritt der Phenyl- oder Naphthylgruppen eine Wrkg. bemerkbar, besser wirkt bereits Äthylthioharnstoff, während bei Eintritt einer Allylgruppe eine außerordentliche Steigerung der sensibilisierenden Wrkg. zu beobachten ist. Die Substitution von H-Atomen des Thiosinamin durch andere Gruppen bewirkt weitere Steigerung des Sensibilisierungsvermögens (vgl. Kögel u. Steigmann, l. c.), dagegen vermindert die saure Acetylgruppe das Sensibilisierungsvermögen.

Die zur Sensibilisierung durch Thiosinamin u. seine Derivv. geeignetsten Farbstoffe befinden sich in der Gruppe der Thiazine, Oxazine u. Azine, dann folgen Pyronine, u. bedeutend weniger sensibilisierbar sind die Triphenyl-, Acridin-, Nitro- u. einige Azofarbstoffe. Tartrazin ist verhältnismäßig wenig sensibilisierbar. Untersucht wurden: *Lautsches Violett, Methylenblau, Flavindulin, Brillentalizarinblau, Capriblau GON*, verschiedene Arten *Kresylblau, Nilblau, Neumethylenblau, Delphinblau, Phenosafranin, Rhodulinrot B, Rhodulinblau, Rosindulin 2 B, Naphthazinblau, Flavindulin O, Pyronin G, Rhodamin S, Erythrosin, Echtsäureblau R, Rhodamin S, Malachitgrün, Patentblau, Tartrazin, Korallinrot, Korallingelb, Phosphin, Rheonin A konz., Acridonorange NO, Naphtholgelb S, Martins Gelb, Aurantia, Azosäurerubin B, Azoeosin B, Sulfocyanin GR extra; Curcumin (nat.), Rhodulingelb 6 G, Rhosulinreinblau.* — Aus den Ergebnissen kann geschlossen werden, daß eine weitgehende Analogie zwischen den Ausbleichfarbstoffen u. den photograph. Desensibilisatoren, für die die Gruppe $-Ar-N-$ charakterist. ist, besteht. Das Ausbleichen wird durch Red. der Farbstoffe gedeutet. Die Gruppe $-C-$ scheint das Ausbleichen durch Thiosinamin nicht zu fördern, ohne $-Ar-N-$ sogar zu hindern. Vf. diskutiert die Ergebnisse vom Standpunkt der Baurschen Theorie (vgl. C. 1928. II. 1978). — Vf. berichtet kurz von Verss., farbige Kopien mittels des Ausbleichverf. herzustellen. Am geeignetsten von den untersuchten Farbstoffen waren für Blau: Capriblau GON, für Rot: Rosindulin 2 B u. für Gelb:

Flavindulin O. Die Farbstoffe bleichen nicht ganz rein aus. Kopierdauer für Autochromien beträgt in der Sonne (Juni) weniger als 15 Minuten. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. **26**. 171—92. Okt. 1928. Sušak, Jugoslavien, Realgymnasium.) Leszynski.

Herbert J. Reich, *Der lichtelektrische Effekt in Glimmentladungsröhren.* Die Tatsache, daß in edelgasgefüllten Entladungsröhren mit selbständiger Entladung die Werte der Zünd- u. Löschspannung durch Beleuchtung der Elektroden herabgesetzt werden können, wird auf ihre Ursachen untersucht. Die beobachteten Erscheinungen lassen sich erklären durch das Auftreten eines lichtelektr. Effektes an den Elektroden, dessen langwellige Grenze bei 6800 Å darauf hinweist, daß er durch das Vorhandensein geringer Mengen von Alkalimetallen auf den Elektrodenoberflächen hervorgerufen wird. (Journ. opt. Soc. America **17**. 271—88. Okt. 1928. Ithaca, New York, Cornell Univ.) Klumb.

N. R. Campbell, *Die lichtelektrischen Eigenschaften dünner Häute der Alkalimetalle* (Vgl. C. **1928**. I. 1263.) Anlaß zur vorliegenden Unters. war die zufällige Entdeckung, daß die Anoden gasgefüllter K-Photozellen den Schwellenwert der lichtelektr. Empfindlichkeit bedeutend nach Rot verschoben zeigten gegenüber den Kathoden. Als wesentliche Ursache hiervon wurde die dorthin destillierte *dünne* K-Schicht erkannt. Die ausführlich geschilderten Verss. hatten wesentlich zum Zweck die Entwicklung der Herstellungstechnik der dünnen Alkalimetallhäute, das Studium der Einw. verschiedener Unterlage- u. Kathodenmaterialien, sowie der Rolle der verwendeten Gasfüllung zwecks Erreichung höchster Rotempfindlichkeit. Es ergab sich, daß dünne Häute, die nach Verdampfung zuvor durch Sublimation erzeugter Schichten übrigblieben, nach Durchgang einer elektr. Entladung in Wasserstoff, eine sehr beträchtliche u. haltbare Rotempfindlichkeit zeigten. Die bei Bestrahlung mit $\lambda = 8000$ Å erhaltenen Photoströme waren von derselben Größenordnung, wie die von n. Kaliumzellen bei 4500 Å zu erhaltenden. Die Empfindlichkeit hängt stark vom Material der Unterlage ab. In Analogie zu den von Langmuir u. Mitarbeitern untersuchten Schichten aus Cs, W u. O wird auch für die vorliegenden Häute Zus. aus mehreren monomolekularen Schichten angenommen. Hinweise, die sich aus den Beobachtungen ergeben für Beziehungen zwischen Thermionen- u. Photoelektronenemission werden diskutiert. (Philos. Magazine [7] **6**. 633—48. Okt. 1928. Wembley, Res. Staff Gen. Electr. Co.) Kyr.

Abram F. Joffe, The physics of crystals; ed by **Leonard B. Loeb** 1928. New York: Mc Graw-Hill 1928. (198 S.) 8°. Lw. $ 3.—.

Theodore Lyman, The spectroscopy of the extreme ultra-violet. Diag. 2nd. ed. London: Longmans 1928. (168 S.) 8°. (Monographs on physics.) 10 s. 6 d. net.

Erwin Schrödinger, Vier Vorlesungen über Wellenmechanik, geh. an d. Royal Institution in London im März 1928. Übers. von Hans Kopfermann. Berlin: J. Springer 1928. (V, 57 S.) 8°. M. 3.90.

A_2. Elektrochemie. Thermochemie.

Adolf Smekal, *Elektrizitätsleitung und Diffusion in krystallisierten Verbindungen.* Nach einer Darst. seiner Auffassung über die Unregelmäßigkeiten im Gitterbau realer Krystalle u. deren Auswirkung auf verschiedene Krystalleigg. (vgl. C. **1928**. II. 1609) zeigt Vf., daß auch der Mechanismus des elektr. Leitvermögens u. der Diffusionsvorgänge in krystallisierten Verbb. wesentlich mit den Abweichungen des Krystallbaus aller wirklichen Krystalle vom idealen Krystallgitter zusammenhängt. Die Durchführung dieses Ansatzes liefert eine bisher allgemein gültige Formeldarst. für die Temperaturunabhängigkeit des Leitvermögens, sowie eine in allen Fällen zutreffende Beurteilung des Leitungscharakters, gleichgültig, ob Ionen- oder Elektronenleitung in Betracht kommen. Die genauere Analyse der Temperaturabhängigkeit liefert ein quantitatives Maß für die Abweichungen des Realkrystalls vom Idealgitter, ferner eine gesonderte Best. der Wanderungsgeschwindigkeiten u. Dissoziationsgrade der am Leitungsvorgang beteiligten Arten von Elektrizitätsträgern. Die Wanderungsgeschwindigkeiten u. Dissoziationsgrade sind in einfacher Weise von den Fajansschen Deformationseigg. der Krystallbausteine abhängig. Ein direkter Rückschluß aus dem Leitungscharakter eines festen Stoffes auf die chem. Bindungsart seines Krystallgitters ist nicht möglich, weil der Leitungscharakter in vielen Fällen nur durch die Deformationsverhältnisse der „Lockerbausteine" des Realkrystalles bestimmt wird, nicht aber durch jene seiner Gitterbausteine. (Ztschr. Elektrochem. **34**. 472—80. Sept. 1928. Wien.) Frankenburger.

W. J. de Haas und **J. Voogd**, *Über die Supraleitfähigkeit von Gallium.* Es wurde *Ga* benutzt, das 0,16% In, 0,10% Zn, 0,01% Pb u. eine Spur Na als Verunreinigungen enthielt. Es wurden zwei Widerstände Ga-2 u. Ga-3 angefertigt, von denen Ga-3 bis zu 0,3% mit In verunreinigt wurde. Der Verlauf des Widerstandes wurde durch direkte Widerstandsmessung bis zur niedrigsten erreichbaren Temp. u. nur in dem nichtkompensierten Erdmagnetfeld untersucht. 2 Tabellen bringen das Zahlenmaterial. Es zeigt sich, daß die Widerstände sehr stromempfindlich sind. Beim Sprungpunkt von In (3,42° K.) tritt bei Ga-3 eine kleine besondere Abnahme des Widerstandes auf. Vergleicht man das Verh. der Widerstände untereinander, so ergibt sich, daß der indiumreichere im Temp.-Gebiet von 4,2° K. bis 1,1° K. viel stärker abnimmt. (Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, wisk. natk. Afd. **37**. 702—05. 29/9. 1928. Leiden, Univ.) K. Wolf.

Edm. van Aubel, **W. J. de Haas** und **J. Voogd**, *Neue Supraleiter.* Vff. untersuchten das Verh. des elektr. Widerstandes von Verbb. zweier Metalle bei niedrigen Tempp., von denen eine der Komponenten zu den supraleitenden Metallen gehört. Es wurden Stäbchen von Cu_3Sb, Ag_3Sb, Ag_3Sn, Cu_3Sn, Bi_5Tl_3, $SbSn$ u. ein Stäbchen einer Legierung von Sb u. Sn mit 40,21% Sb untersucht. Die Messungen wurden zwischen 0 u. —259° durchgeführt. 2 Tabellen bringen das Zahlenmaterial. Die Widerstände von Cu_3Sb u. Ag_3Sb sind wenig von der Temp. abhängig. Die Widerstände aller Stäbchen nehmen weniger ab als die ihrer Komponenten. Alle Widerstandskurven weisen einen Wendepunkt auf. — Für die Widerstandsmessungen in fl. He wurden die Widerstände von Ag_3Sn, Cu_3Sn, Bi_5Tl_3, SbSn u. *Sb-Sn-Legierung* benutzt. 7 Tabellen bringen das Zahlenmaterial. Bei den Widerständen von den drei letztgenannten Verbb. tritt Supraleitfähigkeit auf. Bemerkenswert ist, daß Bi_5Tl_3 bereits über dem Kp. von He supraleitend wird. Tl wird erst bei 2,47°K. supraleitend u. Bi behält sicher bis 1,5 K. seinen vollen Widerstand. Es ergibt sich somit eine enorme Verschiebung des Sprungpunktes. Es ist nicht wahrscheinlich, daß hierfür eine Verunreinigung durch Pb verantwortlich zu machen ist. Bei den drei vorgenannten Stoffen entsteht die Supraleitfähigkeit demnach leichter als bei der supraleitenden Komponente. (Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, wisk. natk. Afd. **37**. 706—13. 29/9. 1928. Leiden, Univ.) K. Wolf.

J. C. Mc Lennan, **C. D. Niven** und **J. O. Wilhelm**, *Der Widerstand von Cäsium, Cobalt und Chrom bei niedrigen Temperaturen.* (Vgl. Mc Lennan u. Niven, C. **1927**. II. 1442.) Fortsetzung der zitierten Arbeit. Der Widerstand von Cs wurde bei Zimmertemp. sowie bei den Tempp. von fl. Luft, H_2 u. He gemessen. Der Temp.-Gradient des Widerstandes verläuft beim Cs steiler als bei den anderen Alkalimetallen u. fällt im Gegensatz zur Regel noch unterhalb 4° K. ab. Dies u. seine hohe Kompressibilität wird an Hand der Elektronenkonfigurationstabelle der Alkalimetalle auf das Fehlen der vierzehn 4_4-Elektronen bei Cs zurückgeführt. Bei 2,2° K. wurde keine Supraleitfähigkeit gefunden. — Für Co wurde bei 20° noch der Widerstand zu 6,85 Mikroohm gemessen, der Temp.-Gradient ist geringer als beim Cr. Für beide wurde bei ca. 2,5° K. noch keine Supraleitfähigkeit gefunden. Die spezif. Widerstände für Cr, Fe, Co, Ni u. Cu werden, mangels Meßbarkeit beim abs. Nullpunkt, bei 20,6° K. miteinander verglichen. Der spezif. Widerstand geht in dieser Reihe durch ein Minimum bei Fe u. steigt über Co zu Ni, um für Cu einen ganz besonders niedrigen Wert anzunehmen, woraus hervorzugehen scheint, daß gutes Leitvermögen an vollständige Elektronensysteme am Kern gebunden ist. Hieraus würde folgen, daß sechs 3_3 Elektronen (Fe) ein ziemlich stabiles System bilden. Vf. betont allgemein die Bedeutung der Kernstruktur für das Leitvermögen der reinen Metalle. (Philos. Magazine [7] **6**. 672—77. Okt. 1928. Toronto, Univ.) Kyropoulos.

J. C. Mc Lennan, **C. D. Niven** und **J. O. Wilhelm**, *Das elektrische Leitvermögen von Arsen und Antimon bei niedrigen Temperaturen.* Die Vff. beschreiben eine Ofenkonstruktion, die durch Inhomogenität der Temp.-Verteilung gekennzeichnet ist u. mittels deren sie in einem besonders geformten Glasrohr kleine As-Einkrystalle erzeugten. Möglichkeiten der Ausbildung der Methode zur Erzeugung größerer Krystalle werden angedeutet. Einkrystalle von Sb wurden gleichfalls in Glasrohren nach dem Verf. von Bridgman hergestellt. Das elektr. Leitvermögen wurde von 298 bis zu 2,42° K (fl. He) gemessen u. ist graph. u. tabellar. als Verhältnis der Widerstände bei Meßtemp. R/R_0 u. 0° wiedergegeben. Wie bei den meisten Metallen nähert sich R bei niedrigen Tempp. einem konstanten Werte u. weicht auch in seinem sonstigen Verlauf

nicht vom n. ab. Supraleitfähigkeit wurde nicht gefunden. (Philos. Magazine [7] **6**. 666—72. Okt. 1928. Toronto, Univ.) Kyropoulos.

J. C. McLennan, C. D. Niven und **J. O. Wilhelm**, *Die Wirkung von Cadmium als Verunreinigung von Blei auf das Leitvermögen des Bleis.* Die vorliegende Arbeit stellt den Anfang einer systemat. Unters. dar, die den Einfluß von Beimengungen auf die Supraleitfähigkeit aufzuklären bezweckt. Einleitend werden die vorauszusetzenden Möglichkeiten der Legierungsbildung u. die voraussichtlichen Einflüsse auf die Supraleitfähigkeit erörtert, sowohl für den Fall der Beimengung eines Supraleiters, wie eines Nicht-Supraleiters. Die Messungen wurden weniger auf genaueste Festlegung von Tempp. des Sprungpunktes, als auf die Aussage abgestellt, ob dieser, bei einer Vergleichsmessung, beim reinen Stoff u. bei seiner Legierung bei derselben Temp. eintritt. Aus destilliertem Cd u. reinstem Pb (Bureau of Standards) wurden Lsgg. mit 0,127; 1,19; 1,88; 2,76 u. 5,19% Cd hergestellt. Gemessen wurden die Widerstände bei Zimmertemp. sowie bei den Tempp. der fl. Luft, des fl. H_2 u. nahe der Temp. des fl. He. Die Messungen sind graph. u. tabellar. dargestellt u. lassen darauf schließen, daß der Cd-Zusatz nach seinem Betrag die Temp. beeinflußt, bei der der Widerstand einer Legierung gänzlich verschwindet, nicht aber die Temp. des Beginns des Eintretens der Supraleitfähigkeit. D. h. der Widerstand der Legierungen zeigte im Sprungpunkt des Pb einen plötzlichen Abfall, ohne jedoch zu verschwinden. Es wird als wahrscheinlich angesehen, daß noch in der Legierung mit 5,19% Cd im supraleitenden Zustand ununterbrochene Ketten von Pb-Atomen bestehen. — Die Widerstände der Legierungen zeigen ausgesprochene Alterungseffekte, die noch untersucht werden sollen. (Philos. Magazine [7] **6**. 678—85. Okt. 1928. Toronto, Univ.) Kyr

E. S. Keeping, *Die Dissoziation von reinem Quecksilber.* Vf. gibt theoret. Unterlagen dafür, daß Verss. über die Leitfähigkeit anderer verd. Amalgame wohl kaum die Berechnung von Bradley (C. **1928**. II. 2706) über die Anzahl von Elektronen pro ccm *Hg* bestätigen werden. (Nature **122**. 728. 10/11. 1928. Univ. Coll. of Swansea.) Behrle.

Henry S. Simms, *Die Wirkung von Salzen auf schwache Elektrolyten.* II. *Berechnung von sich überlagernden Konstanten.* (I. vgl. C. **1928**. II. 2105.) Wenn die Titrationskonstanten einer zwei- oder mehrwertigen Säure nahe beieinander liegen, lassen sich die Titrationsindices (P_G') nach dem in I. Mitt. beschriebenen Verf. nur dann genau berechnen, wenn die Ionenstärke immer dieselbe ist. Sind die Ionenstärken verschieden, dann kann man so die Titrationsindices näherungsweise berechnen u. gegen $\sqrt{\mu}$ auftragen, um aus der Kurve auf genauere Titrationsindices zu extrapolieren; aus den danach berechneten genauen Titrationsindices kann man die Dissoziationsindices erhalten, die, gegen $\sqrt{\mu}$ aufgetragen, bei verd. Lsg. gerade Kurven ergeben müssen. Aus deren Neigung läßt sich, wie in I. Mitt. beschrieben, auf die Übereinstimmung mit der modifizierten Debye-Hückelschen Theorie schließen. Es werden Berechnungstabellen für die in I. Mitt. genannten Säuren mit NaCl- u. $MgCl_2$-Zusatz gegeben. Eine Titrationskurve für Citronensäure zeigt den Einfluß des Salzzusatzes. (Journ. physical Chem. **32**. 1495—1515. Okt. 1928. Princeton, Rockefeller-Inst. f. Med. Res.) R. K. Müller.

Jean Becquerel und **W. J. de Haas**, *Über die Gesetzmäßigkeit der Magnetisierung fester Krystalle. Zerlegung des Faradayeffektes in zwei Effekte verschiedenen Ursprunges. Diamagnetische und paramagnetische Drehung der Polarisationsebene.* Ausführliche Mitt. der bereits (C. **1928**. II. 2334) referierten Arbeit. Vff. liefern den Nachweis der Existenz einer paramagnet. Drehung der Polarisationsebene (vgl. Ladenburg, C. **1928**. I. 883). Es wurde für einige Wellenlängen u. für einige sehr niedrige Tempp. die Variation des magnet. Drehungsvermögens als Funktion der Feldstärke bestimmt. Hierfür eignet sich unter den einachsigen Krystallen *Tysonit* (La, Ce, Nd + Pr)F_3. Die paramagnet. Drehung von Tysonit wird graph. dargestellt. Bei 4,21° ist die Drehung nicht mehr dem Felde proportional. Das Gesetz der Änderung des magnet. Drehungsvermögens als Funktion der Feldstärke ist unabhängig von der Wellenlänge. (Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, wisk. natk. Afd. **37**. 646—60. 29/9. 1928. Leiden, Univ.) K. Wolf.

Jean Becquerel, *Über die Existenz von zwei verschiedenen Werten für die magnetische Drehung der Polarisationsebene in Richtung parallel und senkrecht zur Achse, bei einem einachsigen Krystall.* Ausführliche Mitt. der bereits (C. **1928**. II. 1977)

referierten Arbeit. (Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, wisk. natk. Afd. **37**. 661—73. 29/9. 1928. Leiden, Univ.) K. Wolf.

S. S. Bhatnagar, K. N. Mathur und **P. L. Kapur**, *Über die magnetischen Eigenschaften einiger Stoffe im adsorbierten Zustande.* Zwischen den horizontal gestellten Polen eines kräftigen Elektromagneten hängt vertikal ein Glasröhrchen, das mit einem langen Seidenfaden an einer Federwaage befestigt ist. Als Waage wird eine Spirale aus dünnem Silberdraht verwendet. Aus der Kraft, mit welcher das Röhrchen in das Feld gezogen wird, berechnet sich in bekannter Weise die Permeabilität seines Inhaltes. Mit dieser Apparatur wird die Permeabilität von Adsorptionsmitteln, wie *Cocuskohle, Tierkohle* usw., vor u. nach Adsorption eines paramagnet. Salzes gemessen. Die Verss. wurden mit Lsgg. von $FeCl_3$, $NiCl_3$, $CoCl_3$ u. $MnCl_3$ in verschiedenen Konzz. ausgeführt; die Ergebnisse sind in Tabellen mitgeteilt. Mit Ausnahme einer Vers.-Reihe mit *Kieselsäure* als Adsorptionsmittel wird in allen übrigen Fällen die Permeabilität nach der Adsorption von Salz niedriger gefunden als die des reinen Adsorptionsmittels. Vf. bestimmt die Menge von adsorbiertem Cl^- u. des im Adsorptionsmittel festgehaltenen H_2O mit dem Ergebnis, daß die Abnahme der Permeabilität nicht durch diese Stoffe verursacht sein kann, wenn man ihren Diamagnetismus im freien Zustande zugrunde legt. Vf. nimmt an, daß die Salze bei der Adsorption ihren Paramagnetismus verlieren, u. sieht darin eine Analogie zum Diamagnetismus von Komplexsalzen paramagnet. Atome. Bekanntlich verlieren Filme ferromagnet. Metalle diese Eig., wenn ihre Schichtdicke sehr klein wird; in diesen Fällen ist das Krystallgitter (gegenüber größeren Körpern desselben Materials) verändert, u. zwar infolge chem. Vorgänge. Vf. deutet die vorliegenden Verss. gleichfalls durch Änderung der Struktur der adsorbierten Salzschicht u. betrachtet sie als Beweis für die chem. Natur des Adsorptionsvorganges. (Indian Journ. Physics **3**. 53—66. 30/9. 1928. Lahore, Univ. of the Punjab.) Eisenschitz.

A. Krupkowski und **W. J. de Haas**, *Die Eigenschaften der Ni-Cu-Legierungen bei tiefen Temperaturen.* Vff. untersuchten das Verh. von *Cu-Ni-Legierungen* bis in das Wasserstofftemperaturgebiet. Die Legierungen wurden in Stäbchenform von etwa 17 cm Länge u. 5 mm Durchmesser oder als gezogene Drähte benutzt. Ausgangsmaterialien: elektrolyt. Cu u. Ni, nach dem Mond-Verf. gewonnen. Für die Legierungen mit 43,45%, 48,40% u. 57,45% N liegen die Curiepunkte entsprechend bei ca. 247, 196 u. 97°. Für vorgenannte Legierungen, die aus dem ferro- in den paramagnet. Zustand übergehen, wurde eine starke Zunahme des Widerstandskoeffizienten festgestellt. Es ist bemerkenswert, daß der Widerstandskoeffizient immer im ferromagnet. Gebiet zunimmt u. sein Maximum nicht beim Curiepunkt hat, sondern bei viel tieferen Tempp. Bei den Legierungen mit ca. 12 u. 35% Ni ergeben sich zwischen —258,4 u. —252,5° negative Widerstandskoeffizienten. Die graph. Darst. des Beobachtungsmateriales zeigt, daß das Maximum der Kurven bei herabsteigender Temp. sich in Richtung niedrigen N-Gehaltes verschiebt u. daß die absol. Werte der mittleren Widerstandskoeffizienten nahezu konstant u. ca. $14 \cdot 10^{-4}$ betragen. (Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, wisk. natk. Afd. **37**. 714—22. 29/9. 1928. Leiden, Univ.) K. Wolf.

J. J. van Laar, *Über den Zusammenhang zwischen der Abweichung der Dampfdruckkurve von binären Gemischen normaler Stoffe von der geraden Linie, und der Mischungswärme in der flüssigen Phase.* (Vgl. C. **1928**. II. 19.) Vf. nimmt die Messungsreihen von G. C. Schmidt (C. **1926**. II. 686: Dampfdrucke, Volumänderungen u. Mischungswärmen binärer Gemische) zum Anlaß, seine schon 1910 aufgestellte Dampfdrucksformel nochmals mit Hilfe der thermodynam. Potentiale u. der van der Waals-schen Zustandsgleichung abzuleiten, ebenso die Formeln für die Mischungswärmen nichtassoziierter Fll. Polemik gegen die Anschauungen von Dolezalek.

Die Mischungswärme u. die Volumänderung für den Molenbruch $^1/_2$ werden berechnet u. mit Schmidts Resultaten verglichen. Einige der Messungen müssen wiederholt werden. Der van der Waalssche Faktor $a_{1,2}$ ist in den meisten Fällen von $\sqrt{a_1 \cdot a_2}$ wenig verschieden, am stärksten bei Ä. + Chlf. u. Aceton + Chlf., wo wahrscheinlich (teilweise dissoziierte) Verbb. vorliegen. Eine „Überanziehung" ($a_{1,2} > \sqrt{a_1 \cdot a_2}$) tritt bei stark Cl-haltigen Komponenten auf. Ist nur eine Komponente assoziiert, so ist die absorbierte Mischungswärme größer, als wenn beide assoziiert sind. Die Werte von $\varphi^1/_2$ werden ebenfalls diskutiert (s. Original). Eine Formel für $\Delta\, v^1/_2$, die Volumänderung bei der Herst. eines gleichmolekularen Gemisches, wird aufgestellt. $\Delta\, v$ ist hauptsächlich durch $\Delta\, b$ bedingt, u. dieser Wert wird nie Null. Die Wärmetönung $w^1/_2$

u. $\Delta v/_s$ brauchen weder nach Vorzeichen noch nach Größe übereinzustimmen (Formeln siehe im Original). Fluiditäts- u. Dampfdruckkurven laufen fast immer parallel. — Vf. gibt zum Schluß einige Berichtigungen u. Zusätze zu (C. **1928**. II. 331.) (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A **137**. 421—46. Okt. 1928. Tavel sur Clarens.) W. A. Roth.

J. Errera, *Die molekularen Assoziationen. Beziehungen zwischen der Dampftension binärer Flüssigkeitsgemische und der Polarität der Moleküle der Mischungskomponenten.* Deutung u. Systematik der bisherigen experimentellen Ergebnisse. Verläuft die Kurve für die Dampftensionen konkav, so sind die beiden Komponenten immer polar oder teilweise ionisiert. Sind die beiden Komponenten unpolar oder die eine polar, die andere unpolar, so kann die Kurve für die Dampftensionen, falls sie keine Gerade ist, nur konvex verlaufen. (Compt. rend. Acad. Sciences **187**. 727—30. 22/10. 1928.) K.Wo.

K. Schreber, *Die Temperatur des aus einer Lösung entstehenden Dampfes.* Mittels einer Rudbergschen Röhre mit doppeltem Dampfmantel an *W.*-Dampf ausgeführte Verss. ergeben, daß die Behauptung von Gay-Lussac, daß der aus einer Lsg. entstehende Dampf die Temp. der Lsg. hat, falsch ist, während die Erkenntnis von Faraday, daß der aus einer Lsg. entstehende Dampf die Temp. des sd. reinen Lösungsm. hat, mit den Beobachtungen bestens übereinstimmt. (Ztschr. techn. Physik **9**. 277 bis 285. 1928.) Krüger.

H. Alterthum, *Über die Verdampfungsgeschwindigkeit von Wolfram in Gegenwart von Salzdämpfen.* In *W*-Vakuumglühlampen eingeführte Salze setzen sich zunächst auch auf verhältnismäßig h. Teilen, z. B. den Haltern u. Zuführungen, fest u. gelangen von dort erst langsam zu den kältesten Stellen, d. h. der Glaswand (unveröffentlichte Verss. von **Remané** u. **Daudt**). Vf. bestimmt die Verdampfungsgeschwindigkeit von W, das mit *NaCl*, *KBr*, CaF_2, Na_2SiF_6, $NaFeF_4$, K_3AlF_6, BPO_4, K_3TlCl_6 oder *P* besprüht worden war, nach dem Verf. von Langmuir (Physikal. Ztschr. **12** [1913]. 1273) bei 2770 u. 2855° abs. Für W ohne Besprühung ergab sich gute Übereinstimmung mit den Werten anderer Autoren. Die Einbringstoffe erhöhen die Abtragungsgeschwindigkeit des W, am wenigsten P u. PBO_4, die Halogenverbb. um 40—50%. Die Ergebnisse zeigen die Richtigkeit der Anschauung von Skaupy, daß eine Rk. der Einbringstoffe mit W außer am Leuchtkörper auch noch in dem Raum zwischen ihm u. der Glockenwand erfolgt, wenn nur die Verdampfung der Einbringstoffe genügend groß ist. Nach unveröffentlichten Verss. von **Daudt** u. dem Vf. werden durch das Einbringen von P auch die Dämpfe der Einbringstoffe weitgehend absorbiert. Der wesentlichste Teil der Einw. der Salze auf W wird sich dann nur noch auf der Glockenwand selbst abspielen. (Ztschr. techn. Physik **9**. 285—88. 1928. Berlin, Studiengesellschaft f. elektr. Beleuchtung m. b. H.) Krüger.

W. G. Shilling und **J. R. Partington**, *Messungen der Schallgeschwindigkeit in Luft, Stickstoff und Sauerstoff unter besonderer Berücksichtigung des Temperaturkoeffizienten der Molekularwärmen.* (Vgl. Shilling, C. **1927**. I. 2519.) Die Molekularwärmen von *Luft*, *Stickstoff* u. *Sauerstoff* wurden in den Bereich 0—1000° unter Anwendung einer Methode bestimmt, die von der Messung der Schallgeschwindigkeit in chem. reinen Gasen abhängt. 8 Tabellen bringen das Zahlenmaterial. Weitere Messungen für Luft bis zu 1300° sind beigefügt u. es wird zu den krit. Bemerkungen von Cornish u. Eastman (C. **1928**. I. 2360)bzgl. der Methode zur Best. der Rohrkonstante Stellung genommen. (Philos. Magazine [7] **6**. 920—39. Nov. 1928. London, Univ.) K. Wolf.

William Payman, *Die „normale" Fortpflanzung der Flamme in Gasgemischen.* (Vgl. C. **1928**. II. 1863.) Vf. prüfte unter Anwendung kinematograph. Aufnahmen die Beziehungen zwischen den „normalen" Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der Flammen in Gemischen von Luft mit den gewöhnlichen Industriegasen H, CO, CH_4 (u. Homologen), C_2H_4 u. C_2H_2. Die schon früher beobachtete Verschiebung der größten Flammengeschwindigkeit nach einem Mischungsverhältnis mit Überschuß des brennbaren Gases scheint auf dem Massenwirkungsgesetz zu beruhen. Die Geschwindigkeit der gleichförmigen Flammenbewegung in Gas-Luft-Mischungen an beiden Grenzen der Brennbarkeit nähert sich für die verschiedenen Gase (außer C_2H_2 u. H) einem konstanten Werte von ca. 20 cm/Sek. im horizontalen Glasrohr von 2,5 cm Durchmesser. — Die Ausbreitung der Flamme in einem geschlossenen Messingzylinder von der Mitte nach den Enden ist die gleiche bei sehr verschiedenen Gasgemischen; weitere Ausbreitung wird durch Abkühlung bei Berührung mit den Gefäßwandungen beeinflußt. Änderungen des Drucks u. der Gasmischung veranlaßten keine wesentlichen Abweichungen. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der Flammen für Gemische

der KW-stoffe C_2H_6 bis C_5H_{12} mit Luft in verschiedenen Verhältnissen im 2,5 cm weiten, einseitig offenen Rohre waren die gleichen; aus ihnen ließen sich die entsprechenden Werte für Rohre von anderer Weite oder beiderseits geschlossene Rohre durch Multiplikation mit bestimmten Faktoren ableiten. — Unter der Annahme, daß das Prod. der Zeit bis zur Erreichung des Maximaldruckes (gemessen im 4 l-Gefäß) mal der Fortpflanzungsgeschwindigkeit (bei gleichmäßiger Bewegung) eine Konstante ist, kann man nach den für CH_4-Luft-Gemische erhaltenen Werten die Zeiten für die Erreichung des Maximaldruckes in anderen Gemischen berechnen. — Aus der Höhe des Flammenkegels auf dem Bunsenbrenner kann man die dieser umgekehrt proportionale Fortpflanzungsgeschwindigkeit in einem gegebenen Gasgemische berechnen. — In geschlossenen Gefäßen mäßiger Größe ist diese auf die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Flamme ohne Einfluß. — Bei CO-Luftgemischen hängt die Fortpflanzungsgeschwindigkeit von der Anwesenheit von W. ab u. hat ein Maximum bei ca. 6 Vol.-% W.-Dampf. Diese „effektive" Geschwindigkeit für CO dürfte bei der Verwendung von Heizgasen in der Praxis vorhanden sein. — Bei KW-stoffgemischen von gleicher Dichte u. gleichem C- u. H-Geh. — wie $C_2H_6 + C_2H_2$ u. C_2H_4 oder $C_5H_{12} + CH_4$ u. $3\,C_5H_{12} + 2\,H_2$ u. C_3H_8 — sind die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der Flamme annähernd gleich. (Ind. engin. Chem. **20**. 1026—32. Okt. 1928. Buxton, Derbyshire, England, Safety in Mines Research Board, Res. Stat., Harpur Hill.) Börnstein.

J. K. Roberts, Heat and thermodynamics. London: Blackie 1928. (470 S.) 8°. (Students' physics.) 30 s. net.

Erik Svenson, Molekular-statistische Thermodynamik vom klassischen Standpunkt aus. Riga: G. Löffler 1928. (61 S.) 8°. = Abhandlungen d. Herder-Gesellschaft u. d. Herder-Instituts zu Riga. Bd. 3, Nr. 1. M. 4.65; Lats 5.80.

A_3. Kolloidchemie. Capillarchemie.

H. Freundlich, *Über die Struktur der Kolloidteilchen und über den Aufbau von Solen und Gelen.* Zusammenfassender Bericht über eine große Reihe von Arbeiten aus den letzten Jahren (hauptsächlich aus dem Laboratorium des Vf.), die sich auf folgende Fragenkomplexe beziehen: 1. die Struktur der Kolloidteilchen, ihre Formart, chem. Zus. u. ihre Gestalt; 2. Kraftwrkgg. zwischen den Kolloidteilchen, wie sie besonders zutage treten in konz. Solen u. in Gelen (Thixotropie; freiwillige Strukturbldgg. in konz. Solen mit nichtkugeligen Teilchen). Es werden Ausblicke auf physiolog. u. biolog. Fragen gegeben, die durch die genannten Unterss. angeregt werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**. 2219—33. 7/11. 1928. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. für physikal. Chem. u. Elektrochem.) Stamm.

Néda Marinesco, *Dielektrische Eigenschaften und Struktur hydrophiler Kolloide.* (Vgl. Blüh, C. **1926**. I. 3588.) Es ist möglich, die durch ein Kolloid gebundene Wassermenge aus der Abnahme der Leitfähigkeit als Funktion der Konz. des Sols zu bestimmen. Die für die DE. der Lsg. aufgestellte Beziehung ist in guter Übereinstimmung mit den Messungen von Fürth (C. **1923**. III. 336) für Lävulose. Vf. untersuchte *Methämoglobin, l. Amidon* u. *arab. Gummi*. Eine Tabelle bringt das Zahlenmaterial. Es zeigt sich, daß das Dispersionsmittel die Hauptrolle spielt bzgl. der Struktur der hydrophilen Mizelle, die hauptsächlich aus W. besteht, das durch die dielektr. Anziehung komprimiert ist. Im Falle des Methämoglobins ergibt sich für die Dicke der Perisphäre des W. $70 \cdot 10^{-8}$ cm, während der Mizellenkern einen Radius von $27 \cdot 10^{-8}$ cm hat. (Compt. rend. Acad. Sciences **187**. 718—20. 22/10. 1928.) K. Wolf.

Nathalie Bach-Nikolajewa und **A. Frumkin**, *Über die Abhängigkeit der Stabilität von Kohlesuspensionen von der Gasbeladung und der Zusammensetzung der Lösung.* (Vgl. Frumkin u. Donde, C. **1927**. II. 2271.) Vff. erklären die bekannte Fähigkeit reiner aktivierter Kohle, Säuren aus Lsgg. stark zu adsorbieren, gegen Basen jedoch völlig inakt. zu sein, damit, daß die Kohle als Sauerstoffelektrode wirkt, unter positiver Aufladung OH' in Lsg. schickt u. Anionen aus der Lsg. anzieht. Diese Erscheinung ändert sich nicht bei Adsorptionsverss. in H_2-Atmosphäre, da offenbar der an Kohle adsorbierte O_2 nicht durch H_2 reduziert wird. Dagegen verhält sich eine platinierte Adsorptionskohle in H_2-Atmosphäre wie eine H_2-Elektrode, lädt sich negativ auf u. hat gerade ein spezif. starkes Adsorptionsvermögen für Alkalien. Andererseits hat in O_2-Atmosphäre platinierte Kohle ein gegenüber Pt-freier Kohle verstärktes Adsorptionsvermögen für Säuren u. ist negativ gegen Alkalien. — Damit parallel geht die Abhängigkeit der Stabilität von Kohlesuspensionen von der Gasbeladung. Am

stabilsten ist immer die Suspension, für welche die Bedingungen der Aufladung der dispersen Phase am günstigsten sind, also in saurer Lsg.: Pt-haltige Kohle in Luft, in alkal. Lsg.: platinierte Kohle mit H_2-Beladung. — Bei Suspensionen in Luft macht sich ein starker Einfluß der Wertigkeit der Anionen auf die Stabilität bemerkbar, indem Suspensionen in H_2SO_4 viel instabiler als in HCl sind. (Kolloid-Ztschr. **46**. 89—90. Okt. 1928. Moskau, Karpow Inst. f. Chem.) Cohn.

Br. Jirgensons, *Die Koagulation stark solvatisierter Sole mit organischen Stoffen und Salzen.* II. (I. vgl. C. **1928**. II. 740.) Vf. führt seine Verss. über die Einw. von capillarakt. organ. Stoffen (z. B. A.) u. Salzen (wie NaCl, $CaCl_2$, $MgCl_2$, $CaBr_2$, $Mg(NO_3)_2$) auf die Koagulation von *Casein-*, *Hämoglobin-* u. *Eieralbumin*-Sole weiter. In kleinen u. mittleren Konzz. wirkt ein Gemisch von organ. Stoffen u. Salzen stärker flockend als jede Komponente für sich allein. — Bei konstanter hoher Salzkonz. (z. B. 0,3 Mol. $CaCl_2$ pro l) u. variierten Mengen des organ. Stoffs tritt bei großen Konzz. des letzteren (ca. 30—60 Vol.-% A. oder *n-* u. *iso-Propylalkohol*, *Allylalkohol*) ein Sensibilisationsmaximum auf, dem bei weiterer Erhöhung der Konz. des organ. Stoffs (> 60 Vol.-%) ein Gebiet der Stabilisation gegen Salzfällung folgt. — Ladungssinn des Kolloids sowie Acidität der Mischlsg. sind ohne Einfluß. — Durch kryoskop. Messungen wird eine mit dem Molekulargewicht steigende Adsorption von CH_3OH, C_2H_5OH u. n-C_3H_7OH an den Kolloidteilchen festgestellt, die parallel mit der Sensibilisationswrkg. der betreffenden Alkohole geht. — Die gleichzeitige Verminderung der Hydratation der Kolloidteilchen u. der DE. bei Zugabe der capillarakt. organ. Stoffe werden als entscheidende Faktoren für die Sensibilisation angesehen. — Für das Gebiet der Stabilisation wurde durch Viscositätsmessungen eine größere Solvatation der Kolloide als in rein wss. Lsg. festgestellt. — Der Einfluß der DE. u. Adsorption auf die Stabilisation wird diskutiert. (Kolloid-Ztschr. **46**. 114—28. Okt. 1928. Riga, Dispersoidolog. Lab. d. Univ.) Cohn.

F. A. H. Schreinemakers, *Osmose ternärer Flüssigkeiten. Allgemeine Betrachtungen.* VI. (V. vgl. C. **1928**. II. 133.) Mathemat. Es existiert eine unendliche Zahl von Fll., die dieselbe Wasseranziehung haben; dieselben liegen in graph. Darst. alle auf der isoton. *W*-Kurve. Zwei isoton. Kurven können sich nie schneiden oder berühren. Es wird das System *L*/*L'* mit der Membrane *M*(*X* Y *W*) betrachtet u. untersucht, in welcher Richtung jeder der drei Stoffe *X*, Y, *W* durch die Membrane diffundiert. Es werden hierbei 8 Fälle unterschieden. Jeder Fall wird mit Diffusionstypus (D. T.) bezeichnet. Die Richtung, worin *X* durch die Membran *M*(*X*) diffundiert (also von einer kleineren nach einer größeren osmot. *X*-Anziehung), wird mit „kongruente" Richtung von *X*, die entgegengesetzte Richtung mit „inkongruente" bezeichnet. Ein D. T. ist „kongruent", wenn alle Stoffe kongruent diffundieren; „inkongruent", wenn alle Stoffe inkongruent diffundieren u. „gemischt", wenn beide kongruente u. inkongruente Richtungen vorkommen. Die Zus. der Fll. bestimmt, welche Diffusionstypen inkongruent u. demnach nicht möglich sind. Die Natur der Membran bestimmt, welcher der 7 anderen D. T. auftritt. Obige theoret. Überlegungen werden beispielsweise experimentell bestätigt, durch das System $X = NH_4Cl$, Y = *Ammoniumsuccinat*, $W = H_2O$, in welchem der D. T. von der Membran abhängig ist. Als Membran wurde benutzt: *Kollodium*, *Schweinsblase*, *Cellophan*, *Kollodium* + $Cu_2Fe(CN)_6$, *vorbehandelte Schweinsblase*, *Pergament*. Es zeigt sich, daß das W. durch einige Membranen nach links, durch andere nach rechts diffundiert. (Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, wisk. natk. Afd. **37**. 634—45. 29/9. 1928. Leiden, Univ.) K. W.

Stefan Pawlikowski, *Trennung von Emulsionen mittels Wechselstrom von hoher Spannung.* Es wurde die Theorie von Cottrell über die Wrkg. der elektrostat. Kräfte, die von den Potentialen u. den Dielektrizitätskonstanten der sich berührenden Substanzen abhängen, weiter ausgearbeitet u. vervollständigt. Vf. fand, daß für die schnelle Koagulation der Emulsion die Ungleichmäßigkeit des elektr. Feldes Bedingung ist. In die Stelle der größten Dichte der Kräftelinien des elektr. Feldes werden Emulsionströpfchen hineingezogen, u. dort vor allem unterliegen sie der Koagulation. Nur in einigen sehr vereinfachten Fällen ist es dem Vf. gelungen, das Optimum der Bedingungen für die Deformation des Feldes zu finden. Weiter wurde gefunden, daß das Resultat der Koagulation die Funktion der benutzten Spannung ist, u. daß an den Elektroden auch eine nochmalige Zerstäubung der schon koagulierten Phase eintreten kann. (Przemys Chemiczny **12**. 501—25. Okt. 1928. Lemberg, Elektrochem. Inst. des Polytechnikums.) Goinkis.

Franz Simon, *Thermische und magnetische Untersuchungen an absorbierten Gasen.* Vf. unternimmt Verss. zur Klärung der Bindungsart adsorbierter Gase. Es wird die Adsorptionsisotherme des *Argons* an *Chabasit* bei 90° absol. Temp. u. Konzz. von 0—1,5 Mol. Ar pro Mol. Chabasit aufgenommen. Die Sättigungsdrucke zeigen bei dem Molverhältnis Ar : Chabasit = 1 : 1 einen deutlichen Knick, was für besondere Stabilität dieses Adsorptionssystems spricht. Für *sauerstoff*beladenen Chabasit werden die magnet. Susceptibilitäten bestimmt u. Knicke in den Kurven (bei 77,6° absol. aufgenommen) bei 1 u. 2 Moll. O_2 pro Mol. Chabasit festgestellt. Nach diesen Verss., welche gleichmäßige Verteilung der adsorbierten Gasmoll. über die „Zellen" des Adsorbens belegen, werden Unterss. unternommen zur Feststellung, ob die Gasmoll. in den Zellen relativ fest gebunden oder frei beweglich sind. Dies läßt sich durch Messung der spezif. Wärmen des adsorbierten Gases bei tiefer Temp. erreichen. Die Messungen sind schwierig, da die spezif. Wärmen sich als Differenz großer Werte (spezif. Wärme Chabasit + adsorbiertes Gas — spezif. Wärme Chabasit) ergibt. Es werden die spezif. Wärme von adsorbiertem H_2 an Chabasit bei der Temp. des sd. H_2 gemessen. Die spezif. Wärmen ergeben sich als ziemlich temperaturunabhängig, sie liegen etwas oberhalb 3 cal. Dies beweist, daß der adsorbierte H_2 bei diesen Tempp. sicher nicht nach Art eines festen Körpers am Chabasit gebunden ist; auch gegen einen flüssigkeitsähnlichen Zustand sprechen die Messungen; das adsorbierte Gas verhält sich vielmehr bzgl. seiner spezif. Wärme ähnlich wie im freien Gaszustand. Endlich werden noch Messungen erwähnt, welche die Best. der spezif. Wärmen des „Elektronengases" in Metallen bezwecken. Nach der Sommerfeldschen Entartungstheorie (Fermi-Statistik) verschwindet der Elektronenbeitrag zur spezif. Wärme bei Zimmertemp., müßte aber bei etwa 6° absol. etwa den gleichen Wert wie die des Metalls (*Fe*) erreichen. Messungen der spezif. Wärmen am Fe zwischen 6° u. 12° absol. ergeben aber etwa den 8-fachen Betrag des theoret. erwarteten. (Ztschr. Elektrochem. **34**. 528—30. Sept. 1928. Berlin.) Frankenburger.

W. Swiętosławski und **M. Chorąży**, *Über die Absorption von Pyridindämpfen durch Abarten von oberschlesischer Steinkohle.* Es wurde die Absorption der Pyridindämpfe bei 17—20° durch verkokende u. nicht verkokende oberschles. Kohlen untersucht. Es erwies sich, daß verkokende Kohlen bedeutend größere Mengen Pyridindämpfe absorbieren, als die nicht verkokenden. Ferner wurde die Absorption der Pyridindämpfe durch Witrit, Fusit u. Durit, die auf mechan. Wege aus oberschles. Kohlen isoliert wurden, untersucht. Witrit absorbierte 70, Durit 54 u. Fusit 12%, gerechnet auf die Substanz ohne Asche u. ohne W. Es wurde konstatiert, daß der Pyridinextrakt, der auf üblichem Wege aus verkokender Kohle erhalten wurde, in denselben Bedingungen über 100% Pyridindämpfe absorbiert. Es wurde festgestellt, daß das Absorptionsvermögen der oberschles. Kohlen gegenüber einer Reihe anderer Lösungsmm., wie Bzl., Anilin, Dimethylanilin, Chinolin u. a. sehr gering ist. (Przemys Chemiczny **12**. 526—34. Okt. 1928.) Goinkis.

H. Cassel, *Über adsorptive Bindung.* Betrachtungen über das Verh. der Moleküle des Adsorbens bei der Adsorption. Hinweis auf die Arbeiten von M. Volmer u. Mitarbeitern über die therm. Bewegung von Oberflächen fester Körper. Oberhalb der Tempp., bei denen Rekrystallisationserscheinungen des Adsorbens möglich sind, ist mit der Anwesenheit von Moll. des Adsorbens innerhalb der Adsorptionsschicht zu rechnen. Dabei liegt der Energiebedarf zum Austritt aus dem Krystallgitter in die Zwischenschicht etwa in der Größenordnung der Schmelzwärme. Hieraus läßt sich die bei einer beliebigen Temp. an der Oberfläche eines Krystalls vorhandene Zahl gelockerter Eigenmoleküle aus der Langmuirschen Adsorptionsformel berechnen; die kinet. Vorgänge (Aufbrechen von Netzebenen), die zu dieser Heterogenität der Oberfläche führen, werden diskutiert. Die in die Adsorptionsschicht eintretenden Moll. des Adsorbens werden bei erfolgender Adsorption eines Fremdgases entweder verdrängt u. in die Oberfläche „zurückkondensiert", oder aus der Oberfläche „herausgeholt", je nachdem, ob abstoßende oder anziehende gegenseitige Kräfte überwiegen. Hiermit lassen sich Wachstumsverzögerung u. Wachstumsbeschleunigung bei Krystallisationen durch adsorbierte Substanzen deuten. (Ztschr. Elektrochem. **34**. 536—38. Sept. 1928. Berlin.) Frankenburger.

A. Magnus, *Über die Dipolnatur adsorbierter Gasmolekeln.* Vf. verweist darauf, daß die Adsorption von Gasen bei niedrigen Drucken an Holzkohle keineswegs, wie theoret. erwartet werden könnte, dem Druck proportional (also gemäß dem Henryschen Gesetz) erfolgt; dementsprechend sind auch die differentiellen Adsorptions-

wärmen in diesem Gebiet nicht konstant, sondern fallen steil von hohen Anfangswerten mit zunehmender Adsorption ab. Experimentelles Material für Adsorption von CO_2 an Holzkohle bestätigt dies; die Gleichgewichtsdrucke wurden bis zu 0,06 mm gemessen u. die entsprechenden Adsorptionswärmen calorimetr. bestimmt. Die Deutung dieser Erscheinung ist, daß die Kohlenoberfläche Stellen sehr stark verschiedenen Adsorptionspotentials besitzt; bei starker Vorerhitzung der Kohle werden Stellen besonders hohen Potentials geschaffen bzw. freigelegt. Für Kieselsäure zeigt sich hingegen (bei 0° u. Drucken <1 mm) das Henrysche Gesetz gut bestätigt; auch die Adsorptionswärmen bleiben in diesem Gebiet konstant, erst bei höheren Drucken setzt eine allmähliche langsame Abnahme der Adsorptionswärmen ein, die mit dem Energiebedarf zur Kompression des adsorbierten Gases erklärt wird. Es wird für diese Erscheinung eine thermodynam. Begründung gegeben, bei der das adsorbierte Gas als zweidimensional, aber in der Adsorptionsebene frei beweglich gedacht wird, wobei die ideale Gasgleichung bei höheren Drucken durch die van der Waalsschen Korrektionsfaktoren zu ergänzen ist. Die entsprechende Gleichung lautet:

$$(\pi + \alpha/A^2)(A - \beta) = RT$$

(π = zweidimensionaler Druck, A = Oberfläche, β = doppelter Gesamtquerschnitt der Molekeln eines Mols, α = zweidimensionale Attraktion). Der Vers. spricht aber mehr für ein negatives Vorzeichen von α, d. h. ein Überwiegen von Abstoßungskräften zwischen den adsorbierten Moll.; α ergibt sich aus den gemessenen Isothermen bis zu Drucken von 1 at als prakt. konstant. Als einzige Theorie, die diesen Resultaten gerecht wird, wird die Dipoltheorie von Lorenz u. Landé betrachtet. Die CO_2-Moll. werden hiernach infolge ihrer Dipolnatur u. der in der Adsorptionsfläche entstehenden elektr. Bildkräfte kräftig mit dem 4-fach geladenen C-Ion am Adsorbens verankert, u. das CO_2-Mol. dabei derart deformiert, daß das C-Atom sich um etwa 10% seines ursprünglichen Abstands infolge der eintretenden Winkelung des Mol. dem Adsorbens nähert. Dadurch erhält das CO_2-Mol. aber starke Dipolnatur, u. zwar werden die Moll. in paralleler, gleichgerichteter Lage adsorbiert, was zu starker gegenseitiger Abstoßung führen muß. Die Rechnung ergibt für α die Größenordnung von 10^{20}, wie sie sich auch aus dem Isothermenverlauf bei höheren Drucken u. dem der Adsorptionswärme ergibt. Eine dritte Rechnung führt ebenfalls zu gleichen Werten für α bei Berechnung der adsorbierten Menge nach der Dipoltheorie für das Gebiet des Henryschen Gesetzes. Auch andere theoret. Folgerungen aus der Dipoltheorie lassen sich experimentell bestätigen, so daß die Dipolnatur adsorbierter Gase u. die daraus abgeleitete Art der Adsorptionskräfte erheblich an Wahrscheinlichkeit gewinnen. Auch die starke Adsorption von Moll. mit hohen Dipolmomenten, wie W. u. NH_3, weisen in diese Richtung. (Ztschr. Elektrochem. **34**. 531—33. Sept. 1928. Frankfurt a. M.) Frankenburger.

R. Stevenson Bradley, *Über die Adsorption der Alkalimetalle an einer Quecksilber-Vakuum-Grenzfläche.* Es zeigt sich, daß für *Na*-, *K*- u. *Cs*-Amalgame bei niedrigen Konzz. $d\sigma/[d(\log a_2)]$, wo σ = Oberflächenspannung, a_2 = Aktivität des gel. Metalles, konstant ist. Die Werte für die Gibbssche Funktion $\Gamma = -d\sigma \cdot d(\log a_2)/2{,}303\,RT$ sind in Übereinstimmung mit der Bldg. von Verbb. in der Oberflächenschicht, etwa bis $NaHg_6$ für Na u. in geringerem Umfange für K. Nur Cs-Atome bilden die Oberfläche des Cs-Amalgams. (Philos. Magazine [7] **6**. 775—79. Nov. 1928. Leeds, Univ.) K. Wolf.

A. Fodor und **A. Rosenberg**, *Über die Adsorption von Eisen aus Eisenhydroxydsolen und aus Eisenchloridlösungen durch Kaolin und Talkum.* Aus *Fe(OH)*$_3$-Solen u. *FeCl*$_3$-Lsgg., die vor den Verss. bis zur Dunkelrotfärbung erhitzt waren, wird durch reinen *Kaolin* u. *Talkum* Fe stark adsorbiert u. zwar aus Cl'-freien Solen quantitativ, während aus $FeCl_3$-Lsgg. nur das hydrolyt. abgespaltene kolloide $Fe(OH)_3$ vollkommen adsorbiert ist. Darüber hinaus führt unter verstärkter hydrolyt. Dissoziation der $FeCl_3$-Lsg. die Adsorption an Kaolin nach 3 Stdn. zu einem konstanten Gleichgewicht, das von der Konz. der freigewordenen HCl abhängt, u. bei dem alles kolloide Fe am Adsorbens gebunden ist. — Bei Adsorption an Talkum kann auch aus $FeCl_3$-Lsgg. das Fe quantitativ adsorbiert werden, da neben der hydrolyt. Spaltung ein Austausch der frei werdenden $H^{\cdot}$ gegen $Mg^{\cdot\cdot}$-Ionen des Adsorbens eintritt, so daß die Hydrolyse zu Ende geführt wird. — Die hydrolyt. Dissoziationsgrade der $FeCl_3$-Lsgg. werden durch Messung der Inversionsgeschwindigkeit von Rohrzuckerlsgg. mit den betreffenden Fe-Lsgg. bestimmt. — Gegen *Al(OH)*$_3$-*Sole* u. *AlCl*$_3$-Lsgg., sowohl rein wie in Mischung mit $Fe(OH)_3$-Sol oder $FeCl_3$-Lsg., waren Kaolin u. Talkum völlig indifferent. Dies könnte

zur Trennung des Fe von Al benutzt werden. (Kolloid-Ztschr. **46**. 91—95. Okt. 1928. Jerusalem, Inst. f. Biochem. u. Kolloidchem. d. Hebräischen Univ.) Cohn.

Kenneth Massy Griffin, Henry Lorimer Richardson und **Philip Wilfrid Robertson**, *Adsorption und Konstitution: Die Adsorption organischer Säuren an Tierkohle.* Unter Zugrundelegung der Exponentialformel von Freundlich $C_2 = K \cdot C_1^{1/n}$ für das Gleichgewicht einer adsorbierten Substanz in Berührung mit seiner Lsg., die Adsorptionsisotherme, wurde die Adsorption einer Anzahl von organ. Säuren an Tierkohle in A.-Lsg. bestimmt. Die als Basis gewählte Konz. der alkoh. Lsg. betrug $^1/_{20}$-n.; C_2/C_1 wurde aus dieser nach Titration des Gleichgewichtes im Filtrat berechnet, u. dann die „relative Adsorption", auf eine Standardsäure bezogen (Essigsäure für die aliphat., Benzoesäure für die aromat. Reihen), zum Vergleich genommen. Die „relative Adsorption" erwies sich beinahe unabhängig von der Aktivität der Tierkohle.

Versuche. Tierkohle wurde mechan. 4 Stdn. lang mit einer $^1/_{20}$-n. A.-Lsg. der Säure geschüttelt, die Fl. dann schnell filtriert, u. das Filtrat mit Phenolphthalein als Indicator mit $^1/_{20}$-n. KOH titriert. Für die „relative Adsorption" der aliphat. u. aromat. Säuren aus A.-Lsg. wurden die gefundenen Durchschnittswerte angegeben, u. zwar mit Essigsäure als Standard für die aliphat. u. Benzoesäure für die aromat. Verbb. *Essigsäure* 1,00; *Propionsäure* 0,65; *Buttersäure* 0,87; *Isobuttersäure* 0,27; *Isovaleriansäure* 0,21; *Hexansäure* 1,13; *Heptansäure* 0,92; *Octansäure* 1,50; *Nonansäure* 1,32; *Laurinsäure* 2,15; *Stearinsäure* 2,32; *Monochloressigsäure* 2,31; *Trichloressigsäure* 0,27; *Monobromessigsäure* 2,70; *α-Brompropionsäure* 1,92; *α-Bromisobuttersäure* 1,38; *Milchsäure* 0,58; *Phenylessigsäure* 3,26; *Phenylpropionsäure* 4,04; *Zimtsäure* 6,25; *Mandelsäure* 2,29; *Bernsteinsäure* 1,44; *Adipinsäure* 1,05; *Sebacinsäure* 2,30; *Monobrombernsteinsäure* 1,77; *Äthylbernsteinsäure* 0,85; *Malonsäure* 1,22; *Weinsäure* 1,60; *Fumarsäure* 4,15; *Citraconsäure* 5,54; *Mesaconsäure* 3,41. Bei den n. Fettsäuren fällt die Adsorption auf ein Minimum u. steigt dann mit wachsendem Mol.-Gew.; weiter werden die ungeraden Glieder weniger adsorbiert als die geraden. Zweibas. Säuren werden stärker als die entsprechenden einbas. adsorbiert. Ungesätt. Säuren weisen ein besonders starkes Anwachsen der relativen Adsorption auf. *Benzoesäure* 1,00; *o-, m-, p-Toluylsäure* 0,97, 1,19, 1,36; *o-, m-, p-Brombenzoesäure* 1,01, 2,10, 2,42; *o-, m-, p-Nitrobenzoesäure* 1,34, 3,32, 3,64; *o-Chlorbenzoesäure* 0,86; *Salicylsäure* 1,64; *o-Acetoxybenzoesäure* 0,75; *p-Methoxybenzoesäure* 2,30; *Phthalsäure* 2,30; *o-Aminobenzoesäure* 2,91; *o-Acetaminobenzoesäure* 2,30; *2,4,6-Tribrombenzoesäure* 2,51. Die aromat. Säuren werden 5—20-mal stärker adsorbiert als die aliphat.; Substitution, besonders in p-Stellung, erhöht die Adsorption. (Journ. chem. Soc., London **1928**. 2705—09. Okt. 1928. Wellington, N. Z. Victoria Univ. Coll.) Poetsch.

Th. Sabalitschka und **K. Oehlke**, *Über die Adsorption aus Lösungen und die Prüfung des Adsorptionsvermögens der Medizinischen Kohle.* Vff. ermittelten das Adsorptionsvermögen einer Anzahl Kohlen u. anderer Adsorbentien gegenüber verschiedenen Adsorbenden, indem steigende Mengen der Adsorbentien auf Lsgg. der Adsorbenden gleicher Anfangskonz. unter gleichen Bedingungen einwirkten u. der jeweils adsorbierte Anteil der Adsorbenden festgestellt wurde. Das Adsorptionsvermögen wurde einmal direkt u. dann nach einer besonderen Reinigung der Adsorbentien ermittelt. Als Adsorbendum wurden benutzt: *Methylenblau* („extra" Kahlbaum) in 0,3%ig.-wss. Lsg., *Sublimat* ($^1/_{20}$ Mol./l). in wss., in 90% alkoh. u. in $^1/_{10}$-n. salzsaurer Lsg., *Jod* ($^1/_{40}$-n. Lsg.) in 50%ig. A., *Phenol* in 0,15%ig. wss. Lsg., *Nikotin* in $^1/_{20}$-n. wss. Lsg. Der adsorbierte Anteil Adsorbendum wurde in % ausgerechnet u. in Abbildungen dargestellt. Ferner sind in Tabellen die auf dieselbe Weise für gleiche Mengen der ungereinigten u. gereinigten Adsorbentien gefundenen Adsorptionswerte wiedergegeben. Als Adsorbentien wurden verwendet: Blutkohle, Knochenkohle gepulvert u. gekörnt, Buchenholzkohle, Lindenholzkohle, Carbovent, Schwammkohle, Carbo medicinalis, Bolus alba steril u. Aluminiumhydroxyd. Die Reihenfolge der Kohlen nach ihrer Adsorptionswrkg. gegenüber den einzelnen Adsorbenden ist angegeben, u. zwar ändert sich die Reihenfolge mehr oder weniger je nach der Menge der Kohle (bei teilweiser u. Totaladsorption) u. je nach dem Reinigungsgrad. Letzterer bewirkte bei Methylenblau z. B. zwar nur eine geringe Änderung der Reihenfolge, wohl aber eine erhebliche Steigerung des Adsorptionsvermögens der einzelnen Kohlen. Bei $HgCl_2$ in wss. Lsg. dagegen ist der Einfluß der Verunreinigungen auf das Adsorptionsvermögen unerheblich. Aus den Unterss. ergibt sich, daß die beste Adsorptionswrkg. bei kleiner Adsorbensmenge immer u. bei großer Adsorbensmenge oder Totaladsorption meistens medizin. Kohle u. Blutkohle besitzen. Das Verh. der Kohlen gegenüber den einzelnen Adsorbenden

ist gleichmäßiger als das der anorgan. Adsorbentien, bei denen meist noch chem. Umsetzungen mitwirken. Die Kohlen wurden bei den Verss. nicht getrocknet. Es ist zweckmäßig, die einer bestimmten Menge Trockenkohle entsprechende Menge ungetrocknete Kohle zu verwenden. Auch ein Sieben nach Vorschrift des D. A.-B. VI ist unvorteilhaft, da dadurch der Verteilungsgrad der Kohle geändert wird. — Da die Kohlen sich bei teilweiser (Gleiche Mengen-Verf.) u. bei Totaladsorption (Gleiche Leistung-Verf.) verschieden verhalten können, erscheint den Vff. für die Bewertung der in der Therapie zu benutzenden Kohlen folgendes dem Prinzip der gleichen Leistung entsprechendes Verf. geeigneter als das des D. A.-B. VI für $HgCl_2$: 30 ccm 0,3%ig. $HgCl_2$-Lsg. werden mit 1 g bei 120° getrockneter Kohle (oder der entsprechenden Menge nicht getrockneter) 5 Min. geschüttelt u. filtriert. Nach Fortgießen der ersten 10 ccm werden 5 ccm des Filtrates mit 5 Tropfen 25%ig. HCl u. 3 Tropfen Na-Sulfidlsg. (D. A.-B. VI) versetzt. Das Filtrat muß mindestens 30 Sek. klar bleiben. Ferner wird noch ein Verf. mit wss. Jodlsg. als Adsorbendum angegeben. (Pharmaz. Zentralhalle **69**. 629—39. 645—50. Okt. 1928. Berlin, Univ.) L. Josephy.

V. Kubelka und **J. Wagner**, *Studien über Adsorption und Quellung.* II. *Versuche durchgeführt von* **W. Schorsch**. (I. vgl. C. **1926**. II. 2138.) Es wird an nicht chromiertem *Hautpulver* mit 12,6% Feuchtigkeit die Adsorption u. Quellung in wss. *HCl*- u. H_2SO_4-Lsgg. untersucht. — Messungen der Brutto-Säureadsorption ergeben für verd. HCl-Lsgg. [< 0,1-n.] eine starke Konzentrationsabhängigkeit mit einem Adsorptionsmaximum bei 0,06-n. HCl. Zwischen 0,1- bis 1-n. HCl verläuft die Adsorption unabhängig von der Konz. — In H_2SO_4 zeigt die Adsorptionsisotherme einen typ. Verlauf ohne Maximumbildung. — Das Quellungsvermögen des Hautpulvers nimmt mit steigender Konz. bei HCl u. H_2SO_4 ab u. sinkt unter das Quellvermögen des reinen W. Das Quellvermögen gegen HCl ist aber dauernd höher u. hat bei kleinen Konzz. analog der Bruttoadsorption eine starke maximale Quellung. — Die korrigierten Adsorptionsisothermen, bei denen die durch Quellwasseraufnahme verursachten Konzentrationsänderungen der Lsgg. eliminiert wurden, zeigen einen normalen Verlauf, analog den früher von Vff. (l. c.) bei Chloressigsäure gefundenen Resultaten. — Jedoch zeigt die Eintragung der gefundenen Werte in das logarithm. Diagramm, daß die Adsorptionsgleichung nur für begrenzte Konzentrationsintervalle genaue Gültigkeit hat. (Kolloid-Ztschr. **46**. 107—14. Okt. 1928. Brünn, Techn. Hochschule.) Cohn.

B. Anorganische Chemie.

Williams D. Harkins und **Clarence E. Broeker**, *Die erste Trennung der Chlor-Isotopen.* (Vgl. Harkins u. Aston, C. **1921**. III. 701.) Es werden die Einzelheiten des Verf. angegeben, daß der 1919 ausgeführten Trennung der *Cl*-Isotopen zugrunde gelegen hat. Eine Zunahme des At.-Gew. von ~10 g Cl um 0,055 Einheiten war dadurch erreicht worden, daß HCl-Gas durch die Wände von 12,2 m langen irdenen Rohren in Luft diffundieren gelassen wurde, wobei von der ursprünglichen Menge HCl 1/8000 übrig blieb. Die nach der herrschenden Diffusionstheorie zu erwartende Zunahme des At.-Gew. beträgt unter diesen Umständen 0,089 Einheiten. Es wurde eine Methode ausgearbeitet, mittels derer die Änderung des At.-Gew. mit einer Genauigkeit von 0,001—0,002 Einheiten festgestellt werden kann; das Prinzip besteht darin, äquimolare Lsgg. von gewöhnlichem u. isotop. HCl herzustellen u. darauf ihre D. sehr genau zu bestimmen. (Ztschr. Physik **50**. 537—47. 7/9. 1928. Chicago.) Krüger.

G. Malcolm Dyson, *Antimon in Pharmazie und Chemie.* I. *Geschichte und Vorkommen des Elementes.* Geschichtliche Bemerkungen über den Namen „Antimon". Angaben einiger Mineralien, Gewinnung des Elementes. (Pharmac. Journ. **121**. 397 bis 398. 27/10. 1928.) A. Müller.

—, *Antimonverbindungen. Ihre Verwendung in der Industrie und Medizin.* Zusammenfassendes über die Herst. der wichtigsten Sb-Verbb. u. ihre Verwendung in der Industrie besonders zum Färben, Drucken, zur Glasherst., zur Emaillierung u. zur Schwefelholzfabrikation. Ferner Übersicht über die therapeut. verwendeten Sb-Verbb. u. ihre Wrkg., u. Bemerkungen über die Giftigkeit besonders der mit Sb-Verbb. hergestellten Emaillegefäße beim Kochen mit Säure usw. (Chem. Trade Journ. **83**. 337 bis 338. 363—64. Okt. 1928.) L. Josephy.

Richard Willstätter, **Heinrich Kraut** und **Karl Lobinger**. *Über die einfachsten Kieselsäuren; mit Bemerkungen über Aluminiumhydroxyde.* XI. Mitt. *über Hydrate und Hydrogele.* (Fortsetzung der IX. Mitt., vgl. C. **1926**. I. 1374.) Die Kondensation

der Kieselsäure zu hochmolekularen Verbb. ist abhängig vom p_H der Lsg. Um daher bei der Darst. molekular gelöster Kieselsäure durch vorsichtige Hydrolyse von $SiCl_4$ (vgl. IX. Mitt.) *Monokieselsäure* zu erhalten, wird das Verf. dahin abgeändert, daß schon während des Einblasens von $SiCl_4$-Dampf in W. von 0° das entstehende HCl durch Eintragen von Ag_2O soweit gebunden wird, daß der günstigste p_H-Wert (2—2,5) konstant bleibt. Mit der filtrierten Lsg. wurden $1^1/_2$ Stdn. nach Beginn der Darst. Mol.-Gew.-Beatst. durch Messen der Gefrierpunktserniedrigung ausgeführt; das niedrigste bisher gefundene Mol.-Gew. (auf SiO_2 berechnet) ist 72, entsprechend einem Geh. der Lsg. an Monokieselsäure von 80%, unter der dafür ungünstigsten Annahme, daß außerdem nur Dikieselsäure vorhanden ist, u. daß das gesamte noch in der Lsg. befindliche HCl frei u. in Ionen dissoziiert vorliegt. In Wirklichkeit ist indessen ein Teil des HCl an Si-Hydroxyd gebunden, etwa in Form eines bas. Chlorids $Si(OH)_3Cl$, denn die $[H^{\cdot}]$ verd. Salzsäuren wird durch Ggw. der amphoteren Kieselsäuren beträchtlich vermindert.

Um Lsgg. von *Dikieselsäure* zu erhalten, nimmt man bei der Hydrolyse des $SiCl_4$-Dampfes die Entfernung des HCl erst nach Beendigung des Einblasens vor (vgl. IX. Mitt.); hierbei lassen sich die letzten Anteile von HCl nur schwierig entfernen, u. die völlig HCl-freien Lsgg. sind auch viel weniger beständig als solche, die noch $^1/_{100}$—$^1/_{1000}$-n. an HCl sind. Es wurden Lsgg. erhalten, die Mol.-Geww. von etwa 120—130 aufweisen (anstatt berechnet 120). Das Verh. dieser Lsgg. bei der Dialyse (die Kieselsäure geht so gut wie quantitativ durch die Membran) sowie die stundenlange Haltbarkeit sprechen dafür, daß es sich um Dikieselsäure u. nicht um Gemische von Monokieselsäure mit Oligokieselsäuren handelt. Mit Hilfe von Beatst. des Mol.-Gew. wird die Veränderung von Dikieselsäure beim Altern für verschiedene Aciditäten untersucht. Nach mehrtägigem Altern von Mono- u. Dikieselsäurelsgg. sprechen die Mol.-Gew.-Beatst. für Gemische von *Tetra-* bis *Hexakieselsäure*. Die Fällung mit Eiweißlsg. (Myliussche Rk. auf β-Kieselsäuren) beginnt erst jenseits der Stufe der Hexakieselsäure. — Die bei Dest. von Kieselsäurelsgg. unter vermindertem Druck verschiedentlich beobachtete Mitverflüchtigung von kleinen Kieselsäuremengen ist der Ggw. von Monokieselsäure zuzuschreiben. — Es werden einige Daten über die Zus. von *Kieselsäuregelen*, die mit Aceton u. Petroläther getrocknet waren (zu dieser Methode vgl. Willstätter u. Kraut, C. **1924**. II. 811), mitgeteilt; die den Wassergeh. bestimmenden Einflüsse sind noch weiter zu klären.

Die Lsgg. von Kieselsäuren u. ebenso Hydrosole u. Gele von Kieselsäure lassen sich mit Alkali potentiometr. titrieren. Die Kurven entsprechen der Titration einer sehr schwachen Säure. Der Umschlagspunkt stimmt mit dem Verbrauch von 1 NaOH auf 1 SiO_2 überein; eine zweite Neutralisationsstufe läßt sich nicht sicher erkennen. Die Stärke der Kieselsäure nimmt mit der Kondensation etwas ab. Bei den aus eingedampften Kieselsäurelsgg. durch Erhitzen hergestellten SiO_2-Pulvern gibt die Titrationskurve dagegen keinen Anhalt für den Verbrauch von OH; danach sind die Kieselgele nicht als SiO_2 mit wechselnden Mengen adsorbierten W. aufzufassen. Bei der Titration von Kieselsäuren gelangt man in der Nähe des Neutralpunktes in den für die Beständigkeit von niedrig molekularen Kieselsäuren ungünstigsten p_H-Bereich; infolgedessen erfolgt Kondensation bis zum Sol, u. neue Natronlauge muß dann erst das Sol der Kieselsäure wieder auflösen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**. 2280—93. 7/11. 1928. München, Bayer. Akad. d. Wiss.) Stamm.

Peter Budnikow, *Die Hydratationsgeschwindigkeit des entwässerten Gipses*. Die Hydratation von natürlichem u. synthet., fein gemahlenem *Gips* (vgl. Budnikow, C. **1927**. I. 871), der bei 140° entwässert war, wird in Wasserdampfatmosphäre im Exsikkator gemessen. Die anfängliche Hydratationsgeschwindigkeit ist bei synthet. Gips höher als bei natürlichem; beiden haben in der Nähe des Halbhydrates einen Haltepunkt, nach dessen Überschreitung die Hydratation wieder beschleunigt wird, um am Ende sich sehr zu verlangsamen. Letzteres läßt sich durch Gelbldg. auf der Oberfläche der Gipskörner erklären. (Kolloid-Ztschr. **46**. 95—97. Okt. 1928. Charkow, Technol. Inst.) Cohn.

Peter Budnikow, *Die Dehydratationsgeschwindigkeit des Gipses bei verschiedenen Temperaturen*. (Vgl. vorst. Ref.) Es wird die Dehydratationsgeschwindigkeit von fein gemahlenem natürlichem u. synthet. *Gips* 1. im Vakuum über Phosphoranhydrid bei 40°, 2. in einem trockenen Luftstrahl von 100°, 3. in einem elektr. Schrank bei 140° u. 160° gemessen. — Der synthet. Gips war durch Rk. von $CaCl_2$ mit $(NH_4)_2SO_4$ dargestellt. — Allgemein ist die anfängliche Dehydratationsgeschwindigkeit recht groß

(bei synthet. Gips geringer als bei natürlichem). In der Nähe des Halbhydrates treten kleine Verzögerungen auf. Am Schluß verlangsamt sich die von dem Wasserdampfgeh. der Atmosphäre stark abhängige Dehydratationsgeschwindigkeit asymptotisch. — Die absol. Enddehydratation liegt bei synthet. Gips immer höher als bei natürlichem. (Kolloid-Ztschr. **46**. 97—99. Okt. 1928. Charkow, Technol. Inst.) Cohn.

T. D. Yensen, *Hat reines Eisen allotrope Umwandlungen?* Vf. stellt die Hypothese auf: α-Eisen (körperzentrierter Würfel) ist die charakterist. Form des Eisenkrystalls u. kann bei allen Tempp. unterhalb des Gefrierpunkts existieren. α-Eisen kann Verunreinigungen, wie C, O usw., in Lsg. halten, wobei die parasitären Atome die Zwischenräume zwischen den Fe-Atomen im Eisengitter einnehmen, u. der in Lsg. befindliche Betrag von der Temp. abhängt. Übersteigt der Betrag die betreffende Temp., so können die Verunreinigungen ausgefällt werden, oder sie veranlassen das Eisen zum Übergang in die γ-Form (flächenzentrierter Würfel), in welcher Form es mehr an Verunreinigungen in Lsg. zu halten vermag. — Als Stütze der Hypothese dient, 1. daß je niederer der C-Geh. des Eisens, desto höher wahrscheinlich der O-Geh. ist, u. 2. daß je niederer der C-Geh., desto niederer auch der Betrag an Si ist, der zur Verhinderung der Umwandlung von α- in γ-Eisen gebraucht wird. Bei Extrapolation auf den C-Geh. Null (oder C $< 0{,}001\%$) scheint die Annahme logisch, daß in Abwesenheit von O der zur Verhütung der Transformationen erforderliche Betrag an Si Null ist, d. h. reines Eisen sollte keine allotropen Umwandlungen haben. (Science **68**. 376—77. 19/10. 1928. East Pittsburgh [Pa.], Westinghouse Electric and Manufacturing Co.) Behrle.

M. Centnerszwer, *Lösungsgeschwindigkeit des Cadmiums in Salzsäure.* Zweck der vorliegenden Unters. war, die bei der Auflösung von Mg, Zn u. Al in Säuren gewonnenen Erfahrungen auf Cd auszudehnen (vgl. u. a. C. **1926**. II. 2374). Wegen der Überspannung des Wasserstoffs in verd. Säuren konnte nur HCl höherer Konz. (6-n., 8-n., 10-n.) benutzt werden. Die Versuchsanordnung entsprach der früher angegebenen. Der Auflösungsvorgang zeigte sich durch eine Induktionsperiode eingeleitet; nach deren Ablauf findet die Lsg. des Metalls gleichmäßig statt. Ist die Oberfläche aber erst einmal aktiviert, dann fällt die Induktionsperiode weg; beim Aufbewahren unter W. bleibt die Aktivität bestehen. Ein Rühren ist bei kleiner Säurekonz. ohne Einfluß, nur bei der stärksten (10-n.) machte es sich bemerkbar. Der Temp.-Koeff. ist für 10° nahezu 2; dieser große Temp.-Koeff. sowie der geringe Einfluß des Rührens zeigen, daß der chem. Prozeß die primäre Rolle spielt, u. daß der Einfluß der Diffusion zurücktritt; nur bei sehr großen Geschwindigkeiten (höhere Temp., große Säurekonz.) gewinnt die Diffusion an Bedeutung. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. **137**. 352—60. Okt. 1928. Riga, Univ.) Klemm.

Jacob Papish, *Auftreten von Germanium in Topas.* Die spektrograph. Unters. verschiedener *Cassiteritproben* ergab die Ggw. von *Ge* in allen Proben, aber in allen Proben waren nur sehr geringe Mengen vorhanden. Die geochem. Diskussion dieser Befunde führt zur Unters. weiterer Mineralien auf die Ggw. von Ge. Die Unters. von Topas ergab, daß in sämtlichen der untersuchten 34 Proben von 27 verschiedenen Lagerstätten Ge vorhanden ist. (Science **68**. 350—51. 12/10. 1928. Cornell Univ. Dep. of Chem.) Leszynski.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Linus Pauling und **J. H. Sturdivant**, *Die Krystallstruktur des Brookits.* Vff. unternehmen eine Präzisionsbest. der Krystallstruktur des *Brookits* TiO_2 mit Laue- u. Spektralröntgenaufnahmen. Sie stellen eine orthorhomb. Einheitszelle mit $d_{100} = 9{,}166$ Å, $d_{010} = 5{,}436$ Å u. $d_{001} = 5{,}135$ Å fest, welche 8 TiO_2-Moll. enthält u. der Raumgruppe V_h^{15} angehört. Theoret. Voraussagungen auf Grund der Koordinationstheorie führen zur Ableitung derselben Elementarzelle u. Raumgruppe; die in gleicher Weise theoret. abgeleiteten Aussagen über die Atomanordnung decken sich mit den experimentellen Feststellungen über die Intensitätsverhältnisse auf den Drehaufnahmen. Bei dieser Anordnung befinden sich die 8 Ti-Atome u. die 16 O-Atome (in 2 Gruppen zu je 8) in Lagen 8 *c* mit Parametern, die tabellar. in der Arbeit zusammengestellt sind. Die Grundeinheit der Anordnung bildet ein Oktaeder von O-Ionen rings um ein Ti-Ion, die Oktaeder sind derart miteinander verbunden, daß jedes drei Kanten mit den Nachbaroktaedern gemeinsam hat. Die interatomaren Abstände

werden tabellar. wiedergegeben. (Ztschr. Krystallogr. Mineral. **68**. 239—56. Sept. 1928. Pasadena, Californien.) Frankenburger.

Gabriele Lincio, *Litologische und mineralogische Untersuchungen über die Gruppe des Grand Gimont (Obertal der Dora Riparia).* Die Eruptivformation des Grand Gimont ist der toskan. Serpentin-Gabbro-Diabasformation weitgehend analog. (Memoire R. Accad. Naz. Lincei [6] **3**. 2—13. 1928.) Krüger.

Gustav Kopka, *Ein neues Feldspatvorkommen.* Es liegt bei Teregova im Banat (Rumänien). Der Feldspat kommt dort zu 75% in 2 Gängen vor. Das Fördergut wird einer Reinigung von Hand u. durch Wäsche unterzogen. Das Fertigprod. wird sehr gut beurteilt. (Keram. Rdsch. **36**. 805—07. 1928. Karlsbad.) Salmang.

Tom. Barth, *Ein neuer Zwilling bei triklinem Feldspat, Aklin B.* Durch opt. u. röntgenograph. Unterss. wurde festgestellt, daß die *Adulare* nicht immer monokline Mineralien darstellen, sondern als triklin zu betrachten sind. Nun wurde an Adularen vom Simplontunnel auch das theoret. zu erwartende Zwillingsgesetz Aklin *B*, worin (100) die Verwachsungsebene bildet, gefunden. (Ztschr. Krystallogr. Mineral. **68**. 473—75. Sept. 1928. Berlin-Charlottenburg, Mineral. Inst. d. Techn. Hochschule.) Enszlin.

G. Malcolm Dyson, *Basische industrielle Mineralien. I. Glimmer.* Gewinnung, Erzeugung der Welt u. Verwendung als Tafeln, gemahlen u. in Kunstmassen. (Chem. Age **19**. Nr. 486. China Clay Trade Review Sect. 6—7. 1928.) Salmang.

Radmann, *Neuere Theorien der Erzlagerstättenbildung und ihre praktische Anwendung.* Besprechung der neueren Anschauungen über die magmat. Entstehung der Erzlagerstätten u. Erklärung der Lagerstätten im Sudburg- u. Buttedistrikt u. in Arizona. (Metall u. Erz **25**. 543—49. Nov. 1928.) Enszlin.

Tsuruji Okazawa, *Umwandlung gewisser Tone in saure durch Wetterung.* (Vorl. Mitt.) Vf. fand, daß gewisse Tonlager an der japan. Küste an der Oberfläche sauer reagierten. Die saure Rk. nahm proportional dem Säuerungsgrad gegen die Tiefe hin ab, oder ging in alkal. über. Vf. sieht die Zers. des Tons zu neutralen Lsgg. von Tonerde u. zurückbleibender Kieselsäure als Ursache der Säuerung an. (Bull. Inst. physical chem. Res. [Abstracts], Tokyo **1**. 69—70. 1928. Japan. Inst. of phys. and chem. Research.) Salmang.

N. P. Péntcheff, *Die seltenen Gase der Thermalquellen und die großen Erdbeben vom 14. und 18. April 1928 in Bulgarien.* Der Geh. an Edelgasen in den Quellgasen zweier Quellen Süd-Bulgariens hat sich durch die Umwälzungen infolge des Erdbebens, wobei sich bei der Quelle von Tchoulondja die Schüttungsmenge beinahe verdoppelt hat, während die Wässer von Kovanlik 3 Wochen überhaupt ausblieben u. jetzt n. fließen, überhaupt nicht geändert. Die Radioaktivität der ersteren betrug 1911 17^{-10} Curie, nach dem Erdbeben 44^{-10} Curie u. die der letzteren 1916 110^{-10} u. nachher 93^{-10} Curie. (Compt. rend. Acad. Sciences **187**. 243—44. 23/7. 1928.) Enszlin.

Friedrich Rinne, Gesteinskunde. 10. u. 11. Aufl. Leipzig: M. Jänecke 1928. (VII, 428 S.) 4°. p. M. 18.—; geb. p. M. 19.50.

D. Organische Chemie.

Austin M. Patterson, *Die Nomenklatur der Stammringsysteme.* Nach Aufführung der Grundsätze für die Nomenklatur der Ringsysteme bespricht der Vf. die einzelnen Klassen dieser Verbb., sowie die jetzt übliche Nomenklatur u. macht neue Vorschläge. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 3074—87. Nov. 1928. Yellon Springs [Ohio], Antioch Coll.) Kindscher.

T. E. Layng und **Roy Soukup**, *Partielle Oxydation von Methan und Äthan in Gegenwart von Katalysatoren.* Gemische von CH_4 u. C_2H_6, auch Naturgas, wurden mit O zusammen bei Tempp. zwischen 100 u. 700° u. gewöhnlichem Druck kurze Zeit mit Katalysatoren in Berührung gebracht u. analyt. die Oxydationsprodd. festgestellt. In Übereinstimmung mit der Theorie der Hydroxylierung der KW-stoffe durch Oxydation wurden Alkohole, Aldehyde u. Säuren als Zwischenprodd. der Oxydation nachgewiesen. Für diese Rk. waren Katalysatoren aus Ag, Cu, ihren Oxyden, akt. Holzkohle, Pt-Oxyd u. BaO_2 wenig wirksam, während durch den Zusatz von wenig NO_2 15—30% des KW-stoffs an Oxydationsprodd. erhalten wurden; im Verein mit Hilfskatalysatoren, akt. Kohle oder Pt-Oxyd, bewirkte letzteres weitergehende Zers. zu H, C-Oxyden u. W.-Dampf. CH_3NO_2 beförderte die teilweise Oxydation,

HCl ebenfalls, aber nur wenig. (Ind. engin. Chem. **20**. 1052—55. Okt. 1928. Urbana [Ill.], Univ. of Illinois.) Börnstein.

Max Brunner und **Eric Keightley Rideal**, *Die Oxydation von n-Hexan.* Die aus den Druck-Zeit-Kurven bei der Verbrennung des *n-Hexans* sich ergebenden Perioden (vgl. C. **1928**. II. 331), eine Stufe, in der kein oder nur geringer Druck vorhanden war, dem ein zweiter Rk.-Abschnitt mit schnellem Druckanstieg folgte, wurden auf die Bldg. von Peroxydmoll. in der „Induktionsperiode" zurückgeführt, die bei ihrer Zers. das Ansteigen des Druckes verursachten. Die Unters. der O-Aufnahme im ersten Abschnitt der Rk. ergab, daß diese sehr rasch verlief; dasselbe Resultat zeigten die von Brunner (vgl. C. **1928**. II. 2638) erhaltenen Ergebnisse der ausführlichen Prüfung der Zus. der Rk.-Prodd. während dieser Periode. Die Rkk., die in den Anfangsstufen der Verbrennung bei niedrigen Tempp. vorzuherrschen schienen, können durch folgende Gleichungen zusammengefaßt werden: $C_6H_{14} + O_2 \longrightarrow C_6H_{14}O_2$ (akt. Moloxyd); $C_6H_{14} + C_6H_{14}O_2 \longrightarrow 2\,C_6H_{12} + 2\,H_2O$; $C_6H_{12} + O_2 \longrightarrow C_6H_{12}O_2 \longrightarrow$ Zers. Obgleich bei niederen Tempp. die Oberflächen einen wichtigen Anteil an der Bldg. der Peroxyde zu haben scheinen, führt eine Betrachtung der großen Rk.-Geschwindigkeit während der Periode ohne Druckanstieg zu der Auffassung, daß die Peroxyde selbst nicht die Rk.-Zentren für die Ausbreitung der Rk. auf die homogene Hauptphase sein können. (Journ. chem. Soc., London **1928**. 2824—25. Okt. Zürich u. Cambridge, Univv.) Poetsch.

Harold S. Davis, *Relative Beteiligung der Olefine an der Reaktion bei der Verbrennung mit Sauerstoff und der Oxydation durch wässerige Kaliumpermanganatlösung.* In Einschlußröhren wurden Gemische von C_2H_4 mit C_3H_6 u. von C_2H_4 mit Isobutylen mit unzureichendem O durch den elektr. Funken gezündet u. danach die Menge der unveränderten KW-stoffe bestimmt. In allen Fällen verbrannten die höheren KW-stoffe stärker als das C_2H_4; aber es blieb immer auch unverbundener O übrig. Eine Zers. der Olefine durch die Hitze fand nur in geringem Maße statt, der verbrauchte C fand sich prakt. nur in oxydierter Form (CO_2, CO u. CH_2O). Bei Oxydation eines Gemisches von C_2H_4 u. Isobutylen durch MnO_4K in wss. Lsg. reagierte auch das Isobutylen stärker als das C_2H_4. Vf. beobachtet auffallende Analogien in der Rk. der Olefine mit O u. mit Br. (Ind. engin. Chem. **20**. 1055—57. Okt. 1928.) Börnst.

Ernst Darmstaedter, *Zur Geschichte des Äthers (Diäthyläthers).* Ausführliche geschichtliche Abhandlung. Vf. ist der Ansicht, daß Valerius Cordus zu Unrecht als Entdecker des *Diäthyläthers* genannt wird, den er zweifellos nie in Händen gehabt hat. Dagegen ist es wahrscheinlich, daß Hohenheim (Paracelsus), unbeeinflußt von Cordus, Ä. dargestellt u. zu medizin. Zwecken verwendet hat. (Journ. prakt. Chem. [2] **120**. 74—88. Okt. 1928. Leipzig, Univ.) Lindenbaum.

F. B. La Forge und **C. S. Hudson**, *Bemerkung zur Identität des Volemits und α-Sedoheptits.* Da sich in der Literatur über diesen Alkohol verschiedene Irrtümer befinden, stellen Vff. alle Angaben der Originalliteratur noch einmal zusammen. Die Identität von Volemit u. α-Sedoheptit geht aus dem von La Forge durchgeführten Vergleich hervor (vgl. C. **1920**. III. 708). Beide Präparate zeigen den gleichen F. 151°, der auch in Mischungen der beiden Präparate erhalten bleibt. Ferner stimmen ihre Drehungen in W. u. wss. Boraxlsg. überein. Die Äthylacetale der beiden Präparate zeigen in Chlf. die gleiche Drehung: —46° bzw. —45°, doch weichen ihre FF. nicht unerheblich voneinander ab. Nur das Tribenzalderiv. des α-Sedoheptits, F. 225° ist mit Sicherheit bekannt. Ein krystall. Benzalderiv. des Volemits wird zwar von Bourquelot (Journ. Pharmac. Chim. **1895**. 385) erwähnt, aber nicht genauer identifiziert. (Journ. biol. Chemistry **79**. 1—3. Sept. 1928.) Ohle.

R. Levaillant, *Darstellung neutraler Schwefelsäureester.* (Vgl. C. **1928**. II. 1199.) Nach dem l. c. beschriebenen Verf. wurden einige weitere neutrale Schwefelsäureester dargestellt. — *Chlorsulfonsäure-n-propylester*, $Cl \cdot SO_3C_3H_7$. In SO_2Cl_2 1 Mol. n-Propylalkohol tropfen lassen (Kältemischung, Luftstrom durchleiten), mit Eiswasser waschen, mit Na_2SO_4 trocknen (jedoch höchstens 1 Tag), schnell im Vakuum dest. Tränenreizende Fl., $Kp._{22}$ 71—72°, $Kp._{4,5}$ ca. 44°, $D.^{17,5}$ 1,288, $n_D^{19,5} = 1{,}4214$, l. in Ä. u. PAe., bei 0° völlig haltbar, bei Raumtemp. allmählich Zers., oberhalb 90° sehr heftig. — *Di-n-propylsulfat*, $SO_4(C_3H_7)_2$. Aus vorigem u. n-Propylnitrit (sehr geringer Überschuß) wie l. c., Badtemp. 70°, Innentemp. ca. 80°. $Kp._5$ 95°, $D.^{17}$ 1,112, $n_D^{20} = 1{,}4135$, angenehm nach Pfeffer u. Anis riechend, ll. in PAe. Ausbeute 30—40%. — *Chlorsulfonsäure-β-chloräthylester*, $Cl \cdot SO_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. Aus SO_2Cl_2 u. Glykol-

chlorhydrin. Tränenreizende Fl., $Kp._{23}$ 101°, $D.^{20.5}$ 1,552, $n_D^{18.3} = 1,4587$, lange haltbar. — *β-Chloräthylnitrit*, $ON \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. Aus Glykolchlorhydrin u. $NaNO_2$ in W. mit verd. HCl bei 0°. Gelbe Fl., Kp. 89,5—90°, $D.^{20.25}$ 1,212, $n_D^{20.25} = 1,4125$ (unmittelbar nach der Dest.), bei Raumtemp. bald Zers. — *Di-[β-chloräthyl]-sulfat*, $SO_4(CH_2 \cdot CH_2Cl)_2$. Aus den beiden vorigen, Badtemp. 100°, Innentemp. 105—110°, nach Eintropfen noch 1 Stde. erhitzen. Ausbeute 40%. $Kp._{17}$ 160—162°, $Kp._{3.5}$ 130°, $D.^{20}$ 1,481, $n_D^{20} = 1,4620$, geruchlos, ll. in Ä., fast unl. in PAe. Liefert beim Erhitzen mit salzsaurer KCl- oder NaCl-Lsg. Äthylenchlorid. (Compt. rend. Acad. Sciences **187**. 730—32. 22/10. 1928.) Lindenbaum.

John Campbell Earl, Frank Cadwallader Ellsworth, Edward Charles Snell Jones und **James Kenner**, *Ein Beitrag zur Chemie der Nitrosoverbindungen.* Die Leichtigkeit, mit der Nitrosoverbb. durch HJ zu den entsprechenden Hydroxylaminderivv. (vgl. C. **1928**. I. 59) reduziert wurden, veranlaßte Vff. zur weiteren Unters. des Verh. von Nitrosoverbb., die gewöhnlich als Oxime in Rk. treten. Die von Wilkendorf u. Trénel (C. **1923**. I. 1151) vergeblich angestellten Verss., aus dem *Nitrobutantriol* (I) 2 Moll. CH_2O abzuspalten, verwirklichten Vff. durch Einführung einer Nitrosogruppe in das Mol. des *β-Nitropropan-α,γ-diols* (II).

I $(CH_2 \cdot OH)_3 \cdot C \cdot NO_2$ II $(CH_2 \cdot OH)_2 : C : NO_2H$
III $[(CH_2 \cdot OH)_2 \cdot C \cdot (NO_2) \cdot NO]$ IV $HO \cdot CH_2 \cdot C(NO_2) : NOH$

Bei Behandeln des Na-Salzes von II mit salpetriger Säure zeigte die auftretende charakterist. Blaufärbung die Bldg. des *Pseudonitrols* III an, das in der alkal. Lsg. unter Abspaltung von CH_2O in das Salz der *β-Oxyäthylnitrolsäure* (IV) überging. Letztere wurde durch Vergleich mit der auf die gewöhnliche Weise aus *β-Nitroäthylalkohol* erhaltenen Säure identifiziert. Zur Herst. von IV erwies sich die von Wilkendorf u. Trénel (l. c.) angeführte Methode, die das Diol II in einem Gang aus Nitromethan u. CH_2O erhielten, als am besten geeignet, während die Darst. von Nitroäthylalkohol aus Glykolchlorhydrin Schwierigkeiten bereitete. Um den allgemeinen Charakter der Rk. zur Herst. von Nitrolsäuren zu beweisen, wurde ebenso die *Äthylnitrolsäure* durch Einw. von HNO_2 auf das Na-Salz des *β-Nitropropylalkohols* dargestellt. Die Rkk. zeigten, daß in dem Falle, wenn das der Nitrosogruppe benachbarte C-Atom kein H-Atom zur Umlagerung in die Oximinoform trug, eine Methylolgruppe das notwendige H-Atom ersetzen konnte. Eine Anzahl anderer bekannter Rkk. scheinen von dieser charakterist. Eigenschaft der Nitrosogruppe abzuhängen, so das Verh. von HNO_2 bei der Bldg. seines Anhydrids, die schnelle Veresterung von A. durch HNO_2, weiter die Rk. von HJ u. HNO_2. Ebenso leitet die salpetrige Säure wahrscheinlich ihr Verh. als Reagens auf reaktionsfähige Methylengruppen von der Neigung her, ein Oximinoderiv. zu bilden. Die bei der Red. von Nitrosoverbb. mit HJ beobachtete Erscheinung, daß trotz der Analogie der Keton- u. Nitrosogruppe erstere nicht der Red. unterlag, entsprach der größeren Stabilität der Ketonform, als wenn die Verb. in der Enolform vorliegen würde. Eine Verb. mit der Atomgruppierung $=C(CH_2OH) \cdot CHO$ würde also infolge ihrer Stabilität kein CH_2O unter gewöhnlichen Bedingungen abspalten. So halten Vff. den bei der Oxydation von *Pentaerythrit* von Rave u. Tollens (Liebigs Ann. **276** [1893]. 65) erhaltenen Aldehyd, dem diese die Konstitution $CHO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CHO$ zuerteilten, für eine Verb. der Formel $HO \cdot CH_2 \cdot C(=CHOH) \cdot CHO$.

Versuche. *β-Oxyäthylnitrolsäure*, $C_2H_4O_4N_2$ (IV). Eine Lsg. der Na-Verb. des *β*-Nitroäthylalkohols, $NaNO_2$ u. KOH wurde bei —10 bis 0° langsam mit verd. H_2SO_4 angesäuert, dann wieder alkal. gemacht u. schließlich wieder angesäuert. Aus dem äth. Auszug krystallisierte nach Entfernung des Ä. die reine Säure, F. 76—77° (Zers., korr.). In ähnlicher Weise aus dem Na-Salz des *β*-Nitropropan-α,γ-diols u. H_2SO_4. Auftreten einer blauen Färbung, die rasch in rot überging. Aus der Lsg. die Säure, die mit dem aus *β*-Nitroäthylalkohol erhaltenen Prod. keine F.-Depression zeigte. Zum Nachweis des gebildeten *Formaldehyds* wurde dieser abdest. u. mit *β*-Naphthol behandelt. Bldg. von *Methylendi-β-naphthol* (F. 206°, korr.). — *Äthylnitrolsäure*, $C_2H_4O_3N_2$. Aus der Na-Verb. des *β*-Nitropropanols (aus Nitroäthan u. Paraformaldehyd in CH_3OH), $NaNO_2$ u. KOH wie oben. F. 84—85° (Zers., korr.). (Journ. chem. Soc., London **1928**. 2697—2703. Okt. Sidney, Univ. u. Manchester, Coll. of Technology.) Poetsch.

Alfred Bertho, *Die Reaktionen der starren Azide.* (Zusammenfassende Abhandlung.) Ausführlicher Bericht über die Arbeiten von Th. Curtius u. Mitarbeitern u. über damit im Zusammenhang stehende Arbeiten anderer Autoren. (Journ. prakt. Chem. [2] **120**. 89—118. Okt. 1928. Heidelberg, Univ.) Lindenbaum.

Frederick Daniel Chattaway und **Edwin Geoffrey Kellett**, *Polymere von aliphatischen Chloraldehyden.* Bei Behandlung einer Lsg. von Chloral mit konz. H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temp. wurden aus dem Rk.-Gemisch neben dem bekannten *Metachloral*, das am meisten gebildet wurde, zwei isomere *Parachlorale* isoliert, die sich durch fraktionierte Krystallisation voneinander u. von gleichzeitig gebildetem *Chloralid* trennen ließen. Die beiden Isomeren zeigten die charakterist. Eigg. der Paraldehyde u. waren wahrscheinlich Isomere vom cis-trans-Typus, wie er beim Parabrompropionaldehyd (Franke, Liebigs Ann. **351**. [1907] 421.) u. beim Trichloralimid (Béhal u. Choay, Ann. Chim. **26**. 7. [1892] 34.) beobachtet worden war. Eine Form konnte durch Einw. von Acetylchlorid, J usw. in die andere übergeführt werden. Ebenso lieferte Butylchloral, $CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CHO$, bei Einw. von H_2SO_4 2 isomere Polymere des Paratypus, die in ihren Eigg. den Parachloralen ähnelten.

Versuche. Herst. von α- u. *β-Parachloral.* Aus Chloralhydrat durch Zufügen von konz. H_2SO_4 u. Schütteln bis zur Lsg. Nach 3 Tagen Abfiltrieren des Nd., Auswaschen mit h. W., Trocknen u. Extrahieren mit kochendem A. Beim Erkalten Abscheidung von *Chloralid* u. aus der alkoh. Lsg. nach wiederholtem Umkrystallisieren aus A. die beiden isomeren Formen. *α-Parachloral*, $C_6H_3O_3Cl_9$. Aus sd. A. F. 116°. $Kp._{760}$ 223°. Orthorhomb. Krystalle. $a:b:c = 0{,}8801:1:1{,}4505$. *β-Parachloral.* Aus A. lange Prismen vom F. 152°. Kp. 250°. Die Ausbeuten an α- u. β-Verb. betrugen nicht mehr als 1% des Ausgangsmaterials. — Herst. von α- u. *β-Parabutylchloral.* Aus einem Teil Butylchloralhydrat u. 6 Teilen H_2SO_4. Nach 2 Tagen Nd. mit h. W. kochen bis zum Verschwinden des Butylchloralgeruchs, Trocknen u. fraktionierte Krystallisation aus Essigsäure. *α-Parabutylchloral*, $C_{12}H_{15}O_3Cl_9$. Aus sd. Essigsäure oder A. rhomb. Krystalle, $a:b:c = 0{,}8209:1:1{,}4460$. F. 180°. $Kp._{760}$ 255°. — *β-Parabutylchloral.* Aus Essigsäure oder A., in dem es erheblich löslicher war als die α-Form, in Büscheln vom F. 157°. $Kp._{760}$ 233°. — W.-freies *Butylchloral* wurde durch Dest. mit ungefähr der halben Menge Essigsäureanhydrid hergestellt, ebenso entstand es durch Dest. der polymeren Formen. — Bei Einw. von trockenem HCl-Gas auf Chloral bzw. Butylchloral fand keine Rk. statt, während bei Rk. des letzteren mit Pyridin ein Gemisch der beiden Parabutylchlorale erhalten wurde. (Journ. chem. Soc., London **1928**. 2709—14. Okt. Oxford, Queens Coll. Lab.) Poetsch.

Ramakanta Bhattacharya, **Shankar Rao Saletore** und **John Lionel Simonsen**, *Eine Synthese der Behenolsäure.* Das Na-Deriv. des Decins-(1) wurde mit dem ω-Bromdodecylsäuremethylester kondensiert u. der entstandene Methylester mit methylalkoh. KOH verseift. — *ω-Bromundecylsäure* (Walker u. Lumsden, Journ. chem. Soc., London **79**. 1191. [1901]. Aus Undecylensäure u. einer 10—15%ig. Lsg. von HBr in Toluol unter guter Kühlung u. starkem Rühren. F. 51°. Der *Methylester* ($Kp._{10}$ 165°) gibt mit KCN in A. *Decandicarbonsäure-(1,10)-methylesternitril*, dessen Verseifung *Decandicarbonsäure-(1,10)* in sehr guter Ausbeute liefert. Der *Dimethylester* ($Kp._{10}$ 170°) gibt durch partielle Verseifung den *Monomethylester*, $C_{13}H_{24}O_4$, Prismen aus Methanol, F. 51°. — *ω-Oxydodecylsäure*, $C_{12}H_{24}O_3$. Der Monomethylester wird (über P_2O_5 getrocknet) in sd. A. mit Na reduziert, das Prod. verseift, die Oxysäure durch mehrfache Überführung in das Mg-Salz, Acetylieren u. Verseifen des wachsähnlichen Acetylderiv. gereinigt. Nadeln aus Methanol. F. 78—79°. $Mg(C_{12}H_{23}O_3)_2$. Amorph, swl. in W. *Methylester*, Kp., 160°. *Anilid*, Prismen aus PAe. F. 87°. — *ω-Bromdodecylsäuremethylester*, $C_{13}H_{25}O_2Br$. Aus ω-Oxydodecylsäure mit HBr in Methanol. Fettige Nadeln aus Methanol. F. ca. 50°. Nicht rein erhalten. — *Decin-(1)*. In eine Suspension von $NaNH_2$ in fl. NH_3 leitet man unter Kühlung auf —60 bis —45° (fl. Luft) Acetylen ein; läßt das Gemisch nach Zusatz von Octyljodid zu dem entstandenen Natriumacetylenid langsam auf Zimmertemp. kommen u. erhitzt nach 12 Stdn. auf 180° (8 bis 10 Stdn.). $Kp._{685}$ 175—180°. $D.^{30}_{30}$ 0,799. $n_D^{30} = 1{,}44$. Die Natriumverb. (aus Decin u. Na im H-Strom) gibt mit ω-Bromdodecylsäureester in Xylol bei 160° nach Verseifung des Rk.-Prod. mit methylalkoh. KOH *Behenolsäure*, Nadeln aus Methanol, F. 57°. (Journ. chem. Soc., London **1928**. 2678—81. Okt. Bangalore, Indian Inst. of Science, u. London S. E. 1, Guys Hospital Med. School.) Ostertag.

P. A. Levene und **A. Walti**, *Studien über Polymerisation und Kondensation.* IV. *Versuche mit Glycidacetat.* (III. vgl. C. **1928**. II. 1664.) *Glycidacetat* steht in bezug auf seine Neigung, beim Erhitzen in höher molekulare Verbb. überzugehen, zwischen Propylenoxyd u. Glycid. Die Substanz wurde 5 Tage auf 135—140° erhitzt u. blieb dann mehrere Wochen bei 12—13° sich selbst überlassen, u. die Trennung der gebildeten Prodd. erfolgte durch fraktionierte Dest. im Hochvakuum. — *Glycidacetat*,

$C_5H_8O_3$, aus Epichlorhydrin u. K-Acetat, Öl vom Kp. 162—164°, 750 mm. — Trennung der Polymerisations- bzw. Kondensationsprodd. Die Hauptmenge des Destillats wurde in einer wassergekühlten Vorlage aufgefangen. An diese war ein U-Rohr angeschlossen, das mit CO_2 + Aceton gekühlt wurde u. zur Kondensation der leichten flüchtigen Prodd. diente. Die beiden ersten Fraktionen vom Kp. 35—45°/1 mm u. Kp. 55—105°/0,3 mm wurden nicht untersucht. Destillat I geht bei 101—125°/0,05 mm über u. wird in zwei Fraktionen zerlegt. Die Fraktion I_1 erstarrt krystallin., während die Fraktion I_2 fl. bleibt. Das Destillat II geht über bei 120—130°/0,05 mm u. setzt gleichfalls Krystalle ab. Destillat III befindet sich im U-Rohr u. ist bis 0° krystallin. — Destillat I_1 besteht aus einem *dimeren Glycidacetat*, $(C_5H_8O_3)_2$, wie aus der Verseifungszahl u. den Mol.-Geww. hervorgeht. Bei der Hydrolyse entsteht Glycerin. Beim Aufbewahren bei Zimmertemp. schm. die Krystalle u. verwandeln sich in einer Woche in eine halbfeste M., die ein höheres Polymeres darstellt. Mol.-Gew. ca. 1450. Bei der Acetylierung liefert es hauptsächlich Triacetin. — Destillat I_2 wurde durch Behandlung mit Bzl. weiter zerlegt. Die in Bzl. l. Fraktion A besteht aus einem Gemisch von Polymerisations- u. Kondensationsprodd. Die in Bzl. unl. Fraktion B besteht in der Hauptsache aus Monoacetin. — Das Destillat II ist gleichfalls nur teilweise l. in Bzl. u. besteht aus einem Gemisch von unvollständig acetyliertem Glycerin u. Kondensationsprodd. desselben. — Destillat III liefert bei der Acetylierung hauptsächlich Acetin. — Daraus geht hervor, daß Glycidacetat eine größere Neigung zur Polymerisation zeigt als Propylenoxyd, Glycid oder Dioxyaceton. Andererseits ist jedoch seine Neigung zur Bldg. von Kondensationsprodd. sehr viel geringer als bei den genannten Substanzen. — Im Gegensatz dazu zeigt *Acetolacetat* unter den gleichen Bedingungen weder Neigung zur Polymerisation, noch zur Kondensation. (Journ. biol. Chemistry **79**. 363—76. Okt. 1928. New York, Rockefeller-Inst. for medical Research.) Ohle.

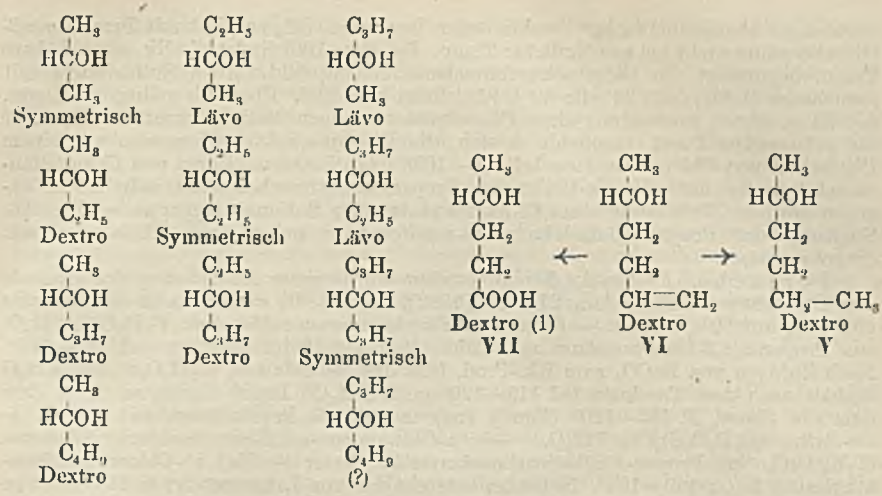
P. A. Levene und **H. L. Haller**, *Konfigurative Beziehungen des Methylbutylcarbinols und der 2-Oxycapronsäure zur Milchsäure. Mit einer Bemerkung über die Beziehung zwischen chemischer Struktur und optischer Aktivität.* Die konfigurativen Beziehungen zwischen *Methylbutylcarbinol*, *2-Oxycapronsäure* u. *Milchsäure* wurden nach demselben Prinzip ermittelt, das auch den vorhergehenden Arbeiten (vgl. C. **1928**. II. 537) zugrunde lag, u. durch die folgenden Formeln gekennzeichnet ist. Ferner

$COOH$	$COOC_2H_5$	CH_2OH	CH_2Br	CH_3
I HCOH	II HCOH	III HCOH	IV HCOH	V HCOH
C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9
Lävo (d)	Dextro	Dextro	Dextro	Dextro

wurde V über das ungesätt. Carbinol VI mit der 4-Oxyvaleriansäure VII verknüpft. Wie zu erwarten, ließ sich *Dextromethylbutylcarbinol* sowohl von der *Lävo-2-oxycapronsäure-(d)* als auch von der *Dextro-4-oxyvaleriansäure* (*l*) ableiten. Im Falle der *Lävo-2-oxycapronsäure* (I) wurde wie auch in anderen Fällen beobachtet, daß die Drehungsrichtung beim Übergang von der undissoziierten Säure zum Ion nach rechts umschlägt. — Vff. diskutieren alsdann an Hand einer Zusammenfassung ihrer bisherigen Ergebnisse die Zusammenhänge zwischen chem. Konst. u. opt. Drehungsvermögen. Die bei den Carbinolen herrschenden Verhältnisse gehen eindeutig aus der nachfolgenden Formeltabelle hervor.

Die Drehungsrichtung hängt hier ab von der Anordnung u. M. der am as. C-Atom haftenden Alkyle. Diejenigen Carbinole, in denen bei der hier gewählten Schreibweise die schwerere Alkylgruppe oben steht, sind linksdrehend, während diejenigen, bei denen der schwerere Substituent unten steht, nach rechts drehen. — Anders liegen die Verhältnisse bei den Monooxycarbonsäuren. Wohl gehorchen die Verbb. VIII—XIII der gleichen Gesetzmäßigkeit, dagegen weicht das opt. Verh. der *d-2-Oxycapronsäure* (XIV) von dieser Regel ab. Daraus folgt, daß die Carboxylgruppe abgesehen von ihrer M. noch in anderer Weise die Drehung des as. C-Atoms beeinflußt. In diesem Falle überwiegt also der Effekt der Polarität den Effekt der M. Bei der d-Apfelsäure (XV) findet man dagegen wieder n. Verhältnisse. Hier haben die polaren Gruppen der beiden charakterist. Substituenten denselben Charakter u. der die Drehung bestimmende Faktor ist daher wieder die M. der beiden Liganden. Die Säure dreht daher nach rechts. Es soll festgestellt werden, wie groß die M. des Alkyls sein muß, um den polaren Effekt der Carboxylgruppe zu übertreffen.

Versuche. *Lävo-2-oxy-n-capronsäure*, aus der racem. Säure über die Cinchonidinsalze. *Na-Salz*, $[\alpha]_D^{20} = +11{,}8°$ (W.; c = 13,3). Für die freie *Säure* $[\alpha]_D^{20} =$



—1,9 (W.; c = 8,1). — *Dextroäthyl-2-oxy-n-capronat*, $C_8H_{16}O_3$, Öl vom Kp.$_{17}$ 91—93°, $\alpha_D^{20} = +11{,}0°$ (2 dm Rohr; ohne Lösungsmm.). — *Dextro-1,2-dioxyhexan*, $C_6H_{14}O_2$, aus vorst. Verb. mit Na in Eg., $[\alpha]_D^{20} = +10{,}8°$, (abs. A.; c = 9). — *Di-α-naphthylurethan des Dextro-1,2-dioxyhexans*, $C_{28}H_{28}O_4N_2$, aus abs. A. Krystalle vom F. 155 bis 160°, $[\alpha]_D^{21} = -5{,}7°$ (Eg.; c = 4,4). — *d.l-1-Chlor-2-oxyhexan*, $C_6H_{13}OCl$, aus Chloracetaldehyd u. Butylmagnesiumbromid. Öl vom Kp.$_{12}$ 74—77°. — *Chlormethylbutylketon*, $C_6H_{11}OCl$, aus vorst. Verb. mit CrO_3 in W. bei 0°. Öl vom Kp.$_{15}$ 70°. — *Oxymethylbutylketon* aus vorst. Verb. mit K-Formiat in sd. CH_3OH. Öl vom Kp.$_{11}$ 83—85°. — *Dextro-1,2-dioxyhexan*, $C_6H_{14}O_2$, aus vorst. Verb. durch biochem. Red. mittels Hefe. Öl vom Kp.$_6$ 110—113°, $[\alpha]_D^{22} = +15{,}2°$ (abs. A.; c = 13,14). *Di-α-naphthylurethan*, F. 172—174°, $[\alpha]_D^{23} = -10{,}1°$ (Eg.; c = 2,48). Das durch Gärung gewonnene Präparat ist also reiner als das auf rein chem. Wege bereitete. — *Dextro-1-brom-2-oxyhexan*, $C_6H_{13}OBr$, aus vorst. Glykol mit HBr-Gas eine halbe Stde. bei 100°. Kp.$_{17}$ 93—95°, $\alpha_D^{22} = +2{,}85°$ (1 dm-Rohr; ohne Lösungsmm.). — *Dextro-butylmethylcarbinol*, aus vorst. Verb. durch katalyt. Red. mit kolloidalem Pd in alkal. Lsg. Kp. 135—140°, $[\alpha]_D^{24} = +15{,}0°$ (Ä.; c = 10,36). *α-Naphthylurethan*, $C_{17}H_{21}O_2N$, aus verd. A. Krystalle vom F. 61—65°, $[\alpha]_D^{24} = +6{,}3°$ (abs. A.; c = 8,0). — *Δ^5-Hexenol-(2)*, aus Allylaceton durch Red. mit Na in Eg. Öl vom Kp. 138—140°. — *Dextro-Δ^5-hexenol-(2)* aus dem racem. Carbinol über den Phthalsäurehalbester u. dessen Brucinsalze. *Saures Phthalat*, $[\alpha]^{22}{}_D = 43{,}75°$ (Ä.; c = 20). Das *freie Carbinol* siedet bei 138—140° u. zeigt $[\alpha]_D^{22} = +18{,}2°$ (Ä.; c = 14,8). — *Lävo-Δ^5-hexenol-(2)*, $[\alpha]_D^{22} = -14{,}1°$ (Ä.). — *Lävo-methylbutylcarbinol*, $C_6H_{14}O$, aus vorst. Verb. durch katalyt. Hydrierung mit kolloidalem Pd. Kp. 138—139°, $[\alpha]_D^{22} = -10{,}8°$ (Ä.; c = 17,1). *α-Naphthylurethan*, $C_{17}H_{21}O_2N$, aus verd. A., F. 78—81°, $[\alpha]_D^{22} = -10{,}4°$ (abs. A.; c = 4,4). — *Dextro-4-oxyvaleriansäure*, aus Dextro-Δ^5-hexenol-(2) über das Ozonid. *Ba-Salz*, $C_{10}H_{18}O_6Ba$, $[\alpha]_D^{24} = +3{,}5°$ (W.; c = 6,7). Für die freie *Säure* $[\alpha]_D^{24} = +10{,}5°$ (W.; c = 4,5). (Journ. biol. Chemistry **79**. 475—88. Okt. 1928. New York, Rockefeller-Inst. for medical Research.) Ohl.

H. J. Backer und **J. Buining**, *Über Brenzweinsulfonsäuren*. III. (II. vgl. C. **1928**. I. 1279.) Die Darst. der *Propan-α,β-dicarbonsäure-α-sulfonsäure* gelingt etwas

schwieriger als die der früher beschriebenen Isomeren. SO_3 reagiert mit Propan-α,α,β-tricarbonsäure nicht bei gewöhnlicher Temp. Bei etwa 100° findet die Rk. statt, höhere Temp. begünstigt die Bldg. schwefelreicherer Nebenprodd. Auch Sulfurierung mit rauchender H_2SO_4 (mit 20 oder 40% SO_3) führt zum Ziel. Ebenfalls gelingt die Darst. der Säure durch Anwendung eines Überschusses von gewöhnlicher konz. H_2SO_4. Für die präparative Darst. empfiehlt es sich, die Propan-α,α,β-tricarbonsäure mit einem Überschuß von Chlorsulfonsäure bei 100—105° zu sulfurieren. Einw. von Chlorsulfonsäureäthylester auf die Na-Verb. des Propan-α,α,β-tricarbonsäuretriäthylesters dagegen bewirkt Einführung eines Cl-Atoms statt einer Sulfonsäuregruppe. — Die opt. Spaltung der Propan-α,β-dicarbonsäure-α-sulfonsäure gelang mit Hilfe des *sek. Strychninsalzes.*

Versuche. *Propan-α,α,β-tricarbonsäure* wurde unter Abänderung der Methode von Bischoff (Liebigs Ann. **214**. 53. [1882]) dargestellt, wodurch sich die Ausbeute von 40% auf 89% erhöht. — *Propan-α,β-dicarbonsäure-α-sulfonsäure,* $C_5H_8O_7S$, 2 H_2O, aus Propan-α,α,β-tricarbonsäure mit Chlorsulfonsäure beim Erhitzen auf 100—105°. Nach Zufügen von $BaCO_3$ zum Rk.-Prod. fällt das *Ba-Salz* aus, $(C_5H_5O_7S)_2Ba_3$, 9 H_2O enthält nach dem Trocknen bei 110—120° noch 2 H_2O. Durch H_2SO_4 wird aus dem Salz die Säure, F. 115—120° (Zers.), freigemacht; sie krystallisiert mit 2 H_2O. — *Ca-Salz,* $(C_5H_5O_7S)_2Ca_3$, 7 H_2O. — *α-Chlorpropan-α,α,β-tricarbonsäuretriäthylester,* $C_{12}H_{19}O_6Cl$, aus Propan-α,α,β-tricarbonsäuretriäthylester (+ Na) u. Chlorsulfonsäureäthylester, Kp.$_{20}$ 160—168°. Nebenbei entsteht das von Liebknecht u. Rosenheim (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 408. [1898]) erwähnte *Äthylnatriumsulfit,* $C_2H_5O_3SNa$, mikrokrystallin. Pulver, das sich in feuchter Luft zers. — *Sek. Strychninsalz der Propan-α,β-dicarbonsäure-α-sulfonsäure,* $C_5H_8O_7S$, 2 $C_{21}H_{22}O_2N_2$, 4 H_2O, durch Mischen einer mit NaOH neutralisierten Lsg. der Säure mit Strychnin in Eg.-haltigem W. Aus W. kleine kurze Nadeln. — Nach dem Zerlegen des Strychninsalzes mit NaOH ergab sich für das Na-Salz (dreiwertiges Ion) $[M]_D = +19°$. Die durch H_2SO_4 freigemachte Säure (einwertiges Ion) zeigte $[M]_D = +35°$. Die Aktivität ist sogar in alkal. Lsg. ziemlich beständig. — Aus den Unterss. der Vff. über die Brenzweinsulfonsäuren ergibt sich, daß die Ansicht Wielands (Liebigs Ann. **157**. 34. [1871]), daß aus den drei Isomeren: der Itaconsäure, Citraconsäure u. Mesaconsäure durch Addition von Sulfit dieselbe Brenzweinsulfonsäure entstehe, nicht bestätigt worden ist. Während Citraconsäure u. Mesaconsäure dasselbe Prod., die β-Brenzweinsulfonsäure, ergeben (C. **1928**. I. 1279), liefert die Itaconsäure die γ-Brenzweinsulfonsäure (C. **1928**. I. 320). Durch die Darst. des dritten Isomeren: der α-Brenzweinsulfonsäure (Propan-α,β-dicarbonsäure-α-sulfonsäure), wird die Auffassung von Andreasch (Monatsh. Chem. **18**. 56. [1897]) bestätigt, der aus einem pseudo-Thiohydantoinderiv. aus Thioharnstoff u. Citraconsäure eine Brenzweinsulfonsäure erhalten hatte, die er für α-Brenzweinsulfonsäure hielt. — Vf. gibt zum Schluß eine Zusammenfassung der hauptsächlichen Eigg. der drei isomeren Brenzweinsulfonsäuren u. ihrer Salze. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **47**. 1000—1010. 15/11. 1928. Groningen, Univ.) Fiedler.

Emil Abderhalden und **Fritz Reich**, *Über die Bildung eines hochmolekularen, aus säureamidartig verknüpften β-Alanylgruppen zusammengesetzten Produktes aus β-Alaninester.* Der *Methylester* des *β-Alanins,* das aus β-Jodpropionsäure dargestellt u. durch Methylalkohol u. HCl verestert war, erstarrte beim Stehen zu einer festen Masse. Diese Masse wurde zur Entfernung unumgesetzten Esters mit Ä. digeriert, dann der Rückstand mehrfach mit absol. A. ausgekocht, hierbei ließ sich ein Öl gewinnen, das schnell erstarrte u. ein Gemisch verschiedener Kondensationsprodd. war, die durch absol. A. aus wss. Lsg. fraktioniert gefällt wurden. Beim Trocknen blieb die M. als weißes, amorphes Pulver zurück, das sich nicht krystallisieren ließ. Das Prod. ist in Ä., Aceton, Essigester, Chlf., A. unl., in W. u. Eg. l. Bei 310° zers. es sich unter Braunfärbung. Das Prod. reagiert basisch. Biuretrk.: schwache Blaufärbung, Ninhydrinrk.: schwach positiv, Pikrinsäurerk.: negativ, Prüfung auf Doppelbindung: negativ. Beim Kochen mit n. H_2SO_4 ließ sich mit CuO ein Cu-Salz nachweisen, so daß die Carboxylgruppe des Prod. noch verestert war. Nachdem durch 12-std. Behandlung mit 25%ig. H_2SO_4 von β-Alanin nachgewiesen war, daß die Aminosäure unverändert blieb, während sie mit Alkali unter NH_3-Abspaltung in Acrylsäure übergeht, wurde das Kondensationsprod. mit 25%ig. H_2SO_4 hydrolysiert. Die Ausbeute war innerhalb der Fehlergrenze die berechnete. Während das Verhältnis von Amino-N zu Gesamt-N auf ein Prod. von 10 Moll. verknüpften β-Alanins hinweist, ergab eine Mol.-Gew.-Best. in Eg. ein Mol.-Gew. von 350, was 5 Moll. β-Alanin entsprechen würde. Ein

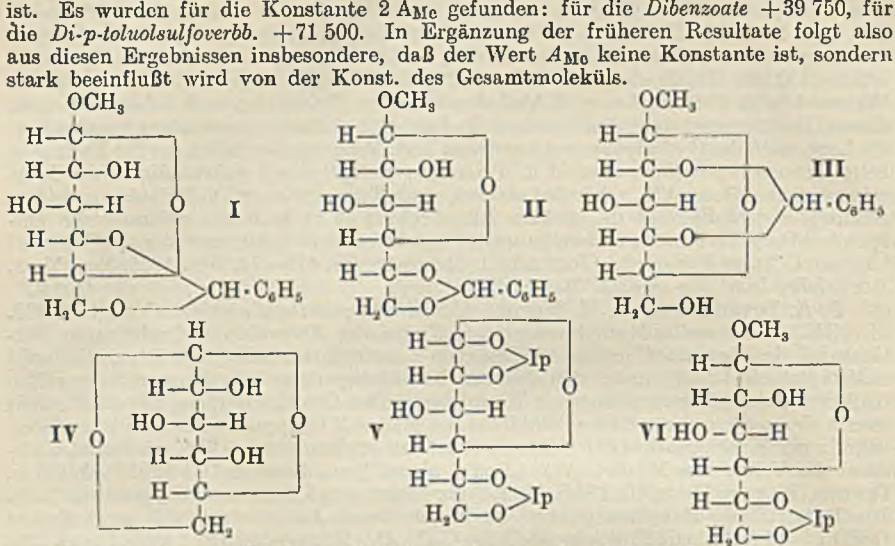
Phenylisocyanatderiv. gelang nicht zu erhalten. (Ztschr. physiol. Chem. **178**. 169—72. 15/10. 1928. Halle, Inst. d. Univ.) Mahn.

P. A. Levene und **M. L. Wolfrom**, *Acetylmonosen. V. Die Hydrolysengeschwindigkeiten der Tetracetylmethylmannoside und der Triacetylmethyllyxoside.* (IV. vgl. C. **1928**. II. 2345.) Es werden bestimmt die Hydrolysengeschwindigkeiten der acetylierten α-, β- u. γ-*Methylmannoside*, sowie der α- u. γ-*Lyxoside*. Die Hydrolyse wird mit 0,1-n. HCl bzw. 0,01-n. HCl in 50%ig. A. bei 98° ausgeführt. Dauer 90 Min. Während beim *Tetracetyl-α-* u. *β-Methylmannosid* u. *Triacetyl-α-methyl-d-lyxosid* unter diesen Bedingungen nur eine geringe Änderung des Drehungsvermögens eintritt u. die Lsgg. nach der Hydrolyse nur ein geringes Red.-Vermögen entfalten, ist die Hydrolyse beim *Tetracetyl-γ-methylmannosid* u. *Triacetyl-γ-methyllyxosid* vollständig u. die Lsgg. zeigen starke Red. Vff. schließen daraus, daß *Tetracetyl-α-* u. *β-Methylmannosid* u. *Triacetyl-α-methyllyxosid* die gleiche Ringstruktur (1,5) besitzen, während die entsprechenden γ-Verbb. eine andere Sauerstoffbrücke enthalten, die entweder am C-Atom 4 oder am C-Atom 3 angreift. (Journ. biol. Chemistry **79**. 471—74. Okt. 1928. New York, Rockefeller-Inst. for medical Research.) Ohle.

P. A. Levene und **G. M. Meyer**, *Monoaceton-γ-methylglucosid.* (Vgl. C. **1928**. II. 2345.) Während α-Methylmannosid-⟨1,5⟩ bei der Acetonierung leicht unter Verlagerung der Sauerstoffbrücke in Diaceton-α-methylmannosid-⟨1,4⟩ übergeht, wird *α-Methylglucosid-⟨1,5⟩* unter den gleichen Bedingungen nur sehr langsam angegriffen u. liefert dabei *Diacetonglucose* als Hauptprod. Der Grund für diese Verschiedenheit dürfte einerseits in der größeren Stabilität der glucosid. Gruppe des Mannosids, andererseits in der Konfiguration der C-Atome 2 u. 3 zu suchen sein. — Vff. wiederholen alsdann die Verss. von Macdonald (Journ. chem. Soc., London **103** [1913]. 1896) u. Irvine, Fyfe u. Hogg (C. **1915**. II. 266) zur Darst. von *5,6-Acetonmethylglucosid-⟨1,4⟩*. Die Darst. dieser Substanz gelingt am besten durch Acetonierung mit wasserfreiem $CuSO_4$. — *5,6-Acetonmethylglucosid-⟨1,4⟩*, $C_{10}H_{18}O_6$, Sirup vom Kp. 148°/0,1 mm, l. in W., A., Ä. Aceton $[\alpha]_D^{25} = +36{,}4°$ (CH_3OH; c = 5,0). Wird von 0,1-n. HCl bei 100° in 90 Min. vollständig zu Glucose hydrolysiert. — *Dimethylmonoaceton-γ-methylglucosid*, $C_{11}H_{20}O_6$, aus vorst. Verb. mit CH_3J u. Ag_2O leicht bewegliche Fl. vom Kp. 105°/0,3 mm, $\alpha_D^{25} = +3{,}76°$. — Nach der Vorschrift von Macdonald wird ein linksdrehendes Prod. erhalten, $[\alpha]_D^{25} = -11{,}95°$ (CH_3OH; c = 4,60), das einen wesentlich geringeren Methoxylgeh. zeigt als das Aceton-γ-methylglucosid. Bei der Dest. im Vakuum (Kp. 148 bis 150°/0,1 mm) schlägt die Drehung nach rechts um u. gleichzeitig nimmt der Methoxylgeh. weiter ab. (Journ. biol. Chemistry **79**. 357—62. Okt. 1928. New York, Rockefeller-Inst. for medical Research.) Ohle.

Heinz Ohle und **Kurt Spencker**, *Über einige Derivate der Benzylidenmethylglucoside.* (Vgl. C. **1928**. II. 2119.) Wie früher gezeigt worden ist, läßt sich die Stabilität der Sauerstoffbrücke bei den Derivv. der Monoacetonglucosen durch Veresterung stark beeinflussen. Da von dieser Substanz aus jedoch nur solche Derivv. hergestellt werden können, in denen die charakterist. Säuregruppen sich in Stellung 3,5 oder 6 befinden, haben Vff. nunmehr die *Benzalderivv. des α- und β-Methylglucosids* als Ausgangsmaterial für diese Verss. herangezogen. Zunächst wird die Konst. dieser beiden Substanzen diskutiert, für die die Formeln I, II u. III in Frage kommen. Gegen III sprechen einerseits die Verss. von Irvine u. Scott (Journ. chem. Soc., London **103** [1913]. 575), andererseits die Tatsache, daß *Lävoglucosan* (IV) nicht mit Benzaldehyd reagiert, u. schließlich der Umstand, daß die Rk.-Geschwindigkeit bei der Veresterung für beide freie Hydroxyle nahezu gleich groß ist. Die Darst. von Monoacylderivv. gelingt nicht, während man ihre Entstehung auf Grund allgemeiner Erfahrungen bei der Veresterung der Glucose u. ihrer Derivv. erwarten sollte, wenn den Benzalmethylglucosiden Formel III zukäme. Die Entscheidung zwischen den Formeln I u. II wird aus den Beziehungen der Methylglucoside u. ihren Benzalderivv. zur *Diacetonglucose* (V) getroffen. α- u. *β-Methylglucosid* reagieren nicht mit Aceton in Ggw. von $CuSO_4$. Bei Verwendung von Mineralsäuren als Katalysator entsteht *Diacetonglucose* u. zwar aus dem β-Methylglucosid leichter als aus dem α-Isomeren. Im letzten Falle tritt diese Rk. erst ein, wenn man auf 100 ccm Aceton mehr als 2 ccm konz. H_2SO_4 zusetzt. Diacetonglucose selbst erleidet unter den gleichen Bedingungen keine andere Veränderung als eine teilweise Abspaltung der in Stellung 5,6 befindlichen Isopropylidengruppe. *Benzyliden-α-methylglucosid* zerfällt dagegen unter denselben Bedingungen quantitativ in α-Methylglucosid u. Benzaldehyd. Käme ihm Formel II zu, so wäre die Bldg. von *Diacetonglucose* oder *5,6-Isopropylidenmethylglucosid-⟨1,4⟩* (VI) zu erwarten.

Ferner wurden die *Dibenzoyl-* u. *Di-p-toluolsulfoderivv.* der beiden *Benzylidenmethylglucoside* bereitet. Aus dem opt. Verh. dieser beiden Verbb. ergibt sich, daß das Gesetz der opt. Superposition in seiner allgemeinen Form auch hier nicht anwendbar ist. Es wurden für die Konstante 2 A_{Me} gefunden: für die *Dibenzoate* +39 750, für die *Di-p-toluolsulfoverbb.* +71 500. In Ergänzung der früheren Resultate folgt also aus diesen Ergebnissen insbesondere, daß der Wert A_{Me} keine Konstante ist, sondern stark beeinflußt wird von der Konst. des Gesamtmoleküls.



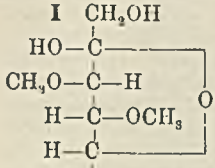
Versuche. *2,3-Dibenzoyl-4,6-benzyliden-α-methyl-d-glucosid*, $C_{28}H_{26}O_8$, aus A. Krystalle vom F. 148°, $[\alpha]_D^{19} = +96{,}89°$ (Chlf.; $c = 2{,}828$). — *2,3-Dibenzoyl-4,6-benzyliden-β-methylglucosid*, aus A. Krystalle vom F. 185°, $[\alpha]_D^{19} = +15{,}84°$ (Chlf.; $c = 2{,}84$). — *2,3-Di-p-toluolsulfo-4,6-benzyliden-α-methyl-d-glucosid*, $C_{28}H_{30}O_{10}S_2$, aus A. Krystalle vom F. 149°, $[\alpha]_D^{19} = +66{,}5°$ (Chlf.; $c = 3{,}068$). — *2,3-Di-p-toluolsulfo-4,6-benzyliden-β-methyl-d-glucosid*, aus A., F. 158°, $[\alpha]_D^{19} = -54{,}70°$ (Chlf.; $c = 2{,}796$). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**. 2387—92. 7/11. 1928. Berlin, Univ.) Ohle.

Hans Heinrich Schlubach, Friedrich Trefz und Wolfgang Rauchenberger, *Abwandlungen der β-Pentabenzoyl-h-glucose.* (Vgl. C. **1927**. II. 1017.) Bei der Einw. von HCl oder HBr auf *β-Pentabenzoylglucose-⟨1,4⟩* entstehen sirupöse Halogenosen, die ihr Halogen außerordentlich leicht unter Bldg. von *Tetrabenzoylglucose-⟨1,4⟩* verlieren. Die Cl-Verb. ist jedoch beständiger als die entsprechende Br-Verb. Während sonst bei der Einw. von HBr-Eg. auf Acylderivv. der Glucose vorwiegend die α-Formen der acylierten l-Halogenzucker entstehen, erhält man hier auch die β-Formen. Am besten gelingt die Umwandlung in Tetrabenzoylglucose-⟨1,4⟩ mit feuchtem Aceton u. Ag_2CO_3. Ihre Konst. wird durch Überführung in β-Pentabenzoylglucose-⟨1,4⟩ u. in *Tetrabenzoyl-β-methylglucosid-⟨1,4⟩* gestützt. Bei der Verseifung mit methylalkoh. NH_3 entsteht aus dem Tetrabenzoylmethylglucosid ein Gemisch von α- u. *β-Methylglucosid-⟨1,4⟩*, woraus Vff. schließen, daß bei der ammoniakal. Verseifung eine teilweise Umlagerung der β- in die α-Form stattgefunden hat. Daß in der Tat ein Gemisch der α- u. β-Formen der Methylglucoside-⟨1,4⟩ vorliegt, wurde durch Umwandlung desselben in Tetramethylglucose-⟨1,4⟩ bewiesen.

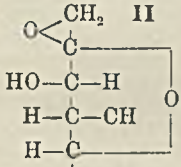
Versuche. *Tetrabenzoylglucosyl-1-chlorid-⟨1,4⟩*, $C_{34}H_{27}O_9Cl$, aus Pentabenzoylglucose-⟨1,4⟩ mit fl. HCl 20 Stdn. bei 20°. Sirup, dessen Chlorgeh. um ca. 1,5% zu niedrig ist. $[\alpha]_D^{20} = -11{,}3°$ (Chlf.; $c = 1{,}06$). — Bei der entsprechenden Br-Verb., die teils mit fl. HBr, teils mit HBr-Eg. dargestellt wurde, liegen die Br-Werte viel tiefer als ber. u. die Drehung zwischen +11 u. +31°. — *Tetrabenzoyl-h-glucose-⟨1,4⟩*, amorphes Pulver. $[\alpha]_D^{20} = -5{,}15° \longrightarrow +4{,}96°$ (Chlf.; $c = 1{,}088$), $+11{,}9° \longrightarrow +3{,}5°$ (A., $c = 1{,}0112$). — *Tetrabenzoyl-β-methylglucosid-⟨1,4⟩*, aus vorst. Verb. mit Ag_2O u. CH_3J Sirup, $[\alpha]_D^{20} = -48{,}6°$ (Chlf.; $c = 0{,}9768$). — *h-Methylglucosid*, $C_7H_{14}O_6$, Sirup, $[\alpha]_D^{20} = -16{,}4$ (W., $c = 1{,}07$). — *Tetramethylmethylglucosid-⟨1,4⟩*, $Kp._{12}$ 142—144°, $n_D^{20} = 1{,}4472$, $[\alpha]_D^{20} = -17°$. — *Tetramethylglucose-⟨1,4⟩*, Sirup vom $Kp._{0{,}1}$ 100—110°, $n_D^{20} = 1{,}445$, $[\alpha]_D^{20} = -27{,}5°$ (Chlf.; $c = 1{,}052$). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**. 2368 bis 2371. 7/11. 1928. Hamburg, Univ.) Ohle.

Hans Heinrich Schlubach und **Horst Elsner**, *Synthese des Grundkörpers des Inulins.* Irvine u. Garrett (Journ. chem. Soc. London **97** [1910]. 1282) haben gezeigt, daß bei der Acetonierung der Fructose mit HCl als Katalysator neben α-Diacetonfructose ein Sirup entsteht, den sie als 2,3-Monoacetonfructose angesprochen haben. Ohle u. Koller (C. **1924**. II. 2021) erwähnten bei der Wiederholung dieser Verss., daß in diesem Sirup ein reduzierender Anteil enthalten ist, der von Hefe nicht vergoren wird. Die weitere Verfolgung dieser Beobachtung ergab nun, daß in dieser Ä. unl. Substanz nur ganz geringe Mengen Acetonzucker enthalten sind u. die Hauptmenge aus acetonfreien Derivv. besteht: Einem in A. l. monomolekularen Fructoseanhydrid u. einer in A. unl. Difructose, die beide Fehlingsche Lsg. reduzieren. Die Konst. des neuen Fructoseanhydrids wurde durch die Methylierung ermittelt. Dabei entsteht das *Hexamethylderiv.* eines *Difructoseanhydrids*, das bei der Hydrolyse *3,4,6-Trimethylfructose-⟨2,5⟩* (I) lieferte, also die gleiche Trimethylfructose, die man aus Trimethylinulin erhält. Dem neuen Fructoseanhydrid kommt also die Konst. II, ihrem Dimeren III zu. Es ist mithin als der Grundkörper des Inulins zu betrachten. Das monomere Fructoseanhydrid polymerisiert sich nicht nur bei der Methylierung, sondern auch bei der Acetylierung. Schließlich erörtern Vff. die Beziehungen dieser Anhydride zum Insulin. Sie sind der Ansicht, daß ihre experimentellen Ergebnisse besser im Einklang stehen mit der Assoziationstheorie als mit der Polymerisationstheorie.

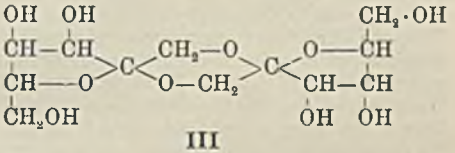
I



II



III



Versuche. Es ergab sich, daß die besten Ausbeuten an in Ä. unl. Substanz entstehen, wenn das Aceton 2% W. enthält u. nach dem Verf. nach Ohle gearbeitet wird. Im allgemeinen wurde nach der Vorschrift von Irvine u. Garrett gearbeitet u. der Ä. unl. Teil mit $CuSO_4$ nachacetoniert. Abtrennung der α-Diacetonfructose durch Extraktion mit Ä. Abtrennung der Fructose durch Vergärung mit Bäckerhefe in Ggw. von $CaCO_3$. Eindampfen im Vakuum bei 40°. Trocknen des Rückstandes im Hochvakuum u. Lösen in absol. A. Dabei bleibt ein geringer Teil ungelöst: *Difructose.* Fällung des Fructoseanhydrids durch Eintropfen der alkoh. Lsg. in die 8—10-fache Menge Ä. Reinigung durch wiederholtes Umfällen in der gleichen Weise, so lange, bis das Prod. acetonfrei ist. Das so erhaltene *Fructoseanhydrid-⟨1,2⟩-⟨2,5⟩*, $C_6H_{10}O_5$, ist ein äußerst hygroskop. Pulver, ll. in Pyridin u. CH_3OH, weniger in A. swl. in Aceton, sonst unl., sintert bei 55—60° u. schäumt bei 86—88° auf. $[\alpha]^{18}_D = -8{,}9°$ (W.; $c = 1{,}46$), —6,9° (A.; $c = 1{,}16$). Red.-Vermögen = 14% desjenigen der Fructose. Gibt die Seliwanoffsche Rk., bräunt sich mit KOH u. entfärbt langsam $KMnO_4$. Riecht karamelartig, schmeckt fade. Die *Difructose* wurde auch in Form eines Additionsprod. mit 1 Mol. $CaCO_3$ analysiert. $[\alpha]_D = -25{,}5°$ (W.; $c = 1{,}06$). Ein $CaCO_3$-freies Prod. zeigte $[\alpha]_D^{20} = -27{,}0$ m (W.; $c = 1{,}04$). — *Hexamethyldifructoseanhydrid-⟨1,2'⟩-⟨1',2⟩*, Sirup vom Kp.$_{0,1}$ 150°, $n_D^{20} = 1{,}4738$, $[\alpha]_D^{20} = +31{,}1°$ (Chlf.; $c = 1{,}12$). — *3,4,6-Trimethylfrucotose-⟨2,5⟩*, Kp.$_{0,05}$ 107°, $n_D^{20} = 1{,}4680$, $[\alpha]_D^{20} = +23°$ (Chlf.; $c = 1{,}13$). *Osazon*, gelbe Nadeln vom F. 78—80°, ident. mit dem Osazon der aus Trimethylinulin erhaltenen Trimethylfructose. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**. 2358—63. 7/11. 1928.) Ohle.

Horst Elsner, *Eine Methode zur quantitativen Bestimmung der Acetongruppen in Acetonzuckern.* (Vgl. vorst. Ref.) In der vorst. Unters. hatte sich die Aufgabe ergeben, in einem Gemisch eines Fructoseanhydrids mit einem Acetonzucker den Geh. an letzterem zu bestimmen. Hierfür eignet sich am besten die Methode von Messinger, die jedoch noch einer genaueren Durcharbeitung bedurfte. Die Rk. erweist sich abhängig: 1. von der Einwirkungsdauer der Jodlsg. (optimal 4 Min.), 2. von der Temp. (optimal 19—20°), 3. von der Acetonkonz. (optimal 16 mg Aceton auf 100 ccm W.), 4. von der KOH-Konz. u. 5. von der Anwendung des Säureüberschusses beim Zurücktitrieren mit Thiosulfat. Die Abspaltung des Acetons aus 80,8 mg α-Diacetonfructose in 20 ccm W. mit 4 ccm konz. H_2SO_4 ist bei 20° in 90 Min. beendet. Beim Abdestillieren des Acetons dürfen Korkstopfen nicht verwendet werden, da sie Stoffe abgeben, die mit Hypojodid reagieren. Um zu genauen Worten zu gelangen, ist es nötig, daß eine Acetonlsg. von

bekanntem u. ungefähr dem des zu untersuchenden Destillats entsprechenden Geh. unter genau gleichen äußeren Bedingungen zusammen mit dem Destillat nach der Methode Messingers behandelt u. aus dem Verhältnis der für beide Lsgg. gebrauchten Jodmengen die Acetonmenge berechnet wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**. 2364—67. 7/11. 1928.) Ohle.

Kurt Hess und **Carl Trogus**, *Zur Cellulosefrage.* Vff. versuchen als Beitrag zur Klärung der Cellulosefrage Ergebnisse chem.-präparativer Arbeitsrichtung mit denen röntgenograph. Unterss. in Zusammenhang zu bringen. Die Voraussetzung für die bisherigen Verss., die Konst. der Cellulose aus ihrem Faserdiagramm zu erschließen, daß Cellulose aus Cellobioseresten aufgebaut ist, halten Vff. für keineswegs gesichert. Die Cellobiose entsteht bei der Acetolyse aus Cellulose über das Anhydrid einer Biose; auch ist wahrscheinlich, daß die Cellulose überhaupt keine Disaccharidbindung enthält (frühere Arbeiten von Hess u. Mitarbeitern). Der Mangel an röntgenograph. Erfahrungen an strukturchem. bekannten niederen Kohlenhydraten, gegenüber den zahlreichen Verss. aus dem Röntgendiagramm die Struktur der Cellulose zu ermitteln, führt Vff. dazu, diese Lücke auszufüllen. Debye-Scherrer-Aufnahmen des Biosans u. seiner Derivv. führen zu dem Ergebnis, daß sich das Diagramm der Acetylcellulose nach vorsichtigem Umfällen aus Chlf. mit Ä. typ. ändert u. in ein Diagramm übergeht, das mit dem des Hexacetylbiosans von Hesse u. Friese ident. ist. Desgleichen stimmen die Diagramme von Biosan u. Hydratcellulose, sowie Hexamethylbiosan u. Trimethylcellulose überein. Das ergibt einerseits die auffallende Tatsache, daß zwei chem. verschiedene Kohlenhydrate nahezu ident. Röntgendiagramme, wenn auch zunächst nur Debye-Scherrer-Diagramme, geben, zeigt aber andererseits, daß die von K. H. Meyer u. H. Mark (C. **1928**. I. 2574) angenommene Massenverteilung für das Cellulosemolekül keine Gültigkeit haben kann, da es mit der Konst. des Biosan im Widerspruch steht. Vff. kommen zu der Folgerung, daß für die Cellulose eine Massenverteilung der Atome im Molekül in Frage kommt, die nicht sehr von der in dem Biosan abweicht. Zur weiteren Ermittlung derselben untersuchten die Vff. die Röntgendiagramme bekannter Zucker: Glucose, Mannose, Cellobiose, Maltose u. Lactose. Diese zeigen alle eine Hauptinterferenz, der im Durchschnitt ein Netzebenenabstand von 4,5 Å entspricht, einer Dimension, die mit der Länge u. Breite des Hydropyranringes dieser Zucker übereinstimmt. Hydratcellulose u. Biosan zeigen „dieselbe“ Interferenz. Daraus folgern die Vff. für diese beiden Kohlenhydrate eine analoge Massenverteilung in einem Hydropyranring, wie in den bekannten Zuckern. Dieselbe grundsätzliche Übereinstimmung besteht für 2,3,6-Trimethylglucose, Octaäthylcellobiose, Trimethylcellulose, Trimethylbiosan u. Pentaacetylglucose, deren Diagramme zum Teil mitgeteilt werden. Octaacetylcellobiose zeigt abweichend ein dem Acetylbiosan ähnliches Diagramm, wo die Vermessung 5,3 Å ergibt.

Vff. diskutieren ferner das von ihnen aufgestellte Modell in seiner Brauchbarkeit gegenüber den experimentellen Ergebnissen auf den verschiedensten Arbeitsgebieten, sowie die Vorstellungen, die von O. L. Sponsler u. W. H. Dore (C. **1928**. II. 2326), K. H. Meyer u. H. Mark (l. c.) u. a. entwickelt wurden, u. lehnen dieselben ab. Zu der nach ihrem Modell möglichen Rekrystallisation der Cellulose beschreiben sie einen Vers., der eine solche zeigt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**. 1982—96. 1928. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst.) Noethling.

Kurt H. Meyer und **H. Mark**, *Zur Cellulosefrage. Bemerkungen zu einer gleichbenannten Arbeit von Kurt Hess und Carl Trogus.* (Vgl. vorst. Ref.) Da die Reinheit u. Konst. des Hexacetylbiosans von Hess u. Friese, aus welchem das Biosan hergestellt wird, keineswegs hinreichend fundiert ist, sondern dasselbe eher einen nicht einheitlichen acetylierten Zucker darstellen dürfte, ist auch die Behauptung von Hess u. Trogus, daß bei der Acetolyse der Cellulose die Cellobiose auf dem Umweg über ein Biosan entsteht, nicht bewiesen. Als einziges Disaccharid wurde aus Cellulose die Cellobiose erhalten, so daß es ohne Zweifel ist, daß die charakterist. Cellobiosebindung (1-β-4-Bindung) in der Cellulose irgendwie vorgebildet ist. Vff. lehnen es ab, daß der Vergleich gewisser physikal. Konstanten, wie die Drehwerte oder der Ablenkungswinkel einiger unscharfer Debye-Scherrer-Kreise, dazu verwendet wird, um über die chem. Identität von Prodd. etwas auszusagen. Die von Hess gefolgerte monomere Natur der Cellulose erscheint experimentell nicht gestützt. Neben zahlreichen Richtigstellungen im einzelnen, kritisieren Vff. die nicht mit der für die Kompliziertheit des Objekts notwendigen Vorsicht u. Kritik angewandten physikal.-chem. Methoden. Insbesondere fühlen sie sich verpflichtet, die röntgenograph. Methode in Schutz zu

nehmen, der sonst zur Last fallen könnte, was eine bedenkliche Anwendung derselben mit sich bringt. Das Ziel kann nicht die Wiedergabe zahlreicher Debye-Scherrer-Diagramme sein, sondern nach Herst. von Einkrystallen mit Hilfe von Laue-Bildern, Schichtliniendiagrammen u. Weissenberg-Aufnahmen die Struktur in der sonst bei krystallograph.-röntgenograph. Arbeiten üblichen Weise aufzuklären. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**. 2432—36. 7/11. 1928. Ludwigshafen a. Rh., Hauptlab. d. I. G. Farbenindustrie.) Noethling.

Erich Gebauer-Fülnegg, William H. Stevens und **Otto Dingler**, *Schwefelsäureester aus Cellulose.* Vorl. Mitt. W. Traube u. Mitarbeiter (vgl. C. **1928**. I. 2595) hatten durch Behandlung von Cellulose mit einem schwach mit Schwefelsäureanhydrid beladenen Luftstrom einen *Trischwefelsäureester der Cellulose* dargestellt. Vff. berichten über eine Rk. zwischen einem aus *Chlorsulfonsäure* u. *Pyridin* hergestellten Reagens mit Cellulose u. erhielten dabei ebenfalls einen Trischwefelsäureester, dessen Verwandtschaft mit dem von Traube erhaltenen Prod. noch nicht festgestellt wurde. Um die celluloseabbauende Wrkg. der Säure zurückzudrängen, wurde die Veresterung in überschüssigem Pyridin ausgeführt. Bei Behandlung von sorgfältig getrockneter *Watte* oder *Filtrierpapier* mit dem Reagens aus Pyridin u. $Cl \cdot SO_3H$ trat bald eine Quellung der Cellulose ein unter Bldg. einer kolloidalen, klaren, wss. Lsg., aus der die von der Cellulose sich ableitenden Anteile 1. mit A., 2. durch A. unter Zusatz von NaCl, 3. durch Lauge mit u. ohne A., u. 4. durch HCl in Ggw. von A. abgeschieden wurden. Die erhaltenen Prodd. waren in festem Zustande rein weiß, sehr hygroskop. u. zeigten kein Red.-Vermögen. Bei der Fällung mit A. wurde offenbar ein *Pyridinsalz* eines Schwefelsäureesters aus Cellulose erhalten, aus dem mit NaOH unter Abspaltung von Pyridin das *Na-Salz* gebildet wurde, das mit den nach 2 u. 3 abgeschiedenen Körpern ident. war. Nach 4 wurde ein Rohprod. von gummiartiger Beschaffenheit mit wechselndem Pyridingeh. gefaßt, das beim Trocknen im Vakuum bei 100° offenbar infolge sich abspaltender H_2SO_4-Reste verkohlte. Mit Ba-Salzen gaben die erhaltenen Körper einen in W. unl. Nd., der mit HCl wieder in Lsg. ging, ebenso bei Einw. von Pb-, Fe- u. Ca-Salzen; mit l. Benzidinsalzen zeigte das Fällungsprod. photochem. Eigg. Nach den Analysen lag ein Trischwefelsäureester der Cellulose vor. Zur Klärung der Frage, ob es sich noch um ein Deriv. der Cellulose handelte, oder schon ein weitgehender Abbau des Moleküls erfolgt war, wurde eine Reihe von Hydrolysenverss. angestellt, u. bei Verwendung von methylalkoh. HCl ein in W. unl., S-freies Prod. erhalten, das offenbar die dem Ester zugrunde liegende Substanz darstellte.

Versuche. In Pyridin wurde $ClSO_3H$ unter Eiskühlung eingetropft, Watte hinzugegeben u. $1^1/_2$ Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Umfällen mit A. u. Trocknen im Vakuum wurde das *Pyridin*salz des Schwefelsäureesters in weißen, hygroskop. Fasern von asbestartiger Struktur erhalten. Mit Alkalien Übergang in das entsprechende *Alkalisalz*. Bei Behandlung mit W.-löslichen Ba-Salzen Fällung des *Ba-Salzes*, das mit HCl wieder in Lsg. geht, um bei neuerlichem Zusatz von Ba-Salz wieder auszufallen. Nach Waschen mit W., A. u. Ä. wurde letzteres als weißes, hygroskop. Pulver erhalten, das Fehlingsche Lsg. nicht reduzierte. Analoge Fällungen des Pyridinsalzes mit Pb-, Fe- u. Ca-Salzen. Bei Einw. von Benzidinacetat swl. Nd., der im frischen Zustand rein weiß, im Sonnenlicht allmählich rosa, hellgrün u. schließlich dunkelblau wurde. Aus den Analysen des Ba-Salzes errechnete sich das Verhältnis von C: S: Ba = 6: 2,78: 1,48. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**. 2000—03. 1928. Princeton [N. J., U. S. A.], Univ., u. Wien, Univ.) Poetsch.

John Albert Newton Friend und **William Nelson Smirles**, *Die Löslichkeit von Kaliumferricyanid in Wasser zwischen 0 und 100°.* Wegen der Frage, ob es zwei Stereoisomere von $K_4[Fe(CN)_6]$ gibt, ist die Feststellung von Vallance (C. **1927**. II. 894) von besonderem Interesse, daß die Löslichkeitskurve bei 18° einen Knick zeigt. Eine ähnliche Richtungsänderung scheint sich aus den Literaturwerten auf für $K_3[Fe(CN)_6]$ zu ergeben. Eine Neubest. des Vfs. erfolgte nach der Methode von Lumsden (Journ. chem. Soc., London **81** [1902]. 350); das gel. Salz wurde gravimetr. bestimmt. Die neu erhaltenen Werte für die in 100 g W. gel. g-Menge Salz S_w folgen zwischen 0 u. 100° der Gleichung $S_w = 30{,}4 + 0{,}80\,t - 0{,}0020\,t^2$; ein Knick zeigt sich ebensowenig wie in den Dichten der gesätt. Lsgg., die zwischen 8 u. 58° gemessen wurde. (Journ. chem. Soc., London **1928**. 2242—45. Birmingham, Techn. College.) Klemm.

E. Briner und **O. Agathon**, *Über die Additionsverbindungen zwischen den Phenolen und dem Ammoniak.* III. *Das System Phenol-Ammoniak.* Das früher auf seine Schmelzkurve geprüfte System Phenol-Ammoniak wird nach der manometr. Methode bei 20°

unter Drucken von 5—1100 mm untersucht. Die Resultate sind weniger exakt als die bei anderen Systemen erhaltenen, lassen aber immerhin auf die Existenz der Verb. $C_6H_5 \cdot OH + NH_3$ schließen. Die Ungenauigkeiten der Messungsresultate rührt einmal von der mit steigender NH_3-Konz. zunehmenden Verflüssigung des Systems, außerdem aber von einer weitergehenden Einw. des NH_3 auf das Phenol her. Bei langer Vers.-Dauer färbt sich die fl. Phase erst grün, dann blau, später braun u. zuletzt schwarz (vgl. Ferrero, Thèse, Genf 1925). Die Rk. verläuft sehr langsam u. nimmt nur geringe Mengen Phenol in Anspruch. Wird das NH_3 abgepumpt, so krystallisiert das Phenol in großen farblosen Prismen zum Teil wieder aus, die sirupöse Mutterlauge enthält außer viel unkrystallisiertem Phenol den allmählich entstandenen schwarzen Farbstoff. (Helv. chim. Acta **11**. 922—25. 1/10. 1928.) Ostertag.

E. Briner und **A. Morf**, *Über die Additionsverbindungen zwischen den Phenolen und dem Ammoniak.* IV. *Ammoniakierungen der Naphthole, der zweiwertigen Phenole, der Oxybenzoesäuren, der Oxyanthrachinone, der Dioxyanthrachinone und des o-Nitrophenols. Ammoniakierungswärmen.* (III. vgl. vorst. Ref.) Die Phenole usw. wurden auf ihr Verh. gegen gasförmiges NH_3 (manometr.) u. gegen fl. NH_3 untersucht. — *α-Naphthol* wurde bei 0° untersucht, da bei höheren Tempp. störende Verflüssigung eintrat. Die Druckmessungen (bei 8—1203 mm) zeigen die Bldg. einer *Verb.* $C_{10}H_7 \cdot OH + NH_3$, ohne daß zwischen der Bindung der 1. u. 2. Hälfte des für 1 Mol. notwendigen NH_3 eine Diskontinuität (s. *β*-Naphthol) auftritt. Der Dissoziationsdruck des Ammoniakats beträgt bei 0° 16 mm, bei 20° 56 mm. α-Naphthol löst sich in fl. NH_3; hierbei tritt erst Grün-, dann Braun-, zuletzt Rotfärbung auf. Das Ammoniakat ist aus der Lsg. in Knötchen isolierbar, die an der Luft zerfallen. — *β-Naphthol.* Die Druckmessungen bei 0° u. 20° bis 800 mm zeigen die Existenz der Verbb. $C_{10}H_7 \cdot OH + {}^1/_2\,NH_3$ (I) u. $C_{10}H_7 \cdot OH + NH_3$ (II) an. NH_3 wird rascher als bei α-Naphthol u. ohne Verflüssigung gebunden. Auch bei 64° läßt sich die Bldg. der Verb. I nachweisen. Das *β*-Naphthol bleibt bei der NH_3-Addition äußerlich unverändert. Die Lsg. in fl. NH_3 wird langsam gelbbraun. Bei Abkühlung auf —50° Krystalle, die sich bei der Verdampfung des überschüssigen NH_3 rasch zers. (wahrscheinlich II); nach dem Verdampfen wird eine weiße Krystallmasse von I hinterlassen. Die Dissoziationsdrucke betragen für I bei 34, 42,5, 54 u. 73,5° 70, 110, 189 u. 474 mm; für II bei 0, 20 u. 37° 137, 400 u. 798 mm; hieraus Wärmetönung für die Bldg. von I aus Naphthol u. ${}^1/_2\,NH_3$: +5 Cal., für die Bldg. von II aus I u. ${}^1/_2\,NH_3$: +4 Cal. — *Brenzcatechin.* Bei 0 u. 20° bis 1300 mm. Brenzcatechin wird äußerlich nicht verändert; die Druckmessungen ergeben die Verbb. $C_6H_4(OH)_2 + NH_3$ (Wärmetönung der Bldg. 13 Cal.) u. $C_6H_4(OH)_2 + 2\,NH_3$ (Wärmetönung der Bldg. aus dem Monoammoniakat 5 Cal.). In fl. NH_3 Rotfärbung. Nach Verdunsten des Überschusses farblose Nadeln von $C_6H_4(OH)_2 + NH_3$, die an der Luft braun werden. Das Diammoniakat ist bei gewöhnlicher Temp. nicht beständig. — *Resorcin.* Bei 0° bis 1200 mm. Infolge starker Wärmeentw. muß anfangs bei —10° gearbeitet werden. Verbb. $C_6H_4(OH)_2 + NH_3$ (prismat. Krystalle; auch aus Resorcin u. NH_3 in Ä., zerfließt an der Luft u. wird blau) u. $C_6H_4(OH)_2 + 2\,NH_3$. Die Lsg. von Resorcin in fl. NH_3 wird nach einigen Wochen gelb u. hinterläßt ein Gemisch von Mono- u. Diammoniakat. — *Hydrochinon.* Bei 20° bis 1150 mm. Bindet NH_3 leichter als die Isomeren zu $C_6H_4(OH)_2 + 2\,NH_3$, wird dabei erst hellgelb, dann dunkelgelb u. zuletzt teilweise fl. In fl. NH_3 tiefe Rotfärbung u. Bldg. von farblosen, prismat., an der Luft unbeständigen Tafeln von $C_6H_4(OH)_2 + 2\,NH_3$. — *Salicylsäure.* Bei 0 u. 20° bis 2500 mm. Wird auch bei 0° völlig fl. Bei ziemlich hohem Druck wird nach Bldg. des NH_4-Salzes ein zweites Mol. NH_3 gebunden. Die Druckmessungen sind ungenau u. werden z. B. durch Schwankungen der Zimmertemp. enorm beeinflußt. Salicylsäure ist äußerst ll. in fl. NH_3, es wird aber nichts Krystallines isoliert; der gallertige Eindampfrückstand geht leicht in NH_4-Salicylat über. — *m-* u. *p-Oxybenzoesäure* binden nach Bldg. der NH_4-Salze ebenfalls ein zweites Mol. NH_3; Färbung oder Verflüssigung tritt nicht auf. Die Wärmetönung für die Bindung des 2. NH_3 beträgt bei Salicylsäure 5, bei m-Oxybenzoesäure 7,5, bei p-Oxybenzoesäure 8,5 Cal. Die Stellung von OH zu CO_2H wirkt in gleicher Weise wie die Stellung der beiden OH bei den zweiwertigen Phenolen. — *α-Oxyanthrachinon.* Bei 78° bis 1150 mm. Das gelbe Oxyanthrachinon wird unter Bldg. von $C_{14}H_8O_3 + NH_3$ rot; beim Entfernen des NH_3 tritt die gelbe Farbe wieder auf. Dieser Farbwechsel ist nur bei höherer Temp. zu beobachten. Tension bei 20° 3—4 mm, bei 50° 35 mm. α-Oxyanthrachinon ist wl. in fl. NH_3 (bläulichrot); beim Verdunsten hinterbleibt $C_{14}H_8O_3 + NH_3$. — *β-Oxyanthrachinon* (bei 0°, 20°, 78° u. 110° bis 1200 mm) absorbiert ${}^1/_2$ Mol. NH_3

rasch, ein weiteres $^1/_2$ Mol. langsam; die Farbe geht von grünlichgelb in gelbrot über. Doch ließen sich weder aus den Druckkurven, noch durch Analyse der Prodd. Anzeichen für die Bldg. von $C_{14}H_8O_3 + {}^1/_2\,NH_3$ entnehmen. Das Verh. ist wahrscheinlich durch die Oberflächenbeschaffenheit der festen Phase bedingt. $C_{14}H_8O_3 + NH_3$ hat bei 78° 70 mm, bei 103° ca. 300 mm Dampfdruck. *β*-Oxyanthrachinon ist swl. in fl. NH_3 (rot), nach Verdunsten gelbrote M. von $C_{14}H_8O_3 + NH_3$. — Die *Dioxyanthrachinone* reagieren äußerst langsam, aber vollständig mit NH_3. Bis 1300 mm treten nur stark gefärbte Verbb. $C_{14}H_8O_4 + NH_3$ auf; doch ist anzunehmen, daß bei stärkeren Drucken weiteres NH_3 aufgenommen wird. — *Alizarin.* Die NH_3-Verb. ist violett, Tension bei 18°, 76° u. 101°: 12, 69 u. 98 mm. — *Chinizarin.* NH_3-Verb. violett, Tension 28 mm bei 18°. *Hystazarin* reagiert verhältnismäßig rasch. NH_3-Verb. dunkelrot. Tension 12 mm bei 18°. — *o-Nitrophenol.* Die Verb. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot OH + NH_3$ (I) hat bei 28,3, 33,2, 36,3 u. 40,1° die Tensionen 5,0, 8,0, 10,8 u. 15,1 mm, die Verb. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot OH + 3\,NH_3$ (II) bei 24,3, 27,4, 28,5 u. 30,0° die Tensionen 1129, 1302, 1370 u. 1464 mm; hieraus: 1 Nitrophenol + $NH_3 \longrightarrow$ I + 17,6 Cal., I + 2 $NH_3 \longrightarrow$ II + 16,0 Cal. (Helv. chim. Acta **11**. 926—44. 1/10. 1928. Genf, Univ.) Ost.

Tadae Shono, *Über die Kondensationsprodukte aus Phenolen und Aldehyden.* XII. *Isolierung der krystallinischen Verbindungen aus dem ursprünglichen Kondensationsprodukt, gebildet durch Verwendung von Natriumhydroxyd als Katalysator.* (XI. vgl. C. **1928**. II. 879.) Die Kondensation von *Phenol* mit *Formaldehyd* in Ggw. von NaOH bei Raumtemp. ist von Manasse (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2411. [1894]) u. Matsumoto (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **18**. 448. [1915]) untersucht worden. Ersterer konnte o- u. p-Oxybenzylalkohol aus dem Rk.-Prod. rein isolieren, letzterer nicht. Vf. hat die Vorschrift von Manasse nachgearbeitet u. gefunden, daß bei der Dampfdest. zur Entfernung des Phenols die Oxybenzylalkohole teilweise verharzt werden, wodurch die Trennung durch fraktionierte Krystallisation aus Bzl. erschwert wird. Er hat daher den Ä.-Extrakt des sauren Rk.-Gemisches nicht verdampft, sondern direkt bei ca. 40° unter 50—60 mm mit Dampf behandelt u. nach ca. 20 Stdn. die rückständige Fl. ausgeäthert. Der Ä.-Rückstand krystallisiert teilweise, u. die Krystalle werden am besten durch Chlf. in *o-* u. *p-Oxybenzylalkohol* zerlegt. Die o-Verb. ist viel leichter l. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **31**. 234 B bis 235 B. Okt. 1928. Osaka, Munic. Inst. of Techn. Res.) Lindenbaum.

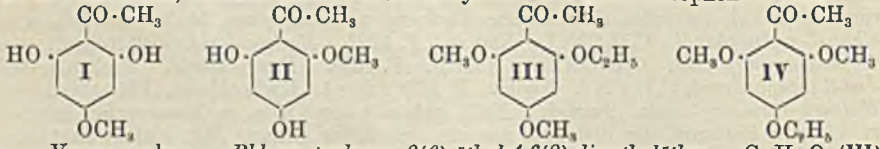
Herbert Henry Hodgson und **Arnold Kershaw**, *Die 3-Halogen-2-, -4- und 6-aminophenole.* Die hergestellten 3-Halogen-2-, -4- u. -6-aminophenole erwiesen sich viel beständiger als die nicht substituierten Aminophenole; sie blieben an der Luft farblos u. reagierten nicht mit Fehlingscher Lsg. Ammoniakal. $AgNO_3$ jedoch wurde mehr oder weniger schnell reduziert. Ihre Löslichkeit in W. nahm in der Reihenfolge Cl > Br > J ab, die Hydrochloride der 3-Halogen-2- u. -6-aminophenole waren in W. ll., die der 4-Aminoisomeren nur mäßig l.

Versuche. Zur Herst. der Aminoverbb. wurden die entsprechenden Halogennitrophenole in h. wss. NaOH gel. u. mit Na-Hyposulfit reduziert. Die erhaltenen Verbb. ließen sich aus W., ihre Hydrochloride aus verd. HCl umkrystallisieren. — *3-Halogen-2-aminophenole. Farbrkk.* Mit $FeCl_3$ vorübergehende rotviolette Färbung u. dann ein brauner Nd., der sich in konz. HCl mit tief braunroter Farbe löste. Mit Bleichpulverlsg. hellbrauner Niederschlag, der in HCl tiefbraune Lsgg. bildete. Bromwasser gab zunächst eine braune Färbung u. dann einen blaßgelben Nd. — *3-Chlor-2-aminophenol*, C_6H_6ONCl. Nadeln, F. 122°. *Hydrochlorid.* Plättchen. — *3-Brom-2-aminophenol*, C_6H_6ONBr. Nadeln, F. 138°. *Hydrochlorid.* Nadeln. — *3-Jod-2-aminophenol*, C_6H_6ONJ. Nadeln, F. 137° (Zers.). *Hydrochlorid.* Plättchen. — *3-Halogen-4-aminophenole. Farbrkk.* $FeCl_3$ gab mit den Chlor- u. Bromverbb. intensive violette Färbung, die Jodverb. nur ein schwaches Braun. Mit Bleichpulverlsg. mit den Chlor- u. Bromverbb. purpurne Färbung u. dann braune Ndd., mit der Jodverb. nur ein schwaches Violett. Bromwasser erzeugte zuerst eine violette Färbung, darauf einen hellbraunen oder rötlichgelben Nd. — *3-Chlor-4-aminophenol.* Lange Nadeln, F. 159,5°. *Hydrochlorid.* Plättchen. — *3-Brom-4-aminophenol.* Sehr lange Nadeln, F. 151°. *Hydrochlorid.* Prismen. — *3-Jod-4-aminophenol.* Plättchen, F. 145,5°. *Hydrochlorid.* Plättchen. — *3-Halogen-6-aminophenole. Farbrkk.* $FeCl_3$ gab zunächst eine violette Färbung u. dann einen dunkelpurpurnen Nd. Mit Bleichpulverlsg. vorübergehendes Violett u. tiefbrauner Nd., der rasch in ein leuchtendes Rot überging. Mit Bromwasser anfangs Braunfärbung u. folgender hellbrauner Nd. — *3-Chlor-6-aminophenol.* Prismen, F. 154°. *Hydrochlorid.* Plättchen. — *3-Brom-6-aminophenol.*

Prismen, F. 150°. *Hydrochlorid.* Plättchen. — *3-Jod-6-aminophenol.* Lange Nadeln, F. 141°. *Hydrochlorid.* Plättchen. (Journ. chem. Soc., London **1928**. 2703—05. Okt. 1928. Huddersfield, Technical Coll.) Poetsch.

Gunther Lock, *Zur Kenntnis der „oxydierenden" Wirkungen der Alkalien.* I. Die Aldehydgruppe der Oxybenzaldehyde ist im Gegensatz zu der des Benzaldehyds selbst gegen die üblichen Oxydationsmittel sehr widerstandsfähig, wird jedoch durch Verschmelzen mit Ätzalkalien zu CO_2H oxydiert, wobei H auftritt. Aber nur die freien Oxyaldehyde verhalten sich so, während ihre Alkyläther die Cannizzarosche Rk. geben, d. h. nur zur Hälfte in Säuren übergehen. Vf. hat die Rk. am *Salicylaldehyd* eingehend studiert. Wird derselbe mit der 3-fachen Menge KOH im Luftbad erhitzt, so entwickelt sich schon bei 105—110° lebhaft H, u. nach $^1/_2$-std. Erhitzen bis schließlich auf 200° ist die Rk. beendet. Die entwickelte H-Menge beträgt genau 1 Mol., u. die Schmelze liefert mit verd. HCl fast die berechnete Menge *Salicylsäure*, entsprechend der Rk.: $KO \cdot C_6H_4 \cdot CHO + KOH = KO \cdot C_6H_4 \cdot COOK + H_2$. Der Einwand, daß zuerst Cannizzarosche Rk. eintritt u. sodann der Salicylalkohol oxydiert wird, ist hinfällig, denn ein Parallelvers. zeigte, daß Salicylaldehyd bei 115° in 1 Stde. bereits 70% Salicylalkohol dagegen keinen H entwickelt. Der W.-Geh. des KOH erleichtert die Rk., ist aber nicht unbedingt erforderlich, wie ein Vers. mit absol. wasserfreien Komponenten zeigte. NaOH u. LiOH wirken ebenso, erfordern aber höhere Tempp., ersteres ca. 130°, letzteres 150°. Selbst mit bei 120° entwässertem $Ba(OH)_2$ gelingt die Rk., verläuft aber langsam u. unvollständig, wahrscheinlich mangels inniger Berührung der Materialien. NH_2Na wirkt auf Salicylaldehydkalium nicht ein. — Was den Rk.-Mechanismus betrifft, so kommt, wie vielfach angenommen wird, Dissoziation des H_2O bei 110° nicht in Frage; auch geht ja die Rk. bei W.-Ausschluß vor sich. Es handelt sich um eine Dehydrierung unter Ersatz des H der CHO-Gruppe durch OK. Diese Rk. ist für Alkalien durchaus typ. Folgende bekannte Oxydationsprozesse gehören hierher u. zeigen, daß die Rk. durchaus nicht auf in Seitenketten befindlichen H beschränkt ist: Benzylalkohol zu Benzoesäure, Kresol zu Oxybenzoesäure, Resorcin u. Hydrochinon zu Phloroglucin u. Oxyhydrochinon, Nitrobzl. zu Nitrophenol, Alizarinsynthese aus dem „Silbersalz", Oxypyridin zu Dioxypyridin, Chinolin u. Pyridin zu den α-Oxyderivv. (Tschitschibabin, C. **1923**. III. 1225). Über die Einw. von Ätzalkalien auf aliphat. Verbb. vgl. Fry u. Mitarbeiter (C. **1928**. I. 2801 u. frühere Arbeiten). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**. 2234—40. 7/11. 1928. Wien, Techn. Hochsch.) Lb.

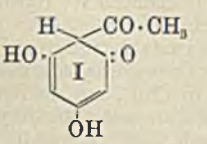
Adolf Sonn, *Über die Phloracetophenonmonomethyläther und das vermeintliche Oxypäonol.* Die von Sonn u. Bülow (C. **1926**. I. 65) den beiden *Phloracetophenonmonomethyläthern* vorläufig zugeschriebenen Formeln haben sich als richtig erwiesen, sofern lediglich die CH_3-Stellung in Frage kommt. Beide liefern mit Diazomethan den bekannten *2,4-Dimethyläther*, wobei sich das dritte OH indifferent verhält. Der Dimethyläther wird durch Erhitzen mit C_2H_5J u. 2-n. KOH in **III** übergeführt, welches auch aus dem tieferschm. Monomethyläther durch aufeinanderfolgende Einw. von Diazoäthan u. CH_3J + Alkali entsteht, während der höher schm. Äther bei gleicher Behandlung das mit **III** isomere **IV** liefert. Der tieferschm. Äther besitzt also Formel **I**, der andere Formel **II**. — Das von Rennie, Cooke u. Finlayson u. letzterem allein (C. **1920**. III. 353. **1927**. I. 907) als *„Oxypäonol"* beschriebene Prod. von F. 79 bzw. 80° kann kein Mono-, sondern dürfte ein Dimethyläther des Phloracetophenons sein.

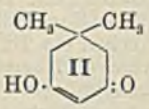


Versuche. *Phloracetophenon-2(6)-äthyl-4,6(2)-dimethyläther*, $C_{12}H_{16}O_4$ (III), Prismen aus verd. CH_3OH, F. 69—70°. — *2(6)-Äthyl-4-methyläther*, $C_{11}H_{14}O_4$, Prismen aus CH_3OH, F. 133—134°. — *2(6)-Methyl-4-äthyläther*, $C_{11}H_{14}O_4$, perlmutterglänzende Blättchen aus verd. CH_3OH, F. 56—57°. — *4-Äthyl-2,6-dimethyläther*, $C_{12}H_{16}O_4$ (IV), Blättchen aus verd. CH_3OH, F. 81—82°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**. 2300—02. 7/11. 1928.) Lindenbaum.

Adolf Sonn und **Kurt Winzer**, *Zur Kenntnis der Tautomerie des Phloracetophenons und verwandter Verbindungen.* Aus den Unterss. von Sonn u. Bülow (C. **1926**. I. 65) u. Sonn (vorst. Ref.) folgt, daß sich im *Phloracetophenon* e i n OH unter gewissen Bedingungen anders verhält als die beiden anderen, wie es Formel **I** zum Ausdruck

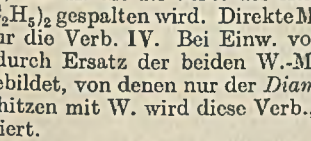
bringt. Da sich in den Phloroglucincarbonsäureestern alle 3 OH gegen Diazomethan u. -äthan n. verhalten, muß I in neutraler Lsg. ein schwer enolisierbares CO enthalten. — Bei der Bromtitrierung nach K. H. Meyer verbrauchen I u. seine *Monomethyläther* in 15 Sek. annähernd 2 Br_2, *Phloroglucin* u. *Resorcin* ca. 2,5 Br_2. Während aber Phloroglucin auch in 10 Min. kein weiteres Br aufnimmt, hat Resorcin nach 2 Min. 3 Br_2 verbraucht. *Dimethyldihydroresorcin* (II) nimmt in CH_3OH ca. 0,5, in Chlf. genau 1 Br_2 auf, verhält sich also wie ein aliphat. 1,3-Diketon. Mit diesen Ergebnissen stimmen die Formeln I u. II gut überein. Auch Phloroglucin enthält in Lsg. CO-Gruppen.

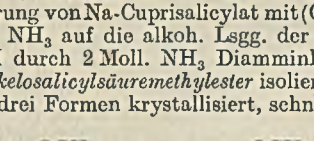




Versuche. Bei den Titrierungen wurden als Lösungsmm. für Br bei Raumtemp. mit NaBr gesätt. CH_3OH u. Chlf. benutzt. Das überschüssige Br ließ sich jodometr. zurücktitrieren. — *4-Oxy-2,6-diäthoxybenzoesäureäthylester*, $C_{13}H_{18}O_5$. Aus Monocarbomethoxyphloroglucincarbonsäure (Fischer, Liebigs Ann. **371**. [1909] 306.) u. Diazoäthan in Ä., Rohprod. mit ca. n. alkoh.-wss. NaOH bei Raumtemp. verseifen. Blättchen aus CH_3OH, F. 180—181°. — *4-Methoxy-2,6-diäthoxybenzoesäure*, $C_{12}H_{16}O_5$. 4-Methoxy-2,6-dioxybenzoesäuremethylester (aus Phloroglucincarbonsäure u. Diazomethan) mit Diazoäthan in Ä. umsetzen, unvollständig äthyliertes Prod. mit verd. Alkali herauslösen, Rückstand (Prismen aus CH_3OH, F. 95°) mit k. konz. H_2SO_4 verseifen. Tafeln aus CH_3OH, F. 166° unter Schäumen. — *2-Oxy-4-methoxy-6-äthoxybenzoesäuremethylester*, $C_{11}H_{14}O_5$. Durch Ansäuern des vorst. erhaltenen alkal. Auszugs. Nadeln aus A., F. 97—98°. Mit $FeCl_3$ in A. violett. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**. 2303 bis 2306. 7/11. 1928. Königsberg, Univ.) Lindenbaum.

Brian Wilfred Doak und **John Packer**, *Metallderivate von Oxyestern. I. Kupfer- und Nickelderivate des Salicylsäuremethylesters.* Ausgehend vom Salicylsäuremethylester wurden die *Cupri-* u. *Nickelosalicylsäuremethylester* (I) als krystalline Dihydrate u. ein W.-freier Cuprisalicylsäuremethylester hergestellt. Die Konst. der Hydrate entspricht der Formel I (X = Cu oder Ni), in der die beiden W.-Moll. durch Nebenvalenzen an das zentrale Cu oder Ni-Atom mit der Koordinationszahl 4 gebunden sind. Die Neigung des W.-freien Cupristers zu einer chelaten Ringbldg. (II), wie sie beim Cupriacetessigester beobachtet wurde, ist scheinbar gering. Während die Cu-Verb. von I beim Kochen mit W. vollständig zum Ester u. $Cu(OH)_2$ hydrolysiert wird, liefert die Ni-Verb. neben Methylsalicylat den *Oxynickelosalicylsäuremethylester*, $CH_3OOC \cdot C_6H_4O \cdot Ni \cdot OH$ (III); bei Behandlung der Cu-Verb. mit feuchter Luft bei 100° wird auch die entsprechende Cu-Verb. erhalten, die in trockener Luft bei 100° in die bas. Verb. $CH_3OOC \cdot C_6H_3 \cdot O \cdot Cu \cdot O \cdot Cu \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COOCH_3$ (IV) übergeht. Unter langsamer W.-Abspaltung im Vakuum wird aus der Cu-Verb. von I die W.-freie Verb. gebildet, die in Abwesenheit von W.-Dampf bis zu Tempp. von 100° beständig ist. Bei Alkoholyse mit CH_3OH liefern die Dihydrate die Methoxymetallosalicylate der Verb. III, mit A. die Ni-Verb. des Äthoxyderiv., während die Cu-Verb. in den Ester u. $Cu(OC_2H_5)_2$ gespalten wird. Direkte Methylierung von Na-Cuprisalicylat mit $(CH_3)_2SO_4$ liefert nur die Verb. IV. Bei Einw. von konz. NH_3 auf die alkoh. Lsgg. der Hydrate werden durch Ersatz der beiden W.-Moll. in I durch 2 Moll. NH_3 Diamminkomplexverbb. gebildet, von denen nur der *Diamminnickelosalicylsäuremethylester* isoliert wurde. Beim Erhitzen mit W. wird diese Verb., die in drei Formen krystallisiert, schnell zu III hydrolysiert.



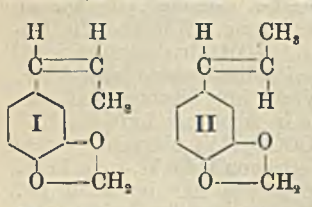


Versuche. *Cuprisalicylsäuremethylesterdihydrat*, $C_{16}H_{18}O_8Cu$ (I, X = Cu) Aus Cu-Acetat u. Methylsalicylat. Grüne krystalline M., l. in Aceton, Methylsalicylat u. Bzl., swl. in Ä. u. unl. in Chlf. Bei 115° beginnende Zers. Beim Überleiten von mit W.-Dampf gesätt. Luft bei 100—105° Bldg. von *Oxycuprisalicylsäuremethylester*, entsprechend III, der bei Behandlung mit trockener Luft in die bas. Verb. $C_{16}H_{14}O_7Cu_2$ (IV) übergeht. — *Methoxycuprisalicylsäuremethylester*, $CH_3OOC \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot Cu \cdot OCH_3$. Aus

dem Dihydrat u. CH_3OH. Blauer, nicht flüchtiger fester Körper, l. in Chlf., unl. in W., CH_3OH, Ä. u. Aceton. Durch Mineralsäuren Zers. Durch kochendes W. Hydrolyse zu Methylsalicylat, CH_3OH u. CuO. Bei Behandlung mit feuchter Luft bei 100° Bldg. des Oxyesters u. der Verb. IV. — Beim Kochen des Dihydrats mit A. tiefgrüne Lsg., aus der *Cu-Äthylat*, $C_4H_{10}O_2Cu$, isoliert wurde. — *Wasserfreier Cuprisalicylsäuremethylester*. Aus vorvorigem in Acetonlsg. u. Methylsalicylat. Wl. in Chlf., unl. in Aceton. Gibt mit CH_3OH das Methoxyderiv. zurück. — *Nickelosalicylsäuremethylesterdihydrat*, $C_{16}H_{18}O_8Ni$ (I, X = Ni). Aus $NiCl_2$ u. Methylsalicylat in alkoh. Lsg. Krystalle, unl. in W. u. Chlf., l. in Aceton. — *Oxynickelosalicylsäuremethylester*, $C_8H_8O_4Ni$ (III). Aus vorigem durch Hydrolyse. — *Methoxynickelosalicylsäuremethylester*, $C_9H_{10}O_4Ni$. Aus dem Dihydrat u. CH_3OH. — *Äthoxynickelosalicylsäuremethylester*, $C_{10}H_{12}O_4Ni$. — *Diamminnickelosalicylsäuremethylester*, $C_{16}H_{20}O_6N_2Ni$. Durch Einw. von konz. NH_3 auf eine Mischung von gel. $NiCl_2$ u. Methylsalicylat. Neben zwei metastabilen Formen oktaedr. Krystalle. Unl. in Aceton, Ä. u. Chlf. Bei Hydrolyse NH_3, Methylsalicylat u. III. (Journ. chem. Soc., London **1928**. Okt. 1928. 2763—69. Neuseeland, Univ., Canterbury Coll.) Poetsch.

Leslie Charles Baker, *Herstellung von 4-Bromphthalsäure*. Phthalsäureanhydrid wurde nach Miller (Liebigs Ann. **208**. [1881]. 224) in Äthyl-4-nitrophthalat übergeführt u. dieses zum 4-Aminophthalsäureäthylester reduziert. Durch Diazotieren des Aminoesters bei 0° u. Behandeln des entstehenden Gemisches mit einer Lsg. von CuBr in HBr wurde nach Ausziehen mit Ä. der *4-Bromphthalsäureäthylester* als blaßgelbes Öl vom $Kp._{16}$ 194—195° erhalten. Durch Erhitzen mit Baryt in W. u. A. daraus die freie *Säure* vom F. 173—175° nach Umkrystallisieren aus W. (Journ. chem. Soc., London **1928**. 2829. Okt. 1928. London, Univ.) Poetsch.

H. I. Waterman und **R. Priester**, *Beitrag zur Kenntnis der aromatischen Allyl- und Propenylverbindungen*. II. *Über die geometrische Isomerie von Isosafrol*. (I. vgl. C. **1928**. II. 1555.) Vom *Isosafrol* sind 2 geometr. Isomere möglich: die *cis-(α)-Form* (I) u. die *trans-(β)-Form* (II). Vf. kritisiert die bisherigen Verss. zur Gewinnung der beiden Stereoisomeren. Hoering u. Baum (Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**. 3076. [1909]) nehmen als Ausgangsmaterial Handelsisosafrol. Das β-Isosafrol soll als Pikrat abgeschieden, das Safrol durch Mercuriacetat entfernt werden, das mit Safrol eine in W. ll. Additionsverb. liefert. Das von ihnen für reines α-Isosafrol angesehene Prod. zeigt große Unterschiede in der Refraktion. Aus ihrem α- u. β-Isosafrol erhalten sie dasselbe Dibromid vom F. 51°. Oxydation mit Mercuriacetat liefert aus beiden das gleiche Glykol, F. 102°. — Auch S. Nagai (C. **1922**. IV. 764) will α-Isosafrol erhalten haben. Bei der Nachprüfung der Angaben dieses Autors über die Isomerisation von Safrol mit verd. KOH zeigte sich, daß sie nicht stimmen. Um ein an α-Isosafrol reiches Prod. zu erhalten, arbeitet Vf. mit 15%ig. alkoh. KOH (30 Stdn. Kochdauer). Das erhaltene Rk.-Prod. von $n_D^{20} = 1{,}5640$ wurde, ähnlich wie Nagai es ausführt, bei gewöhnlichem Druck dest. Nach Behandlung des Destillats (nach zweimaliger Fraktionierung) mit Mercuriacetat zur Entfernung unveränderten Safrols zeigte sich, daß kein α-Isosafrol vorhanden war. Auch ein weiterer Isomerisationsvers. durch mäßige Einw. von alkoh. KOH bei 25 Stdn. Kochdauer mit nachfolgender Vakuumdest. gab dasselbe Resultat. Das *cis-(α)-Isosafrol* Nagais (l. c.) ist also ein Gemisch von β-Isosafrol u. Safrol. — Beim *Isoeugenol*, dessen fl. u. feste Form nach Schimmel & Co. (C. **1927**. II. 1472) auf einer ähnlichen Isomerie beruhen soll, scheinen die Verhältnisse analog zu liegen. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **47**. 1027—36. 15/11. 1928. Delft, Techn. Hochsch.) Fiedler.



R. Stoermer und **Fr. Wodarg**, *Zur Frage der flüssigen Krystalle bei stereoisomeren Zimtsäuren*. Stoermer (Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**. [1911] 637.) hat beobachtet, daß von den beiden p-Methoxyzimtsäuren nur die trans-Form die Erscheinung der fl. Krystalle zeigt, diese also an eine bestimmte stereochem. Konfiguration gebunden ist. Nach Vorländer besteht die für die krystallin.-fl. Form günstigste Gestalt in einer langgestreckten geraden Linie. p-Derivv. des Bzls. sind günstige Gebilde, während m- oder o-Substitutionen winkelförmige Gestalt hervorrufen. Letztere ist aber auch den Alloformen der ungesätt. Säuren eigen, u. tatsächlich haben Vff. an einer Reihe von *p-Alkoxyzimtsäuren* gefunden, daß nur die stabilen Formen enantiotrop krystallin.-fl. Phasen bilden. Mit der Verlängerung der Alkylkette (bis n-Butyl) vergrößert sich

das Existenzgebiet der krystallin.-fl. Phase, jedoch besitzt die *p-Äthoxyzimtsäure* mit dem höchsten F. das kleinste Existenzgebiet. *p-Cetyloxyzimtsäure* mit sehr langer Kette zeigt die Erscheinung der fl. Krystalle nicht mehr. Diese verschwindet auch bei Ersatz der Alkyle durch Benzyl u. — wie erfahrungsgemäß zu erwarten — bei verzweigter Alkylkette (Isobutyl). Ebensowenig zeigen die gewöhnlichen Ester, Amide, p-Anisidide u. p-Toluidide jener Säuren die Erscheinung, wohl aber sämtliche *p-Anisolazophenylester* (vgl. Vorländer, C. **1927**. II. 2644), u. zwar ist bei diesen das Existenzgebiet der krystallin.-fl. Phase sehr groß. Auffallenderweise sind auch dieselben Ester der *Allosäuren* krystallin.-fl.

Versuche. *p-Methoxyzimtsäure-p-anisidid.* Aus dem mit $SOCl_2$ dargestellten Säurechlorid. F. 184°. — *p-Toluidid*, F. 161°. — *p-Anisolazophenylester*, $C_{23}H_{20}O_4N_2$. Aus dem Chlorid u. p-Anisolazophenol in Ggw. von Pyridin. Gelbe Nadeln aus Eg., FF. 162 u. ca. 320°. — *Allo-p-methoxyzimtsäure-[p-anisolazophenyl]-ester.* Säure (Stoermer, l. c.) mit der berechneten Menge Sodalsg. zur Trockne verdampft, mit $SOCl_2$ erwärmt, dann wie vorst. Dunkelgelbe Krystalle aus Eg., FF. 157,5 u. ca. 301°. — *p-Äthoxyzimtsäure*, $C_{11}H_{12}O_3$. Aus p-Äthoxybenzaldehyd, Acetanhydrid u. Na-Acetat (170—180°, 10 Stdn.), Aldehyd mit Dampf übertreiben. Nadeln aus A., FF. 190 u. 196°. *Methylester*, F. 68—69°. *Äthylester*, F. 36°. *Amid*, aus A., F. 195°. *p-Anisidid*, aus A., F. 179°. *p-Toluidid*, F. 164°. *p-Anisolazophenylester*, gelbe Nadeln aus Eg., FF. 178 u. ca. 317°. — *Allo-p-äthoxyzimtsäure.* Lsg. voriger Säure in verd. Soda 68 Stdn. an der Hg-Lampe belichtet. Trennung beider Säuren auf Grund der verschiedenen Stärke. Mit verd. Essigsäure fällt die trans-Säure u. darauf mit verd. HCl die Allosäure aus. Ausbeute ca. 33%. Nadeln aus PAe., F. 86°. Wird durch Belichten der mit Spur Br versetzten Bzl.-Lsg. völlig in die trans-Säure umgewandelt. Das *Chlorid* muß mit PCl_5 in sd. Ä. dargestellt werden, da mit $SOCl_2$ das trans-Chlorid entsteht. *Amid*, aus A., F. 118°. *p-Anisolazophenylester*, $C_{24}H_{22}O_4N_2$, Nadeln aus Eg., FF. 172 u. ca. 300°. — *p-Propyloxybenzaldehyd.* Aus p-Oxybenzaldehyd, C_3H_7Br u. KOH in sd. A. (6 Stdn.). Kp. 268°. *Semicarbazon*, F. 178—179° (Zers.). — *p-Propyloxyzimtsäure*, $C_{12}H_{14}O_3$. Aus vorigem wie oben. Nadeln aus A., FF. 166 u. 182°. *Methylester*, F. 65°. *Äthylester*, F. 37°. *Amid*, F. 188—189°. *p-Anisidid*, F. 161°. *p-Toluidid*, F. 166—167°. — *Allo-p-propyloxyzimtsäure.* Aus voriger wie oben. Aus PAe., F. 90 bis 91°. Rückverwandlung in vorige wie oben. *Amid*, F. 115°. — *p-n-Butyloxybenzaldehyd*, schweres Öl, Kp. 285°. — *p-n-Butyloxyzimtsäure*, $C_{13}H_{16}O_3$. Darst. bei 200 bis 210° (9 Stdn.). Nadeln aus A., FF. 154 u. 185—186°. *Methylester*, F. 77°. *Äthylester*, F. 38°. *Amid*, aus A., F. 184°. *p-Anisidid*, aus A., F. 148°. *p-Toluidid*, aus A., F. 146 bis 147°. *p-Anisolazophenylester*, gelbe Nadeln aus Eg., FF. 177 u. ca. 320°. — *Allo-p-n-butyloxyzimtsäure*, aus PAe., F. 74°. *Amid*, sternförmige Krystalle aus A., F. 110°. *p-Anisidid*, F. 114°. *p-Anisolazophenylester*, gelbe Krystalle aus Eg., FF. 138 u. ca. 300°. — *p-Isobutyloxybenzaldehyd*, schweres, gelbes, oxydables Öl, Kp. 258° im CO_2-Strom. — *p-Isobutyloxyzimtsäure*, $C_{13}H_{16}O_3$, Blättchen aus A., F. 159°. — *p-Benzyloxybenzaldehyd*, aus verd. A., F. 72°. Eignet sich nicht zur Perkinschen Synthese. — *p-Benzyloxyzimtsäure*, $C_{16}H_{14}O_3$. p-Oxyzimtsäuremethylester (F. 137°), Benzylbromid u. KOH in A. 5 Stdn. kochen, Ester verseifen. Nadeln, F. 199°. — *p-Cetyloxybenzaldehyd.* Mit Cetyljodid. Schuppen aus A., F. 19°, ebenfalls zur Perkinschen Synthese nicht geeignet. *Phenylhydrazon*, $C_{29}H_{44}ON_2$, F. 89°. — *p-Cetyloxyzimtsäure*, $C_{25}H_{40}O_3$. Wie oben. Aus A., F. 200—202° (Zers.). — *Benzoesäure-[p-anisolazophenyl]-ester*, $C_{20}H_{16}O_3N_2$, Krystalle aus Eg., FF. 161 u. 173°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**. 2323—30. 7/11. 1928.) Lb.

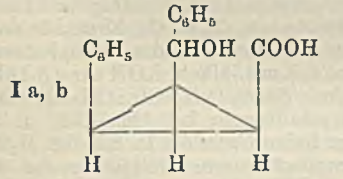
R. Stoermer und **H. Kootz**, *Zur Kenntnis des sogenannten flüssigen Distyrols.* Ein vor 3—4 Jahren nach Fittig u. Erdmann (Liebigs Ann. **216**. [1883] 187.) dargestelltes „*fl. Distyrol*" hatte damals neben dem bekannten Dibromid von F. ca. 102° wenig eines Dibromids von F. 129° u. gleicher Zus. geliefert. Als Vff. nun jenes alte Distyrolpräparat, welches $Kp._{12}$ 169—170° u. blaue Fluorescenz zeigte, in CS_2 mit Br behandelten, erhielten sie überhaupt kein festes Dibromid, sondern unter starker HBr-Entw. ein schmieriges Prod. Da sie vermuteten, daß das Dibromid 129° zu einem mit dem Distyrol, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_5$ (I), isomeren KW-stoff, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3) \cdot C_6H_5$ (II), gehöre, wurde letzterer synthetisiert. Seine Konst. folgt aus der Ozonspaltung bzw. $KMnO_4$-Oxydation zu Acetophenon u. Phenylacetaldehyd bzw. Phenylessigsäure. Er liefert ebenfalls kein festes Dibromid, sondern unter HBr-Entw. Schmieren. Als daraufhin obiges alte Distyrolpräparat ozonisiert wurde, erhielt man die eben genannten Spaltprodd., d. h. die Doppelbindung hatte eine Verschiebung von 1,2 nach 2,3 erlitten, wahrscheinlich durch Spuren anhaftender H_2SO_4. Nun wurde

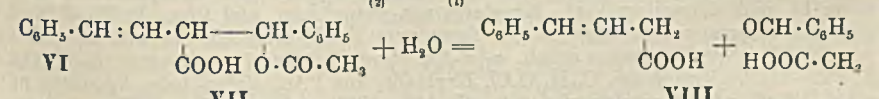
I neu dargestellt u. dabei die Zimtsäure verschieden lange mit H_2SO_4 (1:1 bis 1,5) gekocht. Das nach 8 Stdn. erhaltene Prod. fluorescierte tiefblau, zeigte den richtigen Kp., gab fast nur das Dibromid ca. 102° u. bei der Ozonspaltung Benzaldehyd bzw. Benzoesäure u. Hydratropaaldehyd. Bei weiterem Kochen wurde die Fluorescenz schwächer, die HBr-Entw. bei der Bromierung stärker; nach 16 Stdn. wurden noch die Dibromide 102 u. 129°, nach 24 Stdn. nur wenig 129° u. nach 36 Stdn. nur Schmieren bei fehlender Fluorescenz erhalten. Das letzte Prod. hatte noch denselben Kp., gab aber bei der Ozonspaltung Acetophenon u. Phenylacetaldehyd, war also II, womit bewiesen war, daß H_2SO_4 die Doppelbindung verschiebt. Dieselbe Umlagerung tritt ein, wenn I in CS_2 + Spur J 3 Tage dem Sonnenlicht ausgesetzt wird. — Bei der Bromierung von I in größerem Maßstabe wurde außer den Dibromiden 102° (Hauptprod.) u. 129° noch ein drittes Dibromid von F. 79° aufgefunden. Das Dibromid von I enthält 3 asymm. C u. ist in 4 Racemformen denkbar. Ein viertes Dibromid konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. — Die auffallenden Erscheinungen, daß das Dibromid 102° trotz öfteren Krystallisierens aus A. nie scharf schm. u. mit dem Dibromid 129° keine F.-Depression gibt, fanden ihre Aufklärung, als man den A. durch PAe. ersetzte. Das Prod. erwies sich als Gemisch des Dibromids 129° u. eines neuen Dibromids von F. 122°. Micht man gleiche Teile beider u. krystallisiert aus A. um, so resultieren wieder einheitlich ausschende Mischkrystalle von F. ca. 102°. — Alle 3 Dibromide liefern mit Zinkstaub in sd. A. reines, nicht fluorescierendes I, welches bei erneuter Bromierung wieder die 3 Dibromide entstehen läßt, u. zwar ohne jede HBr-Entw. Die früheren Forscher haben immer Gemische von ca. gleichen Teilen I u. II in Händen gehabt.

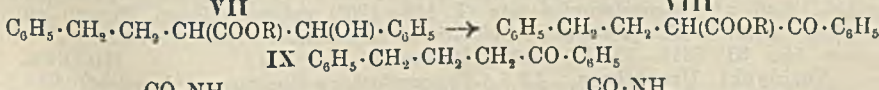
Versuche. *Carbinol* $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot C_6H_5$. Benzalaceton in A. + Pd-$CaCO_3$ zu Benzylaceton (F. 235—236°) hydriert, dieses mit C_6H_5MgBr umgesetzt, mit NH_4Cl u. NH_4OH zers. $Kp._{12}$ 180—190°, Nadeln aus PAe., F. 47—48°. — *1,3-Diphenylbuten-(2)*, $C_{16}H_{16}$ (II). Voriges 4 Stdn. mit 20%ig. H_2SO_4 kochen. $Kp._{12}$ 169 bis 170°, $D.^{20,6}_4$ 1,0149, n_D = 1,577. Entfärbt sofort $KMnO_4$ u. Br. — *Nitrosochlorid.* Gleiche Moll. I u. Äthylnitrit unter starker Kühlung mit 1 Mol. konz. HCl, mit Eg. verd., versetzen, A. zugeben. Krystalle, F. unscharf 126° (Zers.). — *1,3-Diphenylbuten-(1)* (fl. Distyrol) (I) zeigt nach Regenerierung aus den Dibromiden $Kp._{14}$ 175 bis 176°, n_D = 1,590. — *Dibromide*, $C_{16}H_{16}Br_2$. Das Rohprod. liefert aus A. das Mischprod. von F. 102° u. die alkoh. Mutterlauge das Dibromid von F. 79°. Wird das Mischprod. aus PAe. + etwas Ä. langsam zur Krystallisation gebracht, so scheiden sich derbe Stäbchen u. quadrat. Blättchen von F. 129° u. bei weiterem Verdunsten Nadelbüschel aus, welche, aus A. umkrystallisiert, F. 122° zeigen. Bei Verarbeitung beträchtlicher Mengen erzielt man sehr große Krystalle, welche mechan. getrennt werden können. — Aus der Mutterlauge des Dibromids 79° wurden Prodd. von F. 55—65° erhalten (4. Dibromid?). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**. 2330—36. 7/11. 1928. Rostock, Univ.) Lindenbaum.

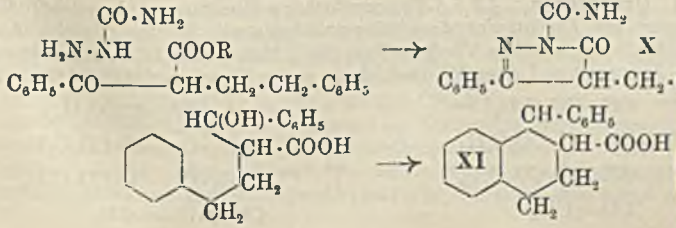
R. Stoermer und **Fr. Schenck**, *Ringspaltungen in der Cyclopropanreihe.* XIV. Mitt. Mitbearbeitet von **H. Buschmann**. (XIII. vgl. C. **1928**. I. 1176.) Bei der Oxydation der in der vorangehenden Mitt. beschriebenen 8 strukturident. *3-Benzoxyl-2-phenylcyclopropan-1-carbonsäuren* (I—IV) entstehen die Ketosäuren I, II, III, u. IV. Durch katalyt. Red. konnte nunmehr auch die Ketosäure II in *α-Phenacylhydrozimtsäure* übergeführt werden. Auch die Benzoxylsäuren lassen sich aufspalten, wenn man sie mit HCl oder H_2SO_4 in Ggw. von Essigsäure oder Ameisensäure behandelt. Bei der Anlagerung von HCl an die Oxysäure II b entsteht *α-Chlorbenzyl-β-benzalpropionsäure* (V), deren Chlor sich mittels Al-Amalgam leicht durch H ersetzen läßt. Durch Soda oder NaOH geht die entstandene *α-Benzyl-β-benzalpropionsäure* wieder in die Oxysäure II b über. V spaltet mit Soda auch HCl u. CO_2 ab unter Bldg. von *Diphenylbutadien*, weiterhin zerfällt sie in *Benzaldehyd* u. *β-Benzalpropionsäure*. Bei der Ringsprengung mit Eg.-H_2SO_4 entsteht eine Verb. mit 2 asymm. C-Atomen, das *Acetat der α-Benzoxyl-β-benzalpropionsäure*. $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot \overset{*}{C}H(COOH) \cdot \overset{*}{C}H(OAc) \cdot C_6H_5$ (Stellung der Doppelbindung ungewiß). Demzufolge sind 2 Racemformen denkbar (ev. noch je 2 cis-trans Isomere). Aus den Oxysäuren IIa, IIb u. IIIa erhielten Vff. eine bei 152—152,5° schm. Säure (*Methylester* F. 87°), dagegen aus der Oxysäure Ia die isomere Säure vom F. 152 bis 154° (*Methylester* F. 92—92,5°). Der *Methylester der Oxysäure* Ia bildet gleichzeitig beide Ester. Die katalyt. Hydrierung u. nachfolgende Verseifung der beiden ungesätt. Säuren führt zu 2 verschiedenen *α-Benzoxyl-γ-phenylbuttersäuren*. Die Spaltung des

Cyclopropanringes erfolgt zwischen den C-Atomen 2 u. 3 (Bldg. von *α,δ-Diphenylbutadien*); die Verseifung der Methylester der beiden Säuren (F. 92—92,5° bzw. 87°) mit alkoh. KOH liefert *α,β-Dibenzalpropionsäure*. Beim Kochen der freien, ungesätt. Acetoxysäuren mit Soda tritt Zerfall ein in *β-Benzalpropionsäure* (*Phenylisocrotonsäure*), Benzaldehyd u. Essigsäure. Die bei der Hydrierung u. Verseifung der beiden ungesätt. Säuren entstehenden zwei verschiedenen α-Benzoxyl-γ-phenylbuttersäuren lassen sich als Methylester zu ein u. demselben *α-Benzoyl-γ-phenylbuttersäureester* (VIII) oxydieren. Bei der Verseifung des Esters spaltet die entstehende β-Ketonsäure sofort CO_2 ab unter Bldg. von *1,4-Diphenylbutanon-1* (IX), das auch synthet. aus [*γ-Phenylpropyl*]-*magnesiumbromid* u. Benzaldehyd u. nachfolgende Oxydation aufgebaut werden konnte. Bei der Oxydation der freien Säure mit CrO_3 entsteht sofort Diphenylbutanon. Die Identität der öligen Benzoylverbb. vom Typus VIII aus der Oxysäure Ia oder aus den Oxysäuren IIa, IIb u. IIIa konnte bewiesen werden durch Überführung in ein u. dasselbe *3-Phenyl-4-[β-phenyläthyl]-5-pyrazolon-1-carbonsäureamid* (X). Ameisensäure wird in derselben Weise unter Sprengung des Cyclopropanringes angelagert wie Essigsäure. Verss., durch Wasserabspaltung aus den beiden stereoisomeren *α-Benzoxyl-γ-phenylbuttersäuren* ein u. dieselbe *α-Benzal-γ-phenylbuttersäure* herzustellen, hatten nicht den gewünschten Erfolg, es entstand dagegen mit H_2SO_4 *1-Phenyltetralin-2-carbonsäure* (XI). In der Übereinstimmung der theoret. Erwägungen bei der Ringsprengung der 4 Oxysäuren mit Eg.- oder Ameisen-Schwefelsäure mit dem tatsächlichen Ergebnis, erblicken Vff. eine Bestätigung der schon früher gemachten Annahme, daß sich nach der Ringverengerung die Carboxyl- u. Phenylgruppen noch auf derselben Seite des









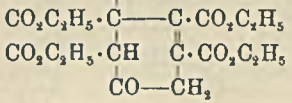
TECHNISCHES INSTITUT FÜR CHEMIE BRE

Ringes befinden, auf der sie bei den *Truxill-* u. *Truxinsäuren* lagen. (Übersichtstafel vgl. Original!)

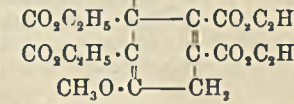
Versuche. Die benötigten *3-Benzoxyl-2-phenylcyclopropan-1-carbonsäuren* wurden teils durch Abbau der *γ-Truxillsäure*, teils auch aus der *ε-Truxillsäure* gewonnen. Das Ammoniumsalz der letzteren liefert beim Erhitzen im Ölbad auf 215 bis 220° 40% Amidsäure, 30% ε-Truxillsäure u. 25% Diamid. Die Überführung der *2t,4t-Diphenyl-3c-aminocyclobutan-1c-carbonsäure* in das *Lacton der Benzoxylphenylcyclopropancarbonsäure* wurde verbessert. Das Lacton IIb läßt sich aus Bzl.-PAe. umkrystallisieren, F. 112°. Aus den Mutterlaugen konnte mit alkoh. Kali *Diphenylbutadien* gewonnen werden. F. der *Ketonsäure* II 174—175°; *Semicarbazon*, F. 194—195°; *Methylester*, F. 93°. Bei der katalyt. Hydrierung der *Benzoylphenylcyclopropancarbonsäure* mit Pd-$BaSO_4$ in Soda entsteht das wl. *Na-Salz der α-Phenacylhydrozimtsäure*; aus A. umkrystallisiert schm. die Säure bei 172—173°, sie gibt mit der synthet. nach THIELE (LIEBIGS Ann. **306** [1899]. 186) dargestellten keine Depression. — *α-Benzoxyl-β-benzalpropionsäure*: Aus den *Oxysäuren* IIb oder IIIa bildet sich beim Stehen mit Eg.-H_2SO_4 das *Acetat der α-Benzoxyl-β-benzalpropionsäure*, $C_{19}H_{18}O_4$ (VI), Nadeln (aus Ä.-PAe.), F. 152—152,5°. Mit *Diazomethan* konnte der entsprechende *Methylester* gewonnen werden, Krystalle, aus Ä.-PAe., F. 87°; er liefert beim Verseifen mit alkoh. Kali *α,β-Dibenzalpropionsäure* vom F. 168—169°. *Acetat der α-Benzoxyl-γ-phenylbuttersäure*, aus VI durch katalyt. Hydrierung mit Pd-$BaSO_4$, Öl; *Methylester*, F. 50 bis 51°. *α-Benzoxyl-γ-phenylbuttersäure*, $C_{17}H_{18}O_3$, aus der vorher beschriebenen Verb. mit alkoh. Kali, Krystalle, aus Ä.-PAe., F. 112—113°. *Na-* u. *K-Salz* sind wl. *Methylester*, F. 62—62,5°. — *Isomere α-Benzoxyl-β-benzalpropionsäure*: Aus *Oxysäure*-Ia-*methylester* entsteht mit Eg.-H_2SO_4 der *Methylester des Acetats*, $C_{20}H_{20}O_4$, Krystalle ausPAe.-Ä., F. 92—92,5°. In den Mutterlaugen fanden sich Krystalle des Methylesteracetats vom F. 87°. Der Ester vom F. 92—92,5° läßt sich mit wss.-alkoh. KOH zur *α,β*-Dibenzalpropionsäure vom F. 167—169° verseifen. Die *freie Säure*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot (COOH) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$ schm. nach dem Umkrystallisieren bei 152—154° u. konnte neben dem *Lacton* Ia in geringer Menge aus der freien *Oxysäure* Ia mit Eg. H_2SO_4 gewonnen werden. — *Isomere α-Benzoxyl-γ-phenylbuttersäure*: *Methylester des Acetats*, $C_{20}H_{22}O_4$, aus dem Ester vom F. 92—92,5° mit H in Ggw. von Pd-$BaSO_4$, Nadeln, F. 69—70°. *Freie Säure*, Krystalle, aus Bzl.-PAe., F. 93—94,5°. *Methylester*, $C_{18}H_{20}O_3$, aus Bzl.-PAe., F. 64—64,5°. — *1,4-Diphenylbutanon* (IX), Krystalle, aus Ä. - PAe., F. 56—57°. — *α-Benzoyl-γ-phenylbuttersäuremethylester* (VIII) liefert beim Verseifen ebenfalls IX. *Oxim des 1,4-Diphenylbutanons*, $C_{16}H_{17}ON$, aus Ä.-PAe., F. 101—102°. *Semicarbazon*, $C_{17}H_{19}ON_3$, aus Methanol, F. 126,5—127,5°. *1,4-Diphenylbutanol-1*, Nadeln, aus PAe., F. 45—46°, Kp.$_4$ 180—183°. — *3-Phenyl-4-[β-phenyläthyl]-5-pyrazolon-1-carbonamid*, $C_{18}H_{17}O_2N_3$ (X), Krystalle, aus Chlf.-PAe., F. 131,5—132,5°; gibt mit alkoh. $FeCl_3$-Lsg. intensive Blaufärbung. — *ac. 1-Phenyltetralin-2-carbonsäure*, $C_{17}H_{16}O_2$ (XI), Krystalle, aus verd. A. oder Ä.-PAe. — *Formiat der α-Benzoxyl-β-benzalpropionsäure*, $C_{18}H_{16}O_4$ (entsprechend VI) aus Oxysäure IIb oder IIIa mit Ameisenschwefelsäure, Krystalle aus A. oder CH_3OH, F. 160—161°. Spaltet beim Erwärmen mit Soda Benzaldehyd ab. *Methylester*, $C_{19}H_{18}O_4$, F. 96°. — *Formiat der isomeren α-Benzoxyl-β-benzalpropionsäure*: *Methylester*, $C_{19}H_{18}O_4$, aus dem Methylester der Oxysäure Ia nach demselben Verf., Krystalle, aus wenig Ä. u. viel PAe., F. 93—94°. In geringen Mengen wurde daneben ein Ester vom F. 95° erhalten, der mit dem Ester vom F. 96° keine Depression ergab. *α-[α'-Chlorbenzyl]-β-benzalpropionsäure*, $C_{17}H_{15}O_2Cl$ F. 155—156°. *Methylester*, $C_{18}H_{17}O_2Cl$, Krystalle, aus PAe.; liefert beim Verseifen mit alkoh. Kali *α,β-Dibenzalpropionsäure* (F. 169—170°) neben geringen Mengen einer weißen Säure. *α-Benzyl-β-benzalpropionsäure*, Krystalle, F. 124—125°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**. 2312—23. 7/11. 1928. Rostock.) HILLGER.

Yoshiyuki Urushibara, *1,2,3,6-Tetracarbäthoxy-5-methoxy-$\Delta^{2,5}$-cyclohexadien-1-essigsäureäthylester, ein Derivat des Aconitsäuretriäthylesters.* In der Absicht, Aconitsäureester zu methylieren, erhitzte Vf. denselben mit 1 Mol. $NaOC_2H_5$ u. überschüssigem CH_3J in absol. A. zuerst auf dem W.-Bad, dann unter Druck auf 115—120°. Nach

I



II



Einengen in W. gegossen, ausgeäthert, viscoses, fluorescierendes Öl unter 1 mm mehrfach dest. (225—230°). Analysen u. Mol.-Gew.-Best. führten zur Formel $C_{23}H_{32}O_{11}$, d. h. die Verb. ist aus 2 Moll. Aconitsäureester durch Austritt von C_2H_6O u. Eintritt eines CH_3 entstanden. Sehr wahrscheinlich spielt sich hier dieselbe Rk. ab wie bei der Autokondensation des Glutaconsäureesters (vgl. v. Pechmann u. Mitarbeiter, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37** [1904]. 2113, ferner Curtis u. Kenner, Journ. chem. Soc., London **105** [1914]. 282). In erster Phase würde sich also aus 2 Moll. Aconitsäureester I bzw. dessen Na-Deriv. (Enolform) bilden, welches sodann zu II methyliert wird. II wäre als *1,2,3,6-Tetracarbäthoxy-5-methoxy-$\Delta^{2,5}$-cyclohexadien-1-essigsäureäthylester* zu bezeichnen. Die Verb. ist unl. in wss. Alkali, gibt keine Färbung mit $FeCl_3$ u. reagiert nicht mit Phenylhydrazin. (Bull. chem. Soc. Japan **3**. 217—19. Sept. 1928.) Lb.

Yoshiyuki Urushibara, *Ergänzende Untersuchungen über die Nitrilester der Dicarboxyglutaconsäure.* (Vgl. C. **1928**. I. 320.) Folgende weitere Kondensationen wurden ausgeführt: Äthoxymethylencyanessigsäureäthylester mit Na-Cyanessigsäuremethylester in A. (I a); dasselbe in CH_3OH (I b); Äthoxymethylencyanessigsäuremethylester mit Na-Cyanessigsäureäthylester in A. (II a); dasselbe in CH_3OH (II b). Die ausgefallenen Na-Derivv. wurden aus W. umkrystallisiert u. mit verd. HCl zerlegt. I a ergab *Dicyanglutaconsäurediäthylestersemihydrat*, $(C_{11}H_{12}O_4N_2)_2H_2O$, F. 184° (vgl. C. **1927**. I. 2061. II. 2278). I b u. II a ergaben *Dicyanglutaconsäuremethyläthylestersemihydrat*, $(C_{10}H_{10}O_4N_2)_2H_2O$, F. 197° (korr.). II b ergab *Dicyanglutaconsäuredimethylestersemihydrat*, $(C_9H_8O_4N_2)_2H_2O$, F. 224° (l. c.). Daraus folgt, daß das Alkyl des Cyanessigesters bei der Überführung in das Na-Deriv. ausgetauscht wird. — Äthoxymethylenmalonsäureäthylester u. Na-Malonsäuremethylester liefern in A. *Dicarboxyglutaconsäuremethyltriäthylester*, $C_{14}H_{20}O_8$, in CH_3OH den *Dimethyldiäthylester*, $C_{13}H_{18}O_8$. Im Malonester wird demnach durch Na-Alkoholat ein Alkyl ausgetauscht. — Konst. der Na-Derivv. der Nitrilester. Bei symm. gebauten Verbb. ist die Konst. der Na-Derivv. nicht zweifelhaft (III, IV, V). Der freie Ester von III gibt mit $FeCl_3$ in A. Blaufärbung (Enol), der von V keine Färbung. Der Ester von IV ist wegen Bldg. des „Semihydrats" nicht erhältlich, aber sein Methylderiv. VI (C. **1928**. II. 33) gibt keine $FeCl_3$-Färbung. Für diese ist demnach die Gruppierung $CH(CO_2R)_2$ Bedingung. Die Na-Derivv. verhalten sich gegen $FeCl_3$ wie die freien Ester. — Das Na-Deriv. aus Äthoxymethylenmalonester u. Na-Malonitril bzw. Äthoxymethylenmalonitril u. Na-Malonester (l. c.) gibt mit $FeCl_3$ Violettfärbung, besitzt also Formel VII. Ebenso verhält sich der freie Ester, welchen man isolieren kann, wenn man nach Ansäuern sofort ausäthert; er besitzt also die VII entsprechende Konst., da er zur Enolbldg. (VIII) fähig ist. — Die alkoh. Lsg. dieses Esters scheidet nach einigem Stehen ein krystallin. Prod. von F. 212° ab, welches durch $FeCl_3$ nicht mehr gefärbt wird. Es enthält 1 H_2O mehr als der Ausgangsester u. ist folglich *γ-Cyan-γ-carbaminylpropylen-α,α-dicarbonsäurediäthylester* (IX). Der Ausgangsester wird also in alkoh. bzw. wss. Lsg. erstens in die Ketoform, zweitens in die Mono- bzw. Dicarbaminylverb. (l. c.) umgewandelt. — Na-Cyanpropylentricarbonsäureester gibt violette $FeCl_3$-Rk., besitzt also Formel X, u. dem Na-Tricyanpropylencarbonsäureester darf man Formel XI zuschreiben, da leicht zu erkennen ist, daß das Na von demjenigen C angezogen wird, an welchem sich CO_2R-Gruppen befinden. — Die Konst. des Na-Dicyanglutaconsäuremethyläthylesters (vgl. oben) ist unbestimmt.

III $(CO_2C_2H_5)_2C{:}CH\cdot CNa(CO_2C_2H_5)_2$ IV $CO_2C_2H_5\cdot C(CN){:}CH\cdot CNa(CN)\cdot CO_2C_2H_5$

V $(CN)_2C{:}CH\cdot CNa(CN)_2$ VI $CO_2C_2H_5\cdot C(CN){:}C(CH_3)\cdot CH(CN)\cdot CO_2C_2H_5$

VII $(CN)_2C{:}CH\cdot CNa(CO_2C_2H_5)_2$ VIII $(CN)_2C{:}CH\cdot C(CO_2C_2H_5){:}C(OH)(OC_2H_5)$

IX $NH_2\cdot CO\cdot C(CN){:}CH\cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$ X $CO_2C_2H_5\cdot C(CN){:}CH\cdot CNa(CO_2C_2H_5)_2$

XI $(CN)_2C{:}CH\cdot CNa(CN)\cdot CO_2C_2H_5$

Mechanismus der Kondensation einer Äthoxymethylenverb. mit einer Na-Methylenverb. Die Kondensation von $XYC{:}CH\cdot OC_2H_5$ mit $CHNaX'Y'$ einerseits, $X'Y'C{:}CH\cdot OC_2H_5$ mit CHNaXY andererseits führt bei negativen Substituenten wie CN u. CO_2R zu dem gleichen Prod., obwohl die beiden Isomeren $XYC{:}CH\cdot CNaX'Y'$ u. $X'Y'C{:}CH\cdot CNaXY$ zu erwarten wären. Daran ändert auch ein CH_3 in β nichts, denn aus Äthoxyäthylidencyanessigsäuremethyl-(äthyl)ester u. Na-Cyanessigsäureäthyl(methyl)ester entsteht ebenfalls dasselbe Prod. (spätere Mitt.). Dies läßt sich verstehen, wenn man annimmt, daß sich die Methylenverb. zuerst an die Äthoxymethylenverb. addiert u. dann erst das Na-Deriv. entsteht:

$$\left.\begin{matrix} XYC{:}CH\cdot OC_2H_5 + CH_2X'Y' \\ X'Y'C{:}CH\cdot OC_2H_5 + CH_2XY \end{matrix}\right\rangle \rightarrow XYCH\cdot CH(OC_2H_5)\cdot CHX'Y' \rightarrow \begin{matrix} XYC{:}CH\cdot CNaX'Y' \text{ oder} \\ X'Y'C{:}CH\cdot CNaXY . \end{matrix}$$

Das H an dem mit weniger CN-Gruppen besetzten C wird durch Na ersetzt, während das H an dem anderen C mit OC_2H_5 austritt. (Bull. chem. Soc. Japan **3**. 219—26. Sept. 1928. Tokio, Univ.) Lindenbaum.

Ernst Deussen, *Untersuchungen in der Mono- und Sesquiterpenreihe.* IV. (IX.) (III. vgl. C. **1928**. I. 337.) I. *Zur Kenntnis des westindischen Sandelholzöles.* (Mitbearbeitet von **A. Awramoff**.) Nach älteren Arbeiten von V. Soden u. Rojahn u. Vf. besteht genanntes Öl aus 30—40% Sesquiterpenen, wesentlich β-Caryophyllen u. d-Cadinen, u. im übrigen aus Sesquiterpenalkoholen, hauptsächlich Amyrol, $C_{15}H_{26}O$, u. wenig $C_{15}H_{24}O$ (?). Vf. hat geprüft, ob das *d-Cadinen* des Öles mit dem gut bekannten l-Cadinen chem. übereinstimmt, u. ob das *Amyrol* konstitutiv zu den Cadinolen von Ruzicka zu rechnen ist.

Versuche. Ein Sandelholzöl (Heine & Cie.) von $D.^{20}$ 0,958, $[\alpha]_D = +26{,}36^0$ wurde verseift, der Sesquiterpenanteil fraktioniert, schließlich über K, da Na Amyrol nicht angreift. Erhalten 2 Fraktionen von $Kp._{10,5}$ 131—133,5°, $D.^{19,5}$ 0,9161, $n_D^{19,5} = 1{,}50794$, $[\alpha]_D = +31{,}6^0$ u. $Kp._{13}$ 138—140°, $D.^{16,5}$ 0,9260, $n_D^{16,5} = 1{,}50934$, $[\alpha]_D = +38{,}72^0$, welche *d-Cadinen* enthielten u. nicht weiter gereinigt wurden. Sie lieferten durch Dehydrierung mit S *Cadalin*, $C_{15}H_{18}$, $Kp._{15}$ 159—163°, $D.^{19}$ 0,9790, $n_D^{19} = 1{,}5851$, $M_D = 67{,}60$ (ber. 67,73); *Pikrat*, F. 114,5°; *Styphnat*, F. 138°. Katalyt. Hydrierung der Fraktionen in A. + Pt ergab *Tetrahydrocadinen*, $C_{15}H_{28}$, $Kp._{14}$ 135—137°, $D.^{16,2}$ 0,88736, $n_D^{16,2} = 1{,}48157$, $[\alpha]_D = -10{,}07^0$, $M_D = 66{,}78$ (ber. 67,06). — Eine schon von Schimmel & Cie. vorgereinigte Amyrolfraktion von $Kp._{4-5}$ 140—150°, $D.^{20}$ 0,9646, $[\alpha]_D = +25{,}06^0$ wurde fraktioniert u. eine größere Fraktion von $Kp._{15}$ 160°, $D.^{22}$ 0,972, $[\alpha]_D = +26{,}97^0$, welche ein nicht ganz reines *Amyrol* darstellt, zu den folgenden Verss. benutzt. — Dehydrierung mit S ergab *Cadalin* (physikal. Daten wie oben). — Einw. von HCl-Gas in Ä. lieferte *l-Cadinendihydrochlorid*, Nadeln aus Essigester, F. 117°, nach der Gleichung: $C_{15}H_{26}O + 2\,HCl = C_{15}H_{28}Cl_2 + H_2O$. — Mit K in Xylol bildet sich *K-Amyrolat*, $C_{15}H_{25}OK$, durch Ä. fällbar, gelb, mikrokrystallin., nicht ganz rein erhalten. Reagiert mit CH_3J in Xylol bei 100° unter KJ-Abscheidung. — Unter der Wrkg. von $C_6H_5\cdot NCO$ oder $C_6H_5\cdot COCl$ in Pyridin spaltet Amyrol H_2O ab. Kleine Mengen von *Amyrolbenzoat* entstanden, als Amyrol in Xylol mit Na auf 155° erhitzt, nach Erkalten mit $C_6H_5\cdot COCl$ versetzt u. auf 100° erhitzt wurde. Ein m-Nitrobenzoat wurde nicht erhalten, ebensowenig ein Chromat nach Wienhaus u. Treibs (C. **1923**. III. 759). — Mit Zinkstaub bei 220° oder sd. Ameisensäure wird nur H_2O abgespalten. Durch Na u. Amylalkohol bei 160° wird Amyrol nicht angegriffen. — Trennung des Amyrols: *α-Amyrol*, $C_{15}H_{26}O$. Obige Fraktion in wss. Aceton unter Eiskühlung allmählich mit $KMnO_4$ (= 3,5 O) versetzt, mit Dampf dest., Destillat nach Zusatz von NaCl ausgeäthert. $Kp._5$ 137—138°, $D.^{17,5}$ 0,9814, $n_D^{17,8} = 1{,}51147$, $[\alpha]_D = +56{,}03^0$, $M_D = 67{,}82$ (ber. 68,13 für $\overline{\overline{1}}$). Entspricht in der Dichte dem v. Sodenschen Amyrol, dreht aber höher. — α-Amyrol wird in A. + Pd-$CaCO_3$ hydriert zu *α-Dihydroamyrol*, $C_{15}H_{28}O$, $Kp._6$ 134—136°, $D.^{19}$ 0,9659, $n_D^{19} = 1{,}50068$, $[\alpha]_D = +1{,}96^0$, $M_D = 68{,}29$ (ber. 68,59). Hierdurch ist bewiesen, daß α-Amyrol eine Doppelbindung besitzt in Übereinstimmung mit den Cadinolen von Ruzicka. — *β-Amyrol*, $C_{15}H_{24}O$. Dieses wurde aus 2 Amyrolfraktionen von $Kp._{11}$ 155,5—157°, $[\alpha]_D = +15{,}4^0$ u. $Kp._{14}$ 160—162°, $[\alpha]_D = +19{,}55^0$ durch Behandlung mit $KMnO_4$ in wss. Aceton wie oben erhalten. $Kp._{10}$ 149,5—150,5°, $D.^{15,2}$ 0,9463, $n_D^{15,2} = 1{,}50158$, $[\alpha]_D = +9{,}7^0$, $M_D = 68{,}56$ (ber. 67,66 für $\overline{\overline{2}}$). Ist noch mit etwas α-Amyrol verunreinigt. — Vf. bespricht schließlich noch die Arbeit von Ruzicka u. Huyser (C. **1928**. I. 1863) über das westind. Sandelholzöl, aus welcher hervorgeht, daß diese Autoren keine einigermaßen reinen Prodd. in Händen hatten.

II. *Zur Nomenklatur in der Caryophyllenreihe.* Vf. hat mit seinen Mitarbeitern vor längerer Zeit gezeigt, daß die Sesquiterpene des Nelkenstiel- u. Nelkenblütenöles aus mindestens 2 Isomeren bestehen, dem inakt. α- u. dem akt. *β-Caryophyllen* ($[\alpha]_D = -8$ bis -9^0). In beiden Ölen kommt noch ein drittes, stark linksdrehendes Sesquiterpen vor, über welches noch nichts bekannt ist. Zur Identifizierung dienten das Nitrosochlorid, Nitrosat u. Nitrosit; die beiden ersten Derivv. sind inakt., das dritte äußerst stark akt. ($[\alpha]_D = +1666^0$). Vf. gibt die bisher nicht veröffentlichten Ergebnisse der systemat. Fraktionierung obiger Öle mit den Drehwerten u. Ausbeuten

an den genannten Derivv. wieder (Tabellen im Original). Daraus geht zweifellos hervor, daß sich das Nitrosochlorid u. Nitrosat von einem inakt. Caryophyllen ableiten, das wegen anhaftenden akt. KW-stoffs durch Fraktionierung sehr schwer völlig inakt. erhalten werden kann. Daher konnte Chapman (C. **1928**. I. 2942) wegen ungenügenden Fraktionierens die Drehwerte nicht auf —5 bis —4° bringen. — Außer dem α- u. β-Caryophyllen gibt es noch ein *γ-Caryophyllen*, welches in den Mutterlaugen von der Darst. des blauen Nitrosits zurückbleibt u. auch aus letzterem mit A. leicht rein erhalten werden kann. Es liefert dasselbe Dihydrochlorid wie β-Caryophyllen. Ob es schon in den ursprünglichen Ölen vorkommt, ist ungewiß. — Vf. hat 1911/12 gezeigt, daß die Sesquiterpene des Hopfenblütenöles, deren Hauptbestandteil nach Chapman ein vom Caryophyllen verschiedener KW-stoff, *Humulen* genannt, sein sollte, aus α-Caryophyllen u. ca. 5% β- bzw. γ-Caryophyllen bestehen. Nun ist Chapman neuerdings (l. c.) zu dem Schluß gelangt, daß das α-Caryophyllen des Nelkenöles nichts anderes ist als das Humulen des Hopfenblütenöles, mithin auch als Humulen bezeichnet werden müsse. Vf. begründet, weshalb eine solche Umbenennung unberechtigt ist u. große Verwirrung anrichten würde. — Schließlich sieht sich Vf. noch veranlaßt, die Arbeiten von Henderson u. Mitarbeitern (C. **1926**. I. 372. 1982) einer Kritik zu unterziehen. Von β-Caryophyllen als einheitlicher Verb. zu sprechen, ist unrichtig, da α- u. β-Caryophyllen bisher nicht getrennt werden konnten. Ferner dürfte es unstatthaft sein, ohne Angabe des Grundes dem β-Caryophyllen die vom Vf. (C. **1923**. III. 665) dem γ-Caryophyllen erteilte Konst. (Limonentyp) beizulegen. (Journ. prakt. Chem. [2] **120**. 119—44. Okt. 1928. Leipzig, Univ.) Lindenbaum.

Erwin Ott, *Nachträge zu der Untersuchung über die Halbhydrierung der Acetylenbindung und die Abhängigkeit der geometrischen Konfiguration der entstehenden Äthylenverbindungen von der Reaktionsgeschwindigkeit.* (Vgl. auch C. **1927**. I. 2056.) In Erwiderung auf eine Arbeit von J. Salkind (C. **1927**. II. 253) stellt Vf. noch einmal fest: 1. Der ungleichmäßige Verlauf tritt beim Pd nur dann auf, wenn der Pd-Tierkohlekatalysator nach dem Niederschlagen des Metalls auf dem Träger nicht mehr mit O in Berührung gekommen ist; er tritt dagegen nicht mehr auf, wenn der Katalysator mit Luft in Berührung gekommen ist. 2. Beim kolloidalen Pd tritt kein ungleichmäßiger Rk.-Verlauf auf, ebenso wie beim Ni-Tierkohlekatalysator, auch wenn er nicht mit O in Berührung gekommen ist. 3. Der ungleichmäßige Verlauf tritt ganz besonders hervor bei der Anwendung von Pt-Mohr. Vf. lehnt es aber ab, an der nur für homogene Systeme geltenden Proportionalität zwischen Rk.-Dauer u. Rk.-Geschwindigkeit festzuhalten.

Die Verbrennungswärmen der wichtigsten, vom Vf. als Beispiele verwendeten Verbb. wurden von **W. A. Roth** u. **F. Müller** untersucht: *Diphenyldiacetylen* 9769 ± 2, *trans-trans-Diphenylbutadien* 9841 ± 3, *cis-cis-Diphenylbutadien* (F. 70°) 9864 ± 2, *cis-trans-Diphenylbutadien* (fl.) 9970 ± 4 cal/g. Die Verbrennung des *Isostilbens* ergab den Wert 9800 kcal/g, der um 15 kcal niedriger war als ein früher von Stoermer (C. **1910**. I. 352) durch Umlagerung von Stilben im ultravioletten Licht hergestelltes Präparat zeigte.

Zum Vergleich der F.-Regelmäßigkeiten zwischen cis-trans-Isomeren der aliphat. Reihe mit entsprechend substituierten o- u. p-Verbb. der Bzl.-Reihe stellte **F. Schürmann** noch folgende 2 Verbb. her: *ω,ω'-Tetramethyl-p-xylylenglykol*, $HO\cdot(CH_3)_2C\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. Aus 3 Moll. Methylmagnesiumbromid u. 1 Mol. p-Diacetylbenzol in äth. Lsg. F. 140°. Ausbeute 80% d. Th. — *ω,ω'-Tetramethyl-o-xylylenglykol.* Aus 8 Moll. CH_3MgBr u. 1 Mol. Phthalsäuredimethylester in Bzl. Farblos. F. 166°. — Zum Schluß bringt Vf. noch eine Zusammenstellung der FF. u. eine Tabelle mit den Bildungswärmen von Acetylenen, Äthylenen u. Äthanen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**. 2119—23. 10/10. 1928. Münster i. W., Univ.) Ammerlahn.

Erwin Ott, *Über die Additionsreaktionen der Äthylendoppelbindung unter Bildung von Äthanverbindungen mit zwei, durch den Additionsvorgang entstehenden, asymmetrischen Kohlenstoffatomen und den Einfluß der Reaktionsgeschwindigkeit auf den Reaktionsverlauf.* Vf. untersucht den Zusammenhang des Rk.-Verlaufes mit der Rk.-Geschwindigkeit bei der Anlagerung von H an die Äthylenbindung. Als Beobachtungsmaterial dienten die beiden Paare von *Dimethylfumar-* u. *-maleinsäure* in Form ihrer Na-Salze in wss. Lsg. u. die beiden stereoisomeren *Dimethylstilbene* (*2,3-Diphenyl-2-butene*) in verschiedenen Lösungsmm. Ein einheitlicher Verlauf der Anlagerung ist nur durch Anwendung genau durch die Rk.-Stufenregel definierter Rk.-Geschwindigkeiten zu erreichen. Ferner ergibt sich, daß das Verhältnis, in dem die meso- u. die

racem. Form der entstandenen Äthanverbb. zueinander stehen, durch Veränderung der Rk.-Geschwindigkeiten in weitgehender Weise bei der Red. der fumaroiden Äthylenverbb. variiert werden kann, sehr wenig aber nur bei der Red. der beiden bisher untersuchten maleinoiden Äthylene. Dies läßt sich so erklären: Da von den Paaren der cis- u. trans-Verbb. fast immer die cis-Formen die niedriger schmelzenden, leichter löslichen u. labileren, d. h. an freier Energie reicheren sind, werden die maleinoiden Formen reaktionsfähiger sein, die Addition daher mit größerer Rk.-Geschwindigkeit verlaufen als bei den fumaroiden; es gelingt daher bei den maleinoiden Verbb. nicht mehr, die Rk.-Geschwindigkeit in genügender Weise herunterzusetzen, ohne an die durch das Nicht-mehr-eintreten der Rk. scharf gezogene Grenze zu kommen.

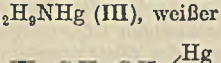
Die Verbrennungswärmen der akt. Dimethylbernsteinsäuren (bestimmt von **Verkade**) sind für die linksdrehende Form: 4599,4, für die meso-Form: 4607,7 cal./g; diese ist also die energiereichere, labilere; sie entsteht daher zu 86% bei der Red. der Dimethylmaleinsäure. Bei der Dimethylfumarsäure wurde die größte Rk.-Geschwindigkeit durch Red. des sauren Salzes mit höchst akt. Pd-Kohle erreicht; hierbei entsteht 61% der meso- u. 39% der racem. Form. Durch Anwendung von Ni-Tierkohle als Katalysator wurde die unterste Grenze der Verkleinerung der Rk.-Geschwindigkeit erreicht, wobei racem. Dimethylbernsteinsäure als alleiniges Rk.-Prod. entstand. — Die Verbrennungswärme des racem. Diphenylbutans ist 10 100 cal/g (Verkade), die der Mesoform, auf den fl. Zustand berechnet 10 098 (**W. A. Roth**). Die katalyt. Hydrierung des cis-Dimethylstilbens mit hoch akt. Pd-Kohle bei 20° führt nur zum *meso-Diphenylbutan*, das demnach energiereicher als das opt.-akt. fl. Isomere zu sein scheint; beim trans-Dimethylstilben führt die katalyt. Hydrierung mit Pd- u. Ni-Kohle bei 20° fast ausschließlich zum racem. Diphenylbutan. Die Red. mit Na u. A. bei 80—85° ergab bei schnellem u. vollständigem Verlauf ein Gemisch von gleichen Teilen racem. u. meso-Form. Vf. kommt zu folgendem Ergebnis: der Verlauf der Additionsvorgänge bei der Äthylenbindung ist abhängig von dem Energieunterschied der Additionsprodd., vom Energieunterschied der beiden angewandten cis- u. trans-Verbb. u. von der Rk.-Geschwindigkeit des Additionsvorgangs.

Darst. von *Dimethylmaleinsäure* nach Michael (Journ. prakt. Chem. [2] **46** [1892]. 298). Umlagerung in Dimethylfumarsäure gelingt am besten durch Erhitzen unter Druck auf 180° u. rasche Abkühlung. Zers.-Punkt 244—245° (unkorr.). — Darst. der *α,β-Dimethylstilbene* (mit **R. Schröter**) nach der Methode von Meerwein (Liebigs Ann. **405**. 174. Anm. 1) trans-Form: F. 107°; cis-Form: F. 66°. Monoklin-holoedr. Krystalle aus Methylalkohol. — Darst. von akt. *2,3-Diphenylbutan* (mit **Arno Behr**). Phenylmethylcarbinol wird mit Phthalsäureanhydrid in die entsprechende Phthalestersäure übergeführt, dessen Brucinsalz fraktioniert krystallisiert wird; die 4 Carbinolfraktionen werden durch Behandeln mit Thionylchlorid in die entsprechenden *Chloride* übergeführt: $[\alpha]_D^{19} = -50{,}27°, +29{,}6°, +6{,}81°, +10{,}67°$. Durch die Wurtz-Fittigsche Rk. lassen sich hieraus dann die 2,3-Diphenylbutane herstellen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**. 2124—42. 10/10. 1928. Münster i. W., Univ.) Ammerlahn.

Frank Bell, *Untersuchungen in der Diphenylreihe.* VIII. *Derivate des 2-Amino- und 4-Aminodiphenyls.* (VII. vgl. C. **1927**. II. 2394.) Vf. untersucht die *Nitrierung* von p-Toluolsulfaminoderivv. des Diphenyls. Die Toluolsulfogruppe bietet mehr Möglichkeiten, zu hochnitrierten Aminen zu gelangen, als die Acetylgruppe. — Nitroamine, deren NO_2 dem NH_2 benachbart ist, lassen sich manchmal schwer acetylieren. — Da der p-Toluolsulfonsäureester des 4-Oxydiphenyls im Gegensatz zu 4-Toluolsulfaminodiphenyl in 4'-Stellung nitriert wird, wurde der Unterschied zwischen $R \cdot SO_2 \cdot O \cdot R'$ u. $R \cdot SO_2 \cdot NH \cdot R'$ näher untersucht: $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot O' \cdot {}^4C_6H_4 \cdot (CH_3)^1$ wird zu $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot O \cdot {}^4C_6H_3(NO_2)^2(CH_3)^1$ (I), $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot {}^4C_6H_4(CH_3)^1$ zu $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot {}^4C_6H_2(NO_2)_2^{3,5}(CH_3)^1$ (II) nitriert. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot O$ — dirigiert nach p. — Ferner wird noch die *Mercurierung* einiger Diphenylderivv. untersucht. — Beim Vers., *2-Aminodiphenyl* durch Diazotieren u. Umsetzung mit Kupferpulver in *o-Diphenylen* $C_6H_4 : C_6H_4$ überzuführen, entstanden *2-Chlordiphenyl* (F. 33°) u. *2-Azodiphenyl*, orange Nadeln aus PAe., rote Prismen aus wenig Bzl., F. 144°. — *5-Nitro-2-acetaminodiphenyl*, $C_{14}H_{12}O_3N_2$. Aus 2-Acetaminodiphenyl mit HNO_3 (D. 1,5) u. Eg. unterhalb 30°. Orange Nadeln aus A., F. 133°. Bei höherer Temp. entstehen höher nitrierte Prodd., die in A. wl. sind. — *5-Nitro-2-aminodiphenyl*, $C_{12}H_{10}O_2N_2$. Aus der Acetylverb. mit alkoh. HCl. Gelbe Nadeln aus A., F. 125°. — *5-Nitro-2-p-toluolsulfaminodiphenyl*, $C_{19}H_{16}O_4N_2S$. Gelbe Nadeln aus Eg., F. 169°. — *2-p-Toluolsulfaminodiphenyl*. $C_{19}H_{17}O_2NS$. Rhomben aus Eg., F. 99°. Methylierung liefert *2-p-Toluol-*

sulfonmethylaminodiphenyl, $C_{20}H_{19}O_2NS$, Prismen aus A., F. 136°. 2-p-Toluolsulfaminodiphenyl liefert mit 10 Tln. W. u. 1 Tl. HNO_3 bei Wasserbadtemp. *5-Nitro-2-p-toluolsulfaminodiphenyl* (s. o.), mit HNO_3 in Eg. bei 70° *3,5-Dinitro-2-toluolsulfaminodiphenyl*, $C_{19}H_{15}O_6N_3S$ (Prismen aus Eg., F. 186°), das durch verd. H_2SO_4 zu *3,5-Dinitro-2-aminodiphenyl*, $C_{12}H_9O_4N_3$ hydrolysiert wird. Glänzende gelbe Tafeln aus A., F. 182°. Wird beim Kochen mit Acetanhydrid allein nicht verändert; in Ggw. von H_2SO_4 entstehen ölige Prodd. — *5-Nitro-2-p-toluolsulfonmethylaminodiphenyl*, $C_{20}H_{18}O_4N_2S$. Aus 2-p-Toluolsulfonmethylaminodiphenyl u. HNO_3 in Eg. Durch Methylierung von 5-Nitro-2-p-toluolsulfaminodiphenyl. Nadeln aus Eg., F. 152°. — *4'-Nitro-2-p-toluolsulfaminodiphenyl*, $C_{19}H_{16}O_4N_2S$ (schwach gelbe Nadeln aus Eg., F. 163°) liefert mit rauchender HNO_3 in w. Eg. *3,5,4'-Trinitro-2-p-toluolsulfaminodiphenyl*, $C_{19}H_{14}O_8N_4S$ (Prismen aus Eg., F. 190°), das durch k. konz. H_2SO_4 zu *3,5,4'-Trinitro-2-aminodiphenyl*, $C_{12}H_8O_6N_4$ hydrolysiert wird. Hellgelbes Pulver aus A., F. 229°. — *5,4'-Dinitro-2-acetaminodiphenyl*. Aus 5-Nitro-2-acetaminodiphenyl mit rauchender HNO_3, Eg. u. H_2SO_4. Prismat. Nadeln aus A.-Pyridin, F. 208°. Reagiert nicht mit p-Toluolsulfochlorid. — *3,5-Dinitro-4-p-toluolsulfaminodiphenyl*, $C_{19}H_{15}O_6N_3S$. Aus 4-p-Toluolsulfaminodiphenyl u. rauchende HNO_3 in Eg., Nadeln aus Eg., F. 189°. — Hydrolyse liefert *3,5-Dinitro-4-aminodiphenyl*, $C_{12}H_9O_4N_3$. Orangerote Nadeln aus Bzl., F. 177°. Wird durch sd. Acetanhydrid nicht verändert; in Ggw. von H_2SO_4 entsteht die *Acetylverb.* $C_{14}H_{11}O_5N_3$, blaßgelbe Nadeln aus A., F. 146°. — *3,5-Dinitro-4-p-toluolsulfonmethylaminodiphenyl*, $C_{20}H_{17}O_6N_3S$. Bldg. durch Methylierung. Nadeln aus Eg., F. 144°. Hydrolyse mit H_2SO_4 gibt *3,5-Dinitro-4-methylaminodiphenyl*, das mit Acetanhydrid in Ggw. von H_2SO_4 *3,5-Dinitro-4-acetmethylaminodiphenyl*, $C_{15}H_{13}O_5N_3$ liefert. Gelbe Nadeln aus A., F. 149°. — *3,4'-Dinitro-4-acetaminodiphenyl*. Aus 4-Acetaminodiphenyl u. eiskalter, rauchender HNO_3. Schwach gelbe Nadeln aus Pyridin. F. 240°. Mit alkoh. HCl entsteht *3,4'-Dinitro-4-aminodiphenyl* (orange Nadeln aus Pyridin; reagiert nicht mit p-Toluolsulfochlorid).

p-Nitrobenzolsulfonsäurederivate: *Chlorid.* Zu p-Chlornitrobenzol in sd. A. fügt man das durch Schmelzen von krystallisiertem Natriumsulfid u. S erhaltene Prod., reinigt durch Waschen mit A., W. u. A. u. Kochen mit Eg. u. oxydiert mit rauchender HNO_3 zur *p-Nitrobenzolsulfonsäure*, deren NH_4-Salz (große Krystalle) mit $ClSO_3H$ auf 100° erhitzt wird. Prismen aus Bzl.-PAe., F. 80°. — *Äthylester*, $C_8H_9O_5NS$, Tafeln, F. 91°. — *Menthylester*, $C_{16}H_{23}O_5NS$, Nadeln, F. 72°. — *Phenylester*, $C_{12}H_9O_5NS$, Nadeln, F. 114°. — *m-Nitrophenylester*, $C_{12}H_8O_7N_2S$, F. 133°. — *p-Nitrophenylester*, $C_{12}H_8O_7N_2S$. Aus dem Chlorid u. p-Nitrophenol in Pyridin oder aus dem Phenylester u. rauchender HNO_3. F. 156°. — *p-Tolylester*, *4-[p-Nitrobenzolsulfonoxy]-toluol*, $C_{13}H_{11}O_5NS$, F. 106°. — *3-Nitro-p-tolylester*, *3-Nitro-4-[p-nitrobenzolsulfonoxy]-toluol*, $C_{13}H_{10}O_7N_2S$. F. 136°. — *2-Nitro-p-tolylester*, *2-Nitro-4-[p-nitrobenzolsulfonoxy]-toluol*, $C_{13}H_{10}O_7N_2S$ (I). Aus dem Chlorid u. 2-Nitro-4-oxytoluol in Pyridin oder aus dem p-Tolylester u. rauchender HNO_3, F. 116°. — *p-Nitrobenzolsulfon-p-toluidid*, $C_{13}H_{12}O_4N_2S$. F. 179—180°. Gibt mit HNO_3 auf dem Wasserbad *3,5-Dinitro-4-[p-nitrobenzolsulfamino]-toluol*, $C_{13}H_{10}O_8N_4S$ (II), F. 185°, bei dessen Hydrolyse 3,5-Dinitro-4-aminotoluol (Acetylverb., F. 194°) entsteht. — *5-Acetoxymercuri-2-acetaminodiphenyl*, $C_{16}H_{15}O_3NHg$. Aus 2-Acetaminodiphenyl u. Mercuriacetat in A. + W. Nadeln aus Essigsäure, F. 200°. Gibt mit Brom *5-Brom-2-acetaminodiphenyl*, Nadeln aus wss. A., F. 128°. — *4-Aminodiphenyl* liefert bei der Mercurierung das *Anhydrid des 3-Hydroxymercuri-4-aminodiphenyls*, $C_{12}H_9NHg$ (III), weißer Nd., F. 167°, dessen Lsg. in w. Eg. *3-Acetoxymercuri-4-aminodiphenyl*, $C_{16}H_{15}O_3NHg$ (Nadeln, F. 205°) ausscheidet. Dieses wird bei häufigem Umkrystallisieren amorph u. Hg-reicher; es liefert mit überschüssigem Br in Eg. *3,4'-Dibrom-4-acetaminodiphenyl* (Nadeln aus Bzl., F. 196°, wl. in A.). — *3-Brom-4-p-toluolsulfonaminodiphenyl*, $C_{19}H_{16}O_2NBrS$. Aus 4-p-Toluolsulfaminodiphenyl u. Brom in Eg. oder aus 3-Brom-4-aminodiphenyl u. p-Toluolsulfochlorid in Pyridin. — *3-Brom-4-oxydiphenyl* gibt bei der Mercurierung die Acetoxymercuriverb., $C_{14}H_{11}O_3BrHg$. (Nadeln aus Eg., F. 235°), *4-Oxydiphenyl* gibt ein Gemisch von höher mercurierten Derivv., alle diese Prodd. liefern mit Br in Eg. *3,5,4'-Tribrom-4-oxydiphenyl*. — *3-Acetoxymercuri-4-acetaminotoluol*, $C_{11}H_{13}O_3NHg$. Aus Acet-p-toluidid u. Mercuriacetat in Essigsäure, leichter aus 3-Acetoxymercuri-4-aminotoluol u. Acetanhydrid, Nadeln aus Eg., F. 178°. Einw. von Br in Eg. liefert mit Dibromacettoluidid verunreinigtes 3-Brom-4-acetaminotoluol. — *3-Acetoxymercuri-4-aminotoluol.* Aus p-Toluidin in quantitativer Ausbeute, F. 189° (Zers.). (Journ.

III 

chem. Soc. London **1928**. 2770—79. Okt. London, E. C. 1. Wellcome Research Lab.) Ostertag.

H. Staudinger und **H. Freudenberger**, *Über die Autoxydation organischer Verbindungen.* VI. *Über die Autoxydation des Thiobenzophenons.* (V. vgl. C. **1925**. II. 557.) Im Anschluß an eine frühere Arbeit (C. **1928**. II. 758) stellen Vff. fest, daß sich bei der Autoxydation nur $^1/_8$ Mol. SO_2 bildet u. daß das Thiobenzophenon um ca. 3% zunimmt. Daher muß Thiobenzophenon mit O primär unter Bldg. von *Benzophenon* u. S reagieren; dieser S in statu nascendi gibt zum Teil Anlaß zur *Trisulfid*-bldg., z. T. polymerisiert er sich zu amorphem S u. nur zu sehr geringem Teil wird er autoxydiert. Auffallend ist der Unterschied in der Rk.-Fähigkeit des S im Entstehungszustande u. des gewöhnlichen rhomb. Schwefels S_8; denn das Trisulfid entsteht aus Thiobenzophenon u. S_8 in der CS_2-Lsg. nicht. — *Trisulfid.* Prismen (aus Bzl. durch PAe.). F. 124° (Zers.). Bei 120° tritt Blaufärbung der Krystalle ein; ebenso zersetzt kochende Bzl.-Lsg. Ll. in Bzl., CS_2, Chlf., wl. in PAe., A. u. Ä. Bei der Dest. im Hochvakuum entsteht Thiobenzophenon u. amorpher S. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**. 1836—39. 19/9. 1928.) Ammerlahn.

A. Schönberg, **O. Schütz** und **S. Nickel**, *Bemerkungen über die Einwirkung der Luft auf Thiobenzophenon.* 10. Mitt. *über organische Schwefelverbindungen.* (9. vgl. C. **1928**. II. 551.) In der 9. Mitt. haben Vff. erwähnt, daß *Thiobenzophenon* an der Luft in ein krystallisierendes Prod. unbekannter Natur übergeht. Über dasselbe haben inzwischen auch Staudinger u. Freudenberger (vgl. vorst. Ref.) berichtet. Die Verb. hat die Zus. $C_{26}H_{20}S_3$ u. zerfällt beim Schmelzen, allmählich auch in Lsgg. in Thiobenzophenon u. S. Danach besitzt sie Konst. I oder II; Vff. halten I für wahrscheinlicher. I ist ein Deriv. des noch unbekannten *Benzhydrylthioäthers*, $(C_6H_5)_2CH \cdot S \cdot CH(C_6H_5)_2$, welchen Vff. synthetisiert haben. Auch dieser zerfällt bei hoher Temp. (275°) unter Bldg. von Thiobenzophenon.

I $(C_6H_5)_2C \cdot S \cdot S \cdot C(C_6H_5)_2$ II $(C_6H_5)_2C(S \cdot S \cdot S)C(C_6H_5)_2$

Versuche. *3,3,5,5-* oder *4,4,5,5-Tetraphenyldimethylentrisulfid-(1,2,4)* oder *-(1,2,3)*, auch als *Tetraphenyltrithiol* zu bezeichnen, $C_{26}H_{20}S_3$ (I oder II). Thiobenzophenon unter häufigem Umrühren 4 Wochen an der Luft stehen lassen, pulverisiertes Prod. schnell mit Bzn. (Kp. 80—90°) zum Sieden erhitzen, filtrieren, ausgefallene Substanz mehrmals aus Bzl. + PAe. umlösen. Farblose Krystalle, F. ca. 124° (tiefblau), ll. in Bzl., Chlf., CS_2, Äthylenbromid, wl. in PAe. Die Lsgg. färben sich bald blau. H_2SO_4-Lsg. gelb, später rotbraun. — (Mit **J. Peter**.) *Benzhydrylthioäther*, $C_{26}H_{22}S$. Benzhydrylmercaptan (Staudinger u. Siegwart, Ber. Dtsch. chem. Ges. **49** [1916]. 1920) u. Diphenylbrommethan in Bzl. im CO_2-Strom ca. 9 Stdn. kochen, Bzl. entfernen, in Ä. aufnehmen. Erstarrt in Kältemischung. Prismen aus PAe., F. 66,5°, ll. in A., Aceton. H_2SO_4-Lsg. grünstichig gelb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**. 2175—77. 10/10. 1928. Charlottenburg, Techn. Hochsch.) Lindenbaum.

Richard Kuhn und **Ernst Levy**, *Über den sogenannten Fluorenoxalester.* Da der bisher nach I formulierte *Fluorenoxalester* dieselbe gelbe Farbe aufweist wie β-Diphenylenacrylsäure (II), so war zu vermuten, daß er die Enolstruktur III besitze. Die Unters. hat dies bestätigt u. gezeigt, daß hier ein im krystallisierten Zustand völlig enolisierter α-Ketonsäureester vorliegt. Die Ansicht, daß Enolformen nur bestehen können, wenn in β zur C(OH)-Gruppe ein CO oder NO_2 steht, ist nicht länger haltbar. Hier übernimmt der Diphenylenrest die Rolle des β-ständigen CO. — Die gelbe Eg.-Lsg. von III hellt sich beim Stehen wegen Einstellung des Gleichgewichts zwischen III u. I merklich auf. Andererseits vertieft sich die Farbe der alkoh. Gleichgewichtslsg. auf Zusatz von Alkali wegen völliger Enolisierung. III ist stark sauer, löst sich schon in w. Bicarbonat u. läßt sich mit Lauge u. Naphtholphthalein als einbas. Säure titrieren. Durch starke h. Lauge erfolgt Spaltung in *Fluoren* u. Oxalsäure. Ähnlich wirkt Hypojodit unter Bldg. von *9-Jodfluoren*: $III + J_2 + \bar{O}H = C_{12}H_8{>}CHJ + \bar{J} + CO_2H \cdot CO_2R$. — Durch Ozon in CCl_4 wird III zu *Fluorenon* u. $CO_2H \cdot CO_2R$ abgebaut. — Durch Hydrierung in A. + PtO_2 wird III in *α-Oxy-β-diphenylenpropionsäureester* u. dieser durch h. alkoh. KOH in II (F. 224°) übergeführt (vgl. Wislicenus u. Weitemeyer, C. **1921**. III. 224). — Mit $C_6H_5 \cdot N : N \cdot OH$ liefert III, wie schon bekannt, Fluorenonphenylhydrazon. Da dieses auch als Azoverb. aufgefaßt werden könnte, haben Vff. die Rk. mit (p) $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot OH$ ausgeführt. Das mit *Fluorenon-p-nitrohydrazon* ident. Rk.-Prod. gibt mit alkoh. Lauge tiefblaue

Färbung, welche offenbar dem aci-Nitrosalz IV zukommt. Die Hydrazonformulierung ist daher der Azoformulierung vorzuziehen. — An Enolderivv. wurden der *Methyläther* u. der *p-Nitrobenzoesäureester*, an Ketonderivv. das *Oxim* u. das *Bromketon* V dargestellt. — Die Bromtitrierung von III in Eg. gibt schwankende Werte, wenn man nicht nach Zusatz von β-Naphthol u. KJ 1—2 Stdn. stehen läßt, da V auffallend langsam mit HJ reagiert. Übergießt man III mit der Br-Eg.-Lsg., so findet man 100% Enol. Lsgg. von III in Eg., welche 20 Stdn. gestanden haben, enthalten nur noch 58,8% Enol (Gleichgewicht). Der Enolgeh. läßt sich auch mit Diazomethan in Cumol durch Best. des entwickelten N feststellen.

I $C_{12}H_8>CH\cdot CO\cdot CO_2R$ II $C_{12}H_8>C:CH\cdot CO_2H$ III $C_{12}H_8>C:C(OH)\cdot CO_2R$
IV $C_{13}H_8>C:N\cdot N:C_6H_4:N(:O)\cdot ONa$ V $C_{12}H_8>CBr\cdot CO\cdot CO_2R$

Versuche. *α-Oxy-β-diphenylenacrylsäuremethylester*, $C_{16}H_{12}O_3$ (III). Lsg. von Oxalsäuremethylester in absol. CH_3OH mit $KOCH_3$-Lsg. u. äth. Fluorenlsg. versetzen, 1 Stde. kochen, W. zugeben, äth. Schicht mit verd. Lauge ausziehen, wss. Lsgg. mit HCl fällen. Gelbe Nadeln aus Eg. oder Bzl., F. 117,5°. — *9-Jodfluoren*, F. 100° (Zers.) (vgl. Wanscheidt, C. **1926**. II. 2428). — *Fluorenon-p-nitrophenylhydrazon*, $C_{19}H_{13}O_2N_3$. Mit dem festen Diazoniumhydrat in A. bei 0°. Gelbe Nadeln aus Acetanhydrid, F. 269°. — *Methyläther von* III, $C_{17}H_{14}O_3$. Mit Diazomethan in Ä. Farblose Krystalle aus PAe., F. 60°, unl. in Alkalien. Lsgg. u. Schmelze gelb. — *p-Nitrobenzoesäureester von* III, $C_{23}H_{15}O_6N$. Lsg. von III in 2-n. NaOH mit äth. Lsg. von p-Nitrobenzoylchlorid schütteln. Gelbe Nädelchen aus Bzl. u. Eg., F. 255°. — *β-Brom-β-diphenylenbrenztraubensäuremethylester*, $C_{16}H_{11}O_3Br$ (V). Aus III mit Br in Eg. bei Raumtemp., im Vakuum abdest. Farblose monokline Tafeln, F. 94,5°, unl. in Alkalien. Lsgg. fast farblos. Mit alkoh. $AgNO_3$ langsame Bldg. von AgBr. — *α-Oximino-β-diphenylenpropionsäuremethylester*, $C_{16}H_{13}O_3N$. Aus III mit NH_2OH, HCl u. Na-Acetat (W.-Bad). Bipyramiden aus A., F. 190°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**. 2240—48. 7/11. 1928. Zürich, Techn. Hochsch.) Lindenbaum.

J. Salkind und **A. Kruglow**, *Einwirkung von Jodwasserstoff auf Tetraphenylbutindiol*. Im Anschluß an die früheren Arbeiten von Salkind u. Mitarbeitern (C. **1926**. II. 2287. **1927**. I. 2058. 2059. II. 1688) über das Verh. der γ-Acetylenglykole gegen HBr u. HJ wurde die Einw. von HJ auf *1,1,4,4-Tetraphenylbutindiol-(1,4)* (I)

I $(C_6H_5)_2C(OH)\cdot C:C\cdot C(OH)(C_6H_5)_2$
II $(C_6H_5)_2C\cdot CJ:CH\cdot C(C_6H_5)_2$ (O-Brücke)
III $(C_6H_5)_2C:C:C:C(C_6H_5)_2$
IV $C_6H_4<\begin{matrix}C:C(C_6H_5)_2\\ CH\\ C\cdot C_6H_5\end{matrix}>$
V $(C_6H_5)_2C:CH\cdot CH:C(C_6H_5)_2$

untersucht. I reagiert insofern wesentlich anders, als an Stelle eines Dijodids mehrere KW-stoffe auftreten. Mit verd. wss. HJ entsteht als Hauptprod. II u. daneben ein gelber KW-stoff $C_{28}H_{20}$, welcher bei Verwendung von gesätt. HJ bei 0° zum Hauptprod. wird. Bei etwas höherer Temp. bildet sich außerdem ein orangefarbiger KW-stoff gleicher Zus., welcher unter noch stärkeren Bedingungen fast ausschließlich erhalten wird. Daneben entsteht oft sehr wenig des bekannten KW-stoffs V. Die beiden KW-stoffe $C_{28}H_{20}$ konnten mit den von Brand (C. **1921**. III. 1195. 1197. **1924**. II. 37) auf anderem Wege dargestellten KW-stoffen III (gelb) u. IV (orangefarbig) identifiziert werden. Der gelbe wird durch $KMnO_4$ in Aceton zu Benzophenon u. CO_2 nebst Spuren Benzoesäure oxydiert, durch Na in sd. Amylalkohol zu 1,1,4,4-Tetraphenylbutan (F. 121°) reduziert u. verhält sich im Gegensatz zur analogen Tetramethylverb. (C. **1927**. I. 2059) chem. sehr träge. Der andere KW-stoff liefert bei der Oxydation Benzophenon u. o-Benzoylbenzoesäure (F. wasserfrei 127°) u. nimmt bei der katalyt. Hydrierung 2 H_2 auf. — Die Einw. von HJ auf I verläuft also nach folgendem Schema:

$$I + HJ \longrightarrow H_2O + II \xrightarrow{+HJ} H_2O + J_2 + III \begin{cases} \xrightarrow{\text{Isomerisierung}} IV \\ \xrightarrow{+2HJ} J_2 + V. \end{cases}$$

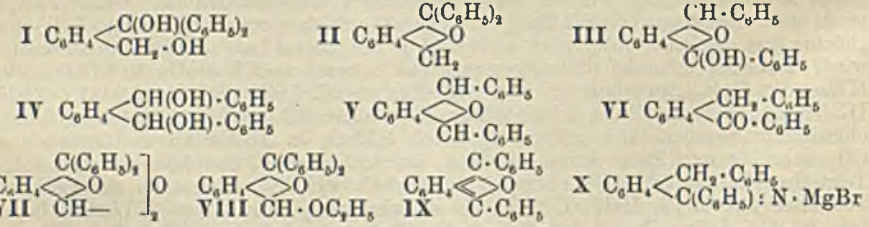
III könnte sich auch wie folgt bilden:

$$I + 2HJ \longrightarrow 2H_2O + (C_6H_5)_2C:CJ\cdot CJ:C(C_6H_5)_2 \longrightarrow J_2 + III.$$

Versuche. *2,2,5,5-Tetraphenyl-3-jod-2,5-dihydrofuran*, $C_{28}H_{21}OJ$ (II). I mit 10—12%ig. wss. HJ ca. 2½ Stdn. auf sd. W.-Bad erhitzen, mit W. verd. Prismen aus Lg., F. 139—140°. Die Bzl.-Lsg. färbt sich infolge J-Abscheidung bald rot. Reagiert nicht mit CH_3MgJ. Wird durch $KMnO_4$ in Aceton zu Benzophenon, CO_2 u. Benzilsäure (F. 149°) oxydiert. — *1,1,4,4-Tetraphenylbutatrien-(1,2,3)*, $C_{28}H_{20}$ (III).

Aus I oder II mit gesätt. HJ-Eg. bei 0° (2—3 Stdn.), in W. gießen. Hellgelbe Nadeln aus Bzl.-Toluol, dann Essigester, F. 235°. Entfärbt weder Br noch $KMnO_4$ u. oxydiert sich auch beim Erwärmen sehr langsam. — *1,10,10-Triphenylbenzofulven*, $C_{28}H_{20}$ (IV). Aus I, II u. III durch Erwärmen mit gesätt. Lsg. von HJ in W. oder Eg., am besten aus I mit nicht ganz gesätt. wss. HJ + etwas J (sd. W.-Bad, 1—2 Stdn.), in W. gießen. Orangefarbige Krystalle aus Essigester, dann Bzl.-A., F. 205—206°. — *1-Phenyl-3-[diphenylmethyl]-dihydroinden*, $C_{28}H_{24}$. Durch Hydrierung von IV in Ä. + Pt-Mohr. Krystallchen aus wenig A., F. 135°, große Krystalle aus viel A., F. 107°, nach Erstarren ebenfalls F. 135° (Dimorphie?), ident. mit dem von Schlenk u. Bergmann (C. **1928**. II. 888) beschriebenen KW-stoff. — *1,1,4,4-Tetraphenylbutadien-(1,3)* (V) entsteht in größerer Menge durch Erhitzen von III mit gesätt. wss. HJ u. etwas rotem P. Nadeln aus Bzl., dann A. u. Aceton, F. 192—193°, nach Erstarren F. 201—202° (vgl. Arbusow, C. **1923**. III. 1015). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**. 2306—12. 7/11. 1928. Loningrad, Medizin. Inst.) Lindenbaum.

Felix Seidel, *Über α,α- und α,α'-disubstituierte α,α'-Dihydro-β,β'-benzofurane*. Guyot u. Catel (Bull. Soc. chim. France [3] **35** [1906]. 567. 1124) haben aus Phthalid u. C_6H_5MgBr I u. aus diesem II, aus α-Phenylphthalid u. C_6H_5MgBr über III u. IV die mit II isomere symm. Verb. V dargestellt. Da jedoch II u. V in ihren Eigg. nahezu übereinstimmen, so war ihre Identität nicht ausgeschlossen. Ferner war es denkbar, daß beide Formeln unrichtig u. durch VI zu ersetzen waren. Diese Zweifel wurden noch verstärkt durch einen Vergleich mit den entsprechenden Triphenylderivv. (näheres vgl. Original). — Formel II sahen obige Autoren wegen Bldg. aus I mittels HCl als bewiesen an. Konz. H_2SO_4 führt I u. II in 9-Phenylanthracen über, welches aber auch aus IV u. V entstehen kann. Vf. fand, daß II gegen Red.-Mittel äußerst beständig ist u. sich nicht mit Hydrazinen oder p-Nitroanilin kondensiert. Dagegen liefert es charakterist. Oxydationsprodd.: Durch $K_2Cr_2O_7$ oder $KMnO_4$ in sd. Eg. wird es zu *α,α-Diphenylphthalid*, durch verd. HNO_3 zu VII oxydiert, welches sich durch $K_2Cr_2O_7$ oder $KMnO_4$ in sd. Eg. ebenfalls in Diphenylphthalid überführen läßt. VII ist sehr beständig u. wird erst durch alkoh. HCl unter Druck gespalten, wobei erneute Verätherung unter Bldg. von VIII eintritt. Die freie Oxyverb. wurde nicht erhalten. — Formel V hielten obige Autoren einmal durch die Synthese u. ferner dadurch für erwiesen, daß V auch durch gelinde Red. von IX entsteht. Vf. hat festgestellt, daß V (ebenso wie IX) durch sd. verd. HNO_3 oder $K_2Cr_2O_7$ in sd. Eg. zu *o-Dibenzoylbenzol* oxydiert wird. Mit Hydrazinen reagiert V nicht. — Die Darst. des bisher unbekannten VI gelang nach vielen Mißerfolgen aus o-Cyandiphenylmethan u. C_6H_5MgBr über das Zwischenprod. X. VI liefert ein Phenylhydrazon u. wird durch sd. verd. HNO_3 zu o-Dibenzoylbenzol oxydiert. — Die Unterss. haben somit ergeben, daß II, V u. VI verschiedene Verbb. sind, die sich nicht ineinander umwandeln lassen.



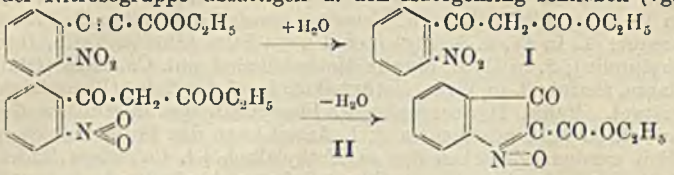
Versuche. *o-Methylolltriphenylcarbinol* (I). In eisgekühlte C_6H_5MgBr-Lsg. (3,5 Moll.) in Bzl. gel. Phthalid (1 Mol.) tropfen, 15 Min. kochen, durch NH_4Cl zers. Aus Bzl., F. 159°. — *α,α-Diphenyl-β,β'-benzo-α,α'-dihydrofuran* (II). Durch 2-std. Kochen von I mit konz. HCl in Eg. Aus CH_3OH, F. 95°. — *Äther des α,α-Diphenyl-β,β'-benzo-α,α'-dihydro-α'-oxyfurans*, $C_{40}H_{30}O_3$ (VII). Durch 1-std. Kochen von II mit ca. 40%ig. HNO_3. Aus Bzl., F. 259—260°. — *α,α-Diphenyl-β,β'-benzo-α,α'-dihydro-α'-äthoxyfuran*, $C_{22}H_{20}O_2$ (VIII). Aus VII mit konz. HCl u. A. (Rohr, 135°, 3 Stdn.), in Ä. aufnehmen. Aus A., F. 97°. — *α,α'-Diphenyl-β,β'-benzo-α,α'-dihydrofuran*, $C_{20}H_{16}O$ (V). Analog I mit α-Phenylphthalid. Ä.-Bzl.-Lsg., welche III enthält, mit Na-Amalgam versetzen, Ä. abdest., CH_3OH zugeben u. unter Rühren längere Zeit kochen, einengen, mit W. fällen. Aus Eg., dann CH_3OH, F. 93—95°. — *o-Benzoyldiphenylmethan*, $C_{20}H_{16}O$ (VI). In äth. C_6H_5MgBr-Lsg. äth. Lsg. von o-Cyandiphenylmethan tropfen, 20 Min. kochen, wobei X in Nädelchen ausfällt, konz. HCl zusetzen,

erwärmen. Kp.$_{15-17}$ 220—225°, allmählich zu Nädelchen von F. 47—50° erstarrend. — *Phenylhydrazon*, $C_{26}H_{22}N_2$, Nädelchen aus A., F. 139°. — Die folgenden Verbb. wurden im Verlaufe der vergeblichen Verss. zur Synthese von VI dargestellt. — *o-Aminodiphenylmethanhydrochlorid*, $C_{13}H_{14}NCl$. Durch 1-std. Kochen von o-Aminobenzylchlorid, Bzl. u. $AlCl_3$, gewaschene u. getrocknete Bzl.-Lsg. mit HCl sättigen. Nädelchen aus absol. A. + absol. Ä., F. 180°. — *o-Joddiphenylmethan*, $C_{13}H_{11}J$. Aus vorigem durch Diazork. bei Raumtemp., schließlich kurz erwärmen, ausäthern. Kp.$_{14-17}$ 175 bis 180°, farb- u. geruchlos. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**. 2267—76. 7/11. 1928. Tübingen, Univ.) Lindenbaum.

Bernard William Town, *Die Isolierung von reinem l-Prolin*. Die Hydrolysenprodd. von Weizengliadin (Glutenin, Gelatine) wurden durch ihre Cu-Salze in 3 Fraktionen getrennt: 1. In W. u. Methylalkohol l. Cu-Salze (*Prolin*, Valin, Hydroxyvalin, Phenylalanylprolin); 2. in W. l., aber in Methylalkohol unl. Cu-Salze (Glutaminsäure, Glycin, Alanin, Serin); 3. in W. u. Methylalkohol unl. Cu-Salze (Phenylalanin, Leucin, Asparaginsäure). Valin, Hydroxyvalin u. Phenylalanylprolin sind im Gegensatz zu Prolin in absol. A. unl.; aus dem in A. l. Anteil kann das Prolin fast quantitativ als Pikrat gefällt werden. Zwischen den in Methylalkohol l. Cu-Salzen findet sich auch a) ein in A. l. Prod., das jedoch kein Pikrat liefert u. b) ein Prod., dessen Pikrat in Ä. l. ist. Das reine Prolin ist weiß, nicht zerfließlich, krystallisiert aus konz. wss. Lsgg. leicht in Form langer Nadeln; wl. in k. absol. A., ll. in h. A.; kann auch aus Isopropylalkohol umkrystallisiert werden. F. (Zers.) 215°. Gibt im van Slyke-App. absolut keinen Aminostickstoff.) $[\alpha]_D^{18} = -86{,}6°$ (0,6206 g in 50 ccm W.). — *Pikrat*: Zusatz der erforderlichen Menge Pikrinsäure zu der h. wss. Prolinlsg. u. Abkühlen. Prakt. unl. in k. W., F. 148°. Nur einmal wurde ein Pikrat mit dem in der Literatur angegebenen F. (152—154°) erhalten. Das bei 148° schm. Pikrat krystallisiert in langen, goldgelben Nadeln, das bei 154° schm. in kurzen, braunen Nadeln, ein Gemisch beider schm. bei 153—154°. Beide geben bei der Zers. ein Prolin mit derselben opt. Drehung. — *Phenylhydantoin*: Prolin wird mit Phenylisocyanat in molekularen Verhältnissen geschüttelt, während mit NaOH alkal. gehalten wird, mit HCl angesäuert u. die stark saure Lsg. 5 Min. gekocht. Das beim Erkalten auskrystallisierende Phenylhydantoin schm. bei 143—144°. Erwärmt man l-Prolin u. Phenylisocyanat wenige Minuten zusammen u. krystallisiert das Prod. aus A., so entsteht reines dl-Prolinphenylhydantoin in guter Ausbeute; F. 118°. (Biochemical Journ. **22**. 1083—86. 1928. London, Imperial Coll. of Science and Technology.) Krüger.

L. Alessandri, *Über die Reaktion von Nitrosoderivaten mit ungesättigten Verbindungen*. VI. Mitt. *Katalytische Wirkung von Nitrosoderivaten auf o-nitrosubstituierte Acetylene*; *Verhalten des p-Nitroanisols*. (V. vgl. C. **1927**. II. 687.) Die Rk. zwischen *Nitrosobenzol* u. *o-Nitrophenylacetylen* verläuft ganz anders, als die früher (C. **1926**. II. 1943) untersuchten Fälle diarylsubstituierter Acetylene ohne Nitrogruppen. Es findet nicht wie dort Anlagerung des Nitrosobenzols an die dreifache Bindung statt, sondern es entstehen *Indol-* u. *Isatogenderiv.* Vf. versucht, den Rk.-Mechanismus zu erklären. Das unsubstituierte H des o-Nitrophenylacetylens ist nicht der Grund des verschiedenen Verlaufs der Rkk., denn *o-Nitrophenylpropiolsäure* gibt mit Nitrosobenzol dieselben Rk.-Prodd. wie o-Nitrophenylacetylen. Da jedoch diese Säure leicht CO_2 abspaltet u. dabei in o-Nitrophenylacetylen übergeht, so wurden die Verss. mit den *Estern* der Säure wiederholt. Auch hier findet keine Addition des Nitrosobenzols statt, sondern die *o-Nitrophenylpropiolsäureester* isomerisieren sich zu *Isatogensäureestern*, u. das Nitrosobenzol bleibt ganz unverändert. Dieselbe Isomerisation ist schon mit anderen Mitteln z. B. konz. H_2SO_4 (vgl. v. Baeyer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **14** [1881]. 1741. **15**. [1882]. 780) u. Pyridin (vgl. Pfeiffer, Liebigs Ann. **411** [1916]. 72. 151) erreicht worden. Bei Anwendung von Nitrosobenzol werden aber nicht nur, wie Vf. findet, bessere Ausbeuten erzielt, sondern es entsteht noch ein farbloses Nebenprod. mit höherem F. 121°. Die Ausbeute an diesem Prod. blieb jedoch trotz verschiedener Verss., die Konz.- u. Temp.-Bedingungen für seine Bldg. günstiger zu gestalten, spärlich. — Der *Methylester der o-Nitrophenylpropiolsäure* gibt analoge Resultate, es entsteht der schon bekannte orange *Isatogensäuremethylester* (F. 202—203°) u. eine geringe Menge eines farblosen noch nicht beschriebenen Prod. (F. 139°). — Auch bei Verwendung von *p-Nitrosoanisol* u. *p-Nitrosodimethylanilin* statt Nitrosobenzol wurden dieselben Resultate erhalten. — Zur Erklärung des Rk.-Mechanismus ließe sich die Pfeiffersche Deutung (l. c.) heranziehen: So wie Phenylpropiolsäure durch konz. H_2SO_4 in Benzoylessigsäure überführt wird, kann auch o-Nitrophenylpropiolsäure-

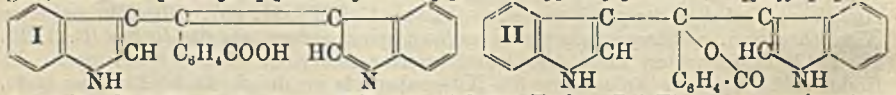
äthylester ein Mol. H_2O anlagern. Das entstandene Prod. kann dann auf andere Weise wieder ein H_2O abspalten, was zum Ringschluß u. zum Isatogensäureäthylester führt (vgl. I u. II). — Andererseits muß man die große Leichtigkeit in Betracht ziehen, mit der eine zur Seitenkette in o-Stellung befindliche NO_2-Gruppe unter dem Einfluß eines Katalysators, besonders des Lichtes, in die NO-Gruppe übergeht u. mit dem freiwerdenden O die Seitenkette oxydiert. Ebenso kann beim o-Nitrophenylpropiolsäureester unter dem katalyt. Einfluß des Nitrosobenzols ein O der Nitrogruppe an das am Benzolkern sitzende C-Atom der Nitrophenylpropiolsäure wandern, wodurch 2 Valenzen des anderen Acetylen-C-Atoms frei werden, die sich mit den beiden latenten Valenzen der Nitrosogruppe absättigen u. den Isatogenring schließen (vgl. III). —



III

Vf. hat beobachtet, daß Isatogensäureäthylester, in äth. Lsg. in diffusem Licht u. bei gewöhnlicher Temp. sich selbst überlassen, sich langsam in ein neues farbloses Prod. umwandelt, das aber verschieden ist von dem durch Nitrosobenzol erhaltenen. (Gazz. chim. Ital. **58**. 551—60. Sept. 1928. Perugia, Univ.) Fiedler.

Bernardo Oddo, *Synthesen mittels Magnesylpyrrol.* Serie 2a. XII. Mitt. *Indolphthalein.* (XI. vgl. C. **1928**. I. 1415.) Wenn Phthalylchlorid in wasserfreiem Ä. mit einer äth. Lsg. von Indolyl-MgBr zusammengebracht wird, bildet sich ein kirschroter Nd., der auf dem Wasserbade erwärmt, abgekühlt u. durch Eis zers. drei Rk.-Prodd. ergibt. 1. schwach sauer, l. in W., 2. braun, l. in Ä., 3. unl. in W. u. Ä. Aus dem in Ä. l. Teil wird nach wiederholtem Reinigen u. Lösen in NaOH ein gelbbraunes Prod. erhalten, das beim Ansäuern mit verd. H_2SO_4 eine grellrosa Verb. ergibt, die das [*Indolyl-3*]-[*indolenyliden-3*]-[*2'-carboxyphenyl*]-*methan*, $C_{24}H_{16}O_2N_2$ (I),

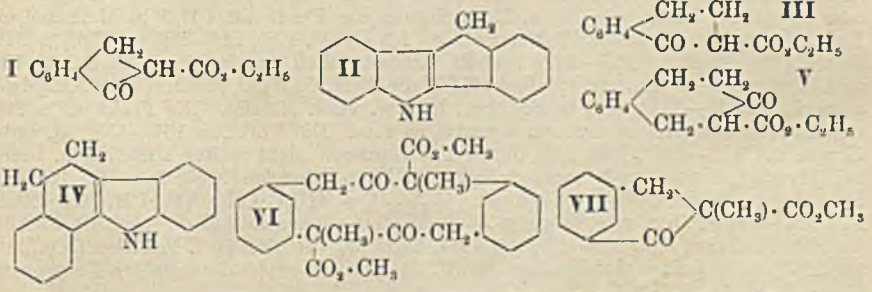


darstellt. F. 145°, ll. in konz. HCl mit violetter Farbe. Bei Einw. von gasförmiger HCl entsteht das *Hydrochlorid*, $C_{24}H_{16}O_2N_2$,HCl. Die Lsg. entfärbt sich durch Red.-Mittel unter Bldg. der *Leukoverb.*, aus welcher durch gelinde Oxydationsmittel wie $FeCl_3$ das Prod. mit der ursprünglichen Färbung wiederhergestellt wird. — Die wss.-alkoh. Lsg. kuppelt mit Benzoldiazoniumchlorid zu einer ziegelroten Verb. — Das *NH_4-Salz* der Säure ist leicht zersetzlich. — Der in W. u. Ä. unl. Anteil war ein Gemisch von I (F. 145°) mit einer Verb. vom F. 286,5°, die aus nadelförmigen gelbbraunen Krystallen bestand u. sich als das Isomere von I, als *lactoides Indolphthalein*, $C_{24}H_{16}O_2N_2$ (II), erwies. Beim Lösen in verd. Alkalien geht es in die freie Säure über. Die dem Methylketolgelb (vgl. Oddo, C. **1926**. II. 2598) analoge Umwandlung gelang beim Indolphthalein nicht. (Gazz. chim. Ital. **58**. 569—73. Sept. 1928. Pavia, Univ.) Fied.

T. Aristow, *Über den Schmelzpunkt des Carbazols.* Sorgfältig gereinigtes *Carbazol* („Kahlbaum rein"), umkrystallisiert aus A., Eg., Bzl., Toluol, Xylol nacheinander, zeigte den F. 246° (korr.) statt des gewöhnlich angegebenen F. 238°. Das Pikrat schmilzt bei 185,5°. Die allgemein empfohlene Reinigung des Carbazols mittels H_2SO_4 ist zu verwerfen, da sie den F. herunterdrückt, wohl infolge beginnender Sulfurierung. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal Chimitscheskoi Promyschlennosti] **5**. 721. Aug. 1928.) Röll.

Alan Francis Titley, *Bedingungen für die Bildung von Ringen, die mit den o-, m- und p-Stellungen des Benzolkerns verknüpft sind.* III. (II. vgl. C. **1926**. I. 3147.) Die Dieckmannsche Esterkondensation führt analog wie beim o-Phenylendiessig-

ester auch beim o-Carboxyphenylpropionsäureäthylester zur Bldg. eines Fünfrings u. liefert 1-Hydrindon-2-carbonsäureester (I), dessen Phenylhydrazon mit konz. HCl in 2,3-Indeno-(1,2)-indol (II) übergeht. Der Ester wird durch Behandlung der Na-Verb. mit CH_3J leicht methyliert; die Methylierung setzt die Rk.-Fähigkeit der Ketongruppe herab. Bei der Hydrolyse des methylierten Esters entsteht neben Methylhydrindon auch (infolge Ringöffnung) β-o-Carboxyphenylisobuttersäure. — γ-o-Carbäthoxyphenylbuttersäureester, $C_2H_5O_2C \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ geht mit Na in Toluol bei 100° zu 70% in 1-Oxo-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-2-carbonsäureester (III) über; der Ringschluß verläuft nicht so leicht wie die zur Bldg. von Fünfringen führenden Rkk. III geht bei der Hydrolyse in α-Tetralon über; es gibt kein krystallisiertes Phenylhydrazon, geht aber mit Phenylhydrazin u. HCl in 1,2-Indolo-(2,3)-3,4-dihydronaphthalin (IV) über u. wird als Na-Verb. durch CH_3J methyliert; das Methylierungsprod. wird durch Säuren zu 1-Oxo-2-methyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin, durch Alkalien zu einem Gemisch dieses Ketons mit γ-o-Carboxyphenyl-α-methylbuttersäure hydrolysiert. — Die Bldg. von o-kondensierten Siebenringen verläuft wiederum erheblich schwieriger. o-Phenylendipropionsäureester, $C_6H_4(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$, wird durch fein verteiltes Na in Toluol sehr langsam angegriffen u. fast völlig verseift; ca. 2—3% gehen in V über; doch ist nach anderen Verss. wahrscheinlich, daß der Ringschluß beim o-Carboxyphenylvaleriansäureester leichter verlaufen dürfte. — Verss. über die Dieckmannsche Kondensation bei o- u. m-substituierten Verbb., $RCO_2C \cdot [CH_2]_x \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_y \cdot CO_2R$ (R = CH_3 oder C_2H_5), worin x u. $y = 0$, 1 u. 2, führten zu keinem schlüssigen Resultat. Die Verbb. x u. $y = 2$ der m- u. p-Reihe wurden durch Na nur langsam unter Bldg. der Natriumsalze der Säuren angegriffen; Ringschluß- oder Kondensationsrkk. wurden nicht beobachtet. Die Ester $x = 0$, $y = 2$, u. $x = 1$, $y = 1$, der m-Reihe u. $x = 1$, $y = 1$ der p-Reihe lieferten Gemische aus den Natriumsalzen der Säuren u. unbeständigen Kondensationsprodd. von wechselnder Kompliziertheit, die nicht durch Dest. gereinigt werden konnten. Durch Anwendung der Methylester u. Methylierung der Na-Verbb. mit CH_3J wurden unter stark vermindertem Druck destillierbare Verbb. erhalten. Neben hochmolekularen Prodd. wurden bimolekulare Verbb., z. B. VI (?) aus $m\text{-}C_6H_4(CH_2 \cdot CO_2R)_2$ erhalten. Daneben wurden (aus den Natriumsalzen) die Methylester der entsprechenden Säuren neben geringen Mengen der α-methylierten Säuren gewonnen. Aus $m\text{-}CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ wurde keine α-methylierte Säure gewonnen. Die Bldg. der α-methylierten Säuren ist wahrscheinlich nicht auf direkte Methylierung von Methylengruppen zurückzuführen; es ist nicht ausgeschlossen, daß in den niedrigsd. Fraktionen Ketone, z. B. VII, vorhanden sind, die durch Hydrolyse in α-methylierte Säuren übergehen. Derartige Verbb. ließen sich zwar nicht nachweisen, doch ist diese Möglichkeit nicht ganz ausgeschlossen, da auch in methylierten Hydrindoncarbonsäurestern die CO-Gruppe nicht sehr reaktionsfähig ist.



Versuche. *Phthalidessigsäure.* o-Aldehydobenzoesäure wird in Ggw. von Eg. + Na-Acetat oder von Piperidin + einer Spur Piperidin mit Malonsäure kondensiert. Hydrat, F. 102—104°. Kochen mit 25%ig. NaOH liefert *o-Carboxyzimtsäure*, $C_{10}H_8O_4$, Prismen aus A., F. 197°. Niedrigere F.-Angaben der Literatur beruhen auf Übergang in Phthalidessigsäure (F. 151°). Liefert mit Na-Amalgam *o-Carboxyphenylpropionsäure* (F. 167°; *Äthylester*, $C_{14}H_{18}O_4$, Kp.$_{14}$ 182—183°. — *1-Hydrindon-2-carbonsäureäthylester* (I). Aus o-Carboxyphenylpropionsäureäthylester mit fein verteiltem Na in Toluol bei 100°. Öl. Kp.$_{15}$ 178—180° (geringe Zers.). *Phenylhydrazon*, F. 103°. Hydrolyse mit NaOH gibt α-*Hydrindon* (Kp.$_{20}$ 164—166°, F. 39°;

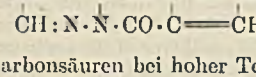
Phenylhydrazon, F. 130°). — *2,3-Indeno-(1,2)-indol*, $C_{15}H_{11}N$ (II). Aus I durch Erwärmen mit salzsaurem Phenylhydrazin u. etwas HCl. Bräunlichrote Tafeln aus Methanol. F. 251°. — *2-Methyl-1-hydrindon-2-carbonsäureäthylester*, $C_{13}H_{14}O_3$. Aus I mit Na u. CH_3J. Prismen F. 31°. Kp.$_{20}$ 181°. Gibt mit 20%ig. methylalkoh. KOH ca. 60% *2-Methyl-1-hydrindon* (Kp.$_{18}$ 125—126°) u. ca. 40% *β-[o-Carboxyphenyl]-isobuttersäure*, $C_{11}H_{12}O_4$ (Nadeln, F. 141°). — *γ-[o-Carbäthoxyphenyl]-buttersäureäthylester*, $C_{15}H_{20}O_4$. Kp.$_{14}$ 188—189°. Gibt mit Na in Toluol *1-Oxo-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-2-carbonsäureäthylester* (III) (F. 33°, Kp.$_{15}$ 183°), der mit Phenylhydrazinhydrochlorid u. HCl in *1,2-Indolo-(2,3)-3,4-dihydronaphthalin*, $C_{16}H_{13}N$ (IV) (dunkelrote Tafeln, F. 161°), mit Na u. CH_3J *1-Oxo-2-methyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-2-carbonsäureäthylester*, $C_{14}H_{16}O_3$ (terpenartig riechendes Öl, Kp.$_{18}$ 183—184°). Dieser methylierte Ester gibt bei der Dampfdest. in 20%ig. schwefelsaurer Lsg. *1-Oxo-2-methyltetrahydronaphthalin*, $C_{11}H_{12}O$ (Kp.$_{20}$ 143°), bei Einw. von 10%ig. methylalkoh. KOH ein Gemisch dieses Ketons mit *γ-[o-Carboxyphenyl]-α-methylbuttersäure*, $C_{12}H_{14}O_4$ (Prismen, F. 173°). Die Leichtigkeit der Ringöffnung ist besonders auffallend beim Vergleich des unmethylierten Esters, der erst durch Na in sd. Cyclohexanol, u. dann nur zu 20% zu Carboxyphenylbuttersäure gespalten wird. — *o-Phenylendipropionsäure* (vgl. Perkin, Journ. chem. Soc., London **53** [1888]. 18) hat nach Reinigung über den *Diäthylester* $C_{16}H_{22}O_4$ (Kp.$_{12}$ 200—202°) F. 168°. Der Diäthylester gibt mit Na in Toluol hauptsächlich freie o-Phenylendipropionsäure, daneben *Oxobenzoheptamethylencarbonsäureäthylester* (?) (V) (bräunliches Öl, Kp.$_{15}$ 190°, mit starker $FeCl_3$-Rk., gibt *Phenylhydrazon*, $C_{20}H_{22}O_2N_2$, strohgelbe Nadeln aus A., F. 198° [Zers.]).

Darst. der *m-* u. *p-Phenylendiessigsäureester* aus den entsprechenden Nitrilen durch Einw. von HCl im betreffenden Alkohol. *m-Phenylendiessigsäuredimethylester*, $C_{12}H_{14}O_4$. Kp.$_{15}$ 185—187°. *m-Phenylendiessigsäurediäthylester*, $C_{14}H_{18}O_4$. Kp.$_{13}$ 188 bis 189°. — *p-Phenylendiessigsäuredimethylester*. Kp.$_{15}$ 189—190°. *p-Phenylendiessigsäurediäthylester*. F. 59°. — *m-Phenylendiessigsäurediäthylester* gibt mit Na in Toluol auf dem Wasserbad unter heftiger Rk. freie m-Phenylendiessigsäure, große Mengen $NaOC_2H_5$ (Nachweis durch Jodoformrk.) u. einen in Ä. l. Sirup, der nach Entfernung der letzten Spuren Ä. zu einer bei 30—40° erweichenden festen M. erstarrt, die sich oberhalb 100° heftig zers. Diese *Verb.* $C_{12}H_{12}O_3$ krystallisiert nicht bei längerem Aufbewahren oder Abkühlen auf —40°, zers. sich bei Dest.-Verss. auch bei 0,3 mm Druck unter Bldg. einer hornartigen M. Die alkoh. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ eine tiefe Purpurfärbung, mit Cu-Acetat ein tief grünes Cu-Salz, aber kein Phenylhydrazinderiv. Hydrolyse mit alkoh. KOH liefert gelbliche, unl. Harze. Fast dieselben Resultate liefert *p-Phenylendiessigsäurediäthylester*, doch liefert das Umwandlungsprod. geringe Mengen eines *Phenylhydrazons* $C_{18}H_{18}O_2N_2$, mkr. gelbe Nadeln aus Methanol durch Ä.. F. 194—195°. Mol.-Gew. unbekannt. Die Bldg. dieses Hydrazons kann nicht als Bldg. eines Esters mit p-Ring angesehen werden. — *m-Phenylendiessigsäuredimethylester* liefert bei Einw. von Na u. Methylierung des Prod. mit CH_3J in Methanol ein Prod., das bei der Dest. die Fraktionen Kp.$_1$ 131—135°, Kp.$_1$ 217—222° u. Kp.$_1$ > 270° liefert. Die Fraktion 217—222° besteht wahrscheinlich aus der *Verb.* $C_{24}H_{24}O_6$ (VI); sie liefert mit 2—3%ig. methylalkoh. KOH die *Verb.* $C_{22}H_{16}O_5$ (Lacton oder Anhydrid; amorph, F. 345—346°, unl. in Sodalsg., l. in w. verd. NaOH). Die Fraktion > 270° scheint sehr kompliziert zusammengesetzt zu sein. Die Fraktion 131—135° sd. unter 15 mm bei 182—190°, läßt sich durch Fraktionieren nicht weiter aufteilen u. liefert bei Hydrolyse mit verd. methylalkoh. KOH m-Phenylendiessigsäure (F. 169°) u. *Phenylen-1-essigsäure-3-α-propionsäure*, $C_{11}H_{12}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$, F. 132°. — Die Einw. von Na auf *p-Phenylendiessigsäuredimethylester* verläuft ähnlich; die Mittelfraktion Kp.$_1$ 225—228° ist *Verb.* $C_{24}H_{24}O_6$, die niedrigsd. Fraktion (Kp.$_{16}$ 188 bis 192°) gibt p-Phenylendiessigsäure (F. 244°) u. *Phenylen-1-essigsäure-4-α-propionsäure*, $C_{11}H_{12}O_4$, F. 189°.

m-Carboxyphenylpropionsäure, $C_{10}H_{10}O_4$. Aus Isophthalaldehydsäure durch Kondensation mit Malonsäure in Eg. oder Pyridin zu *m-Carboxyzimtsäure* (Nadeln, F. 275°, korr.) u. Red. dieser Säure mit Na-Amalgam u. Sodalsg. *Dimethylester*, $C_{12}H_{14}O_4$. Kp.$_{15}$ 184—185°. — *p-Toluylsäurechlorid* liefert mit 2 At.-Gew. Br bei 185—190° ein Gemisch von *ω-Brom-p-toluylsäurechlorid* (Kp.$_{20}$ 155—156°) u. *-bromid*, $C_8H_8OBr_2$ (F. 56°, Kp.$_{20}$ 170—171°) u. etwas höhersd. Material, in dem anscheinend *ω,ω-Dibrom-p-toluylsäurechlorid* vorhanden ist, da es mit A. *ω,ω-Dibrom-p-toluylsäureäthylester*, $C_{10}H_{10}O_2Br_2$ (Prismen, F. 103°) liefert. Der aus dem Chlorid-Bromid-Gemisch erhaltene *ω-Brom-p-toluylsäureäthylester*, $C_{10}H_{11}O_2Br$ (Nadeln, F. 35—36°,

$Kp._{18}$ 105°) gibt mit Chlormalonester *p-Carbäthoxybenzylchlormalonester*, $C_{17}H_{21}O_6Cl$ (F. 54—55°; $Kp._{20}$ 235°), der durch Red. mit Zinkstaub u. Essigsäure in *p-Carbäthoxybenzylmalonester*, $C_{17}H_{22}O_6$ ($Kp._{15}$ 218—219°) übergeht. Dieser liefert bei der Hydrolyse *p-Carboxybenzylmalonsäure*, $C_{11}H_{10}O_6$ (mikrokrystallines Pulver. F. 186—188°), woraus bei 240° *p-Carboxyphenylpropionsäure* (F. 294°) entsteht. Diese wird besser durch Red. von p-Carboxyzimtsäure mit Na-Amalgam u. Soda erhalten. *Dimethylester*, $C_{12}H_{14}O_4$. Prismen aus Chlf. F. 33°. — *p-Carboxyzimtsäure*. Aus Terephthalaldehydsäure u. Malonsäure. Swl. Pulver. F. 358° (Zers.); sublimiert von 350° an. *Diäthylester*, $C_{14}H_{16}O_4$. Prismen aus verd. A. F. 52°. — Das aus *m-Carboxyphenylpropionsäuredimethylester* mit Na in Toluol auf dem Wasserbad entstehende Gemisch von Na-Verbb. gibt mit CH_3J u. Methanol ein Prod., das in Fraktionen $Kp._1$ ca. 140° u. $Kp._1$ ca. 275° zerlegbar ist. Die niedrigsd. Fraktion hat $Kp._{15}$ 183—187° u. gibt mit 10%ig. methylalkoh. KOH m-Carboxyphenylpropionsäure (F. 177°) u. *β-m-Carboxyphenylisobuttersäure*, $C_{11}H_{12}O_4$ (VII) (Prismen aus W., F. 137—138°, korr.). Ketone entstanden bei dieser Rk. nicht. — VII wurde synthetisiert: aus m-Toluylsäurechlorid durch Chlorierung (bei 160—165°) zu *ω-Chlor-m-toluylsäurechlorid*, $C_8H_6OCl_2$ ($Kp._{20}$ 149—150°), Kondensation des daraus mit A. erhaltenen *ω-Chlor-m-toluylsäureäthylesters*, $C_{10}H_{11}O_2Cl$ ($Kp._{25}$ 168—169°) mit Natriummethylmalonester zu *m-Carbäthoxybenzylmethylmalonester* ($Kp._{21}$ 234°) u. längeres Erhitzen der zugehörigen *m-Carboxybenzylmethylmalonsäure* (mikrokrystallin. Pulver, zl. in W., F. 182—183° [Zers.]) auf 185°. — *m-Phenylendipropionsäurediäthylester*, $C_{16}H_{22}O_4$. $Kp._{15}$ 197—198°. — *p-Phenylendipropionsäurediäthylester*. Tafeln, F. 69°. (Journ. chem. Soc., London **1928**. 2571—83. Sept. Oxford, Dyson Perrins Lab.) Ostertag.

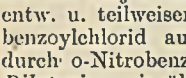
K. v. Auwers und **E. Cauer**, *Über Pyrazolderivate vom Typus der Diketopiperazine*. Vff. haben beobachtet, daß gewisse *Pyrazolcarbonsäuren* beim Erhitzen nicht nur CO_2 abspalten, sondern daneben — in manchen Fällen ausschließlich — amorphe, hochschm. Prodd. liefern, u. daß letztere auch häufig entstehen, wenn man jene Säuren zu acylieren versucht. Diese Prodd. sind zweifellos *Diketopiperazine* u. leiten sich von nebenst. Muttersubstanz ab. Die Leichtigkeit ihrer Bldg. hängt von der Struktur der Pyrazolcarbonsäure u. dem einwirkenden Agens ab. Wie aliphat. α-Aminosäuren neigen auch die einfach gebauten Pyrazolcarbonsäuren bei hoher Temp. nicht zur Piperazinbldg. Aber die *N-Acylderivv.* beider Säureklassen unterscheiden sich wesentlich, denn im Gegensatz zu denen der α-Aminosäuren ist bei denen der Pyrazolcarbonsäuren die Neigung zur Piperazinbldg. erheblich verstärkt u. kann die CO_2-Abspaltung ganz zurückdrängen (Tabelle im Original). — Vielfach entstehen die Diketopiperazine schon bei der Einw. von Säurechloriden auf die Pyrazolcarbonsäuren, u. zwar nicht nur beim Erhitzen, sondern auch in Pyridin, wobei sich die Struktur der Säuren u. die Natur des Acyls noch stärker geltend machen. Eine Tabelle im Original läßt folgendes erkennen: o-Nitrobenzoylchlorid verursacht weit stärkere Piperazinbldg. als Acetylchlorid. *4-Methylpyrazolcarbonsäure* wird von ersterem Chlorid glatt acyliert, das *3(5)-Isomere* fast völlig in ein Diketopiperazin verwandelt. Ebenso verhalten sich die 4-Substitutionsprodd. des 3(5)-Isomeren. *Pyrazol-3(5)-carbonsäure* selbst liefert ziemlich viel Diketopiperazin, aber *Tetrahydroindazol-3-carbonsäure* auffallenderweise kein solches. Diese Säure wird selbst durch $SOCl_2$ nicht anhydrisiert, während *Indazol-3-carbonsäure* damit glatt ein Diketopiperazin liefert. Vielleicht wird das Gleichgewicht zwischen den tautomeren Formen von den Substituenten beeinflußt, so daß das NH bald in Nachbarschaft des CO_2H gelangt, bald nicht. — Das für die Diketopiperazinbldg. wirksamste Säurechlorid ist $SOCl_2$. Acetanhydrid wirkt überwiegend acylierend. — Während α-Aminosäureester leicht in Diketopiperazine übergehen, spalten *Pyrazolcarbonsäureester* bei höherer Temp. nur CO_2 ab. Ein Beispiel zeigte, daß das freigewordene Alkyl teils an den N wandert, teils mit abgespalten wird. — Die Diketopiperazinsynthese aus den N-Chloracetylsäureestern u. NH_3 ist wegen zu leichter Verseifung hier nicht brauchbar. — Die neuen Diketopiperazine werden durch kurzes Kochen mit Alkali zu den Ausgangssäuren aufgespalten, sind wl. bis unl. u. schm. sehr hoch.



Versuche. *Pyrazol-3(5)-carbonsäure* gibt mit o-Nitrobenzoylchlorid bei 130 bis 140° wenig, bei 150° mehr, in Pyridin ca. 50% eines hellgelben, in h. Eg. etwas l. *Diketopiperazins*. — *N-[o-Nitrobenzoyl]-deriv.* der Säure, $C_{11}H_7O_5N_3$, sandiges Pulver aus Toluol, F. 195—196°. — *3,5-Methylpyrazolcarbonsäure* liefert mit $CH_3 \cdot COCl$ beim Erhitzen oder in Pyridin fast nur *Acetylderiv.*, mit o-Nitrobenzoylchlorid fast nur

das *Diketopiperazin*, $C_{10}H_8O_2N_4$, welches auch sehr leicht mit sd. $SOCl_2$ entsteht (vgl. Rojahn u. Kühling, C. **1926**. II. 413). Das Mol.-Gew. wurde in sd. Chlf. zu 199 gefunden. — *N-[Chloracetyl]-3,5-methylpyrazolcarbonsäureäthylester*, $C_9H_{11}O_3N_2Cl$. Mit sd. Chloracetylchlorid. Nädelchen aus Lg., F. 127,5—129,5°. Wird durch alkoh. NH_3 (Rohr, 100°) verseift. — *3,5-Methylpyrazolcarbonsäureäthylester* im Rohr 5 Stdn. auf 180° erhitzt, isoliertes Basengemisch im Vakuum fraktioniert u. die Pikrate dargestellt. Erhalten: *1-Äthyl-5-methylpyrazolpikrat*, aus Bzl., F. 139—141° (vgl. v. Auwers u. Hollmann, C. **1926**. I. 3330). 2. Pikrat von F. 126—128°, bisher nicht identifiziert. Bei einem zweiten Vers. wurde auch *3(5)-Methylpyrazolpikrat*, aus W., F. 139—141°, erhalten. — Zu Vergleichszwecken wurde dargestellt: *3,5-Methyläthylpyrazol*, $C_6H_{10}N_2$. Aus Acetylpropionylmethan u. N_2H_4-Hydrat in A. unter Kühlung. $Kp._{12}$ 118°. *Pikrat*, citronengelbe Nädelchen aus Bzl. oder W., F. 137,5—139°. — Die Darst. von 3(5)-Methyl-4-äthylpyrazol gelang nicht. Das Oxymethylenderiv. des Methylpropylketons (Benary u. Mitarbeiter, C. **1926**. I. 1643) lieferte mit N_2H_4-Hydrat nur *3(5)-Propylpyrazol*, $C_6H_{10}N_2$, $Kp._{13}$ 117°, war also völlig einheitlich. *Pikrat*, safrangelbe Nadeln aus W., F. 150—152°. — *4-Methylpyrazol-3(5)-carbonsäure* liefert mit sd. $SOCl_2$ ein hellgelbes *Diketopiperazin*. — *Diketopiperazin* $C_{12}H_{12}O_2N_4$. Aus *3,4(4,5)-Dimethylpyrazol-5(3)-carbonsäure* u. o-Nitrobenzoylchlorid. Hellbraune Nädelchen aus viel A., F. 285—286°. — *N-Acetyl-4-phenylpyrazol-3(5)-carbonsäure*, $C_{12}H_{10}O_3N_2$. Mit sd. $CH_3 \cdot COCl$. Sandiges Krystallpulver aus Toluol, F. 162,5—164,5° unter Gasentw. u. teilweisem Übergang in das gelbgrüne *Diketopiperazin*, welches mit o-Nitrobenzoylchlorid ausschließlich erhalten wird. — *3,5-Phenylpyrazolcarbonsäure* wird durch o-Nitrobenzoylchlorid glatt, durch sd. $Cl \cdot CO_2C_2H_5$ teilweise in das gelbgrüne *Diketopiperazin* übergeführt, von sd. $CH_3 \cdot COCl$ kaum angegriffen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**. 2402—11. 7/11. 1928.) Lindenbaum.

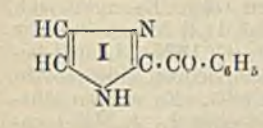
K. v. Auwers und **W. Mauss**, *Über die relative Haftfestigkeit von Alkylen am Stickstoff.* (Vgl. C. **1925**. II. 1159. **1928**. I. 1041.) Da in den l. c. untersuchten Dialkylindazoliumsalzen die beiden N nicht gleichwertig sind, haben Vff. die therm. Zers. der symm. gebauten *1,3-Dialkylbenzimidazoliumsalze* (nebenstehend) geprüft, bei denen die Art des Zerfalls nur durch die Natur von R u. R′ bedingt sein muß. Diese Salze (Jodide) zerfallen erst bei hoher Temp., wobei immer ein größerer Teil verharzt u. ein kleiner Teil mit übergeht. Das *Methyläthylderiv.* spaltet nur CH_3J, das *Methylbenzylderiv.* nur oder fast nur C_7H_7J, das *Äthylpropylderiv.* nur C_2H_5J, dagegen das *Äthylbenzylderiv.* gleichzeitig C_7H_7J u. C_2H_5J ab, u. zwar ca. 6-mal so viel vom ersten als vom zweiten. Die Haftfestigkeit nimmt also vom CH_3 über C_2H_5 zum C_3H_7 zu u. ist beim C_7H_7 geringer. Dazu paßt nicht ganz, daß C_2H_5 neben C_7H_7 leichter abgespalten wird als CH_3. — Im Anschluß daran wurde der therm. Zerfall einiger *1,3-Dialkylimidazoliumjodide* geprüft, von denen bereits Sarasin (C. **1923**. III. 143) 2 Beispiele untersucht hat. Vff. haben z. T. etwas andere Resultate erhalten. Das *Methyläthyl-* u. *Methylpropylderiv.* spalten nur CH_3J, das *Äthylpropylderiv.* wider Erwarten nur C_3H_7J, das *Äthyl-n-butyl-* u. *Propyl-n-butylderiv.* gleichzeitig beide Alkyljodide ab. Die Zers. der beiden ersten Salze folgt der v. Braunschen Regel; Stellung der beiden Alkyle an verschiedenen N ist ohne Einfluß. Bei den beiden letzten Salzen versagt die Regel, vielleicht weil mit zunehmender Schwere der Alkyle der Unterschied in der Haftfestigkeit geringer wird u. höhere Temp. im gleichen Sinne wirkt. Der Zerfall des dritten Salzes fällt dagegen ganz aus dem Rahmen der Verss. heraus; er widerspricht nicht nur obiger Regel, welche Abspaltung von C_2H_5J verlangt, sondern steht auch im Gegensatz zur Zers. des analogen Benzimidazoliumsalzes (vgl. oben). Eine Erklärung ist vorläufig unmöglich. Einige ähnliche, in der Gruppe der *Tetraalkylammoniumsalze* beobachtete Fälle werden angeführt. — Vff. haben ebenfalls einige derartige Jodide untersucht. Das *Triäthylpropylderiv.* spaltet nur C_2H_5J, das *Tripropyläthylderiv.* nur C_3H_7J, das *Diäthyldipropylderiv.* C_2H_5J u. C_3H_7J zu gleichen Teilen ab. Hier entscheidet in erster Linie das Massenwirkungsgesetz über den Verlauf der Zers. Die entsprechenden Methyläthylderivv. verhalten sich fast umgekehrt (Lossen). — Die Unterss. lassen einstweilen nur den Schluß zu, daß diese therm. Zerss. nur mit starker Einschränkung zur Aufstellung von Haftfestigkeitsreihen verwendet werden dürfen.



Versuche. *1,3-Diäthylbenzimidazoliumjodid*, $C_{11}H_{15}N_2J$. Aus Benzimidazol, C_2H_5J u. etwas absol. CH_3OH (Rohr, 150—160°, 6 Stdn.). Kryställchen aus A., F. 225 bis 227°. *Bromid*, $C_{11}H_{15}N_2Br$, F. 205—207°. *Pikrat*, gelbe Nadeln, F. 254—247°. — *1-Äthylbenzimidazol*, $C_9H_{10}N_2$. Aus dem Jodid im Vakuum u. Luftstrom bei ca. 270°

(ebenso in den folgenden Fällen). Kp.$_{12}$ 160—162°. *Pikrat*, gelbes Pulver, F. 219°. — *1,3-Methyläthylbenzimidazoliumjodid*, $C_{10}H_{13}N_2J$. Aus vorigem u. CH_3J oder aus 1-Methylbenzimidazol u. C_2H_5J bei 100°. Nadeln aus A., F. 192—193°. Spaltung lieferte voriges. — *1-Benzylbenzimidazol*, $C_{14}H_{12}N_2$. Aus 1,3-Dibenzylbenzimidazoliumchlorid im Vakuum u. Luftstrom bei ca. 230°; Dest. u. Umfällen aus verd. HCl + NH_4OH. Kryställchen aus A., F. 115—115,5°. *Pikrat*, gelbe Nädelchen aus CH_3OH, F. 161—163°. — *1,3-Methylbenzylbenzimidazoliumjodid*, $C_{15}H_{15}N_2J$. Aus vorigem u. CH_3J oder aus 1-Methylbenzimidazol u. C_7H_7J. Nädelchen aus A., F. 158°. Spaltung lieferte 1-Methylbenzimidazol, in einem Vers. auch sehr wenig des vorigen. — *1,3-Dipropylbenzimidazoliumjodid*, $C_{13}H_{19}N_2J$. Aus Benzimidazol u. C_3H_7J (Rohr, 150°, 8 Stdn.). Krystalle aus A., F. 202—203°. — *1-Propylbenzimidazol*, $C_{10}H_{12}N_2$. Aus vorigem. Kp.$_{14}$ 170—172°. *Pikrat*, gelbe Nädelchen aus Eg., F. 204—206°. — *1,3-Äthylpropylbenzimidazoliumjodid*, $C_{12}H_{17}N_2J$. Aus 1-Äthylbenzimidazol u. C_3H_7J. Prismen aus A., F. 171,5—172°. Spaltung lieferte voriges. — *1,3-Äthylbenzylbenzimidazoliumjodid*, $C_{16}H_{17}N_2J$. Aus 1-Benzylbenzimidazol u. C_2H_5J. Nadelbüschel aus A., F. 173,5—174,5°. Spaltung lieferte 1-Äthyl- u. 1-Benzylimidazol. — *1,3-Methyläthylimidazoliumjodid*. Aus 1-Methylimidazol u. C_2H_5J in sd. Bzl. oder Ä. Zähes Öl. — *1-Äthylimidazol*, $C_5H_8N_2$. Aus vorigem im Vakuum bei 260—300° (ebenso in den folgenden Fällen). Kp. ca. 200°. *Pikrat*, F. 166—168°. — *1,3-Methylpropylimidazoliumjodid*. Aus 1-Propylimidazol u. CH_3J. Dickes Öl. — *1-Propylimidazol*, $C_6H_{10}N_2$. Aus vorigem. Kp. ca. 220°. *Pikrat*, F. 95—98°. — *1,3-Äthylpropylimidazoliumjodid*, $C_8H_{15}N_2J$. Aus 1-Äthylimidazol u. C_3H_7J oder 1-Propylimidazol u. C_2H_5J. Dickes Öl, nach Erhitzen im Vakuum auf 100° rein. Spaltung lieferte 1-Äthylimidazol. — *1-n-Butylimidazol*, $C_7H_{12}N_2$. Aus Imidazol u. n-C_4H_9Br. Kp.$_{12}$ 114—116°. *Pikrat*, gelbe Nadeln aus A., F. 79,5—81,5°. — *1,3-Äthylbutylimidazoliumjodid*, zähes Öl. Spaltung lieferte voriges u. 1-Äthylimidazol. — *1,3-Propylbutylimidazoliumjodid*. $C_{10}H_{19}N_2J$. Aus vorvorigem u. C_3H_7J. Zähes Öl, nach Erhitzen im Vakuum auf 100° rein. Spaltung lieferte wieder beide Imidazole. — *Triäthylpropylammoniumjodid*, $C_9H_{22}NJ$. Aus $(C_2H_5)_3N$ u. C_3H_7J (W.-Bad). Krystalle aus A., F. 255—256°, sehr hygroskop. Spaltung bei 260—270° lieferte $(C_2H_5)_2N(C_3H_7)$. — *Tripropyläthylammoniumjodid*. Aus $(C_3H_7)_3N$ (*Pikrat*, F. 114 bis 115°) u. C_2H_5J. F. 238°. Spaltung lieferte $(C_3H_7)_2N(C_2H_5)$. — *Diäthyldipropylammoniumjodid*, $C_{10}H_{24}NJ$. Aus $(C_3H_7)_2N(C_2H_5)$ u. C_2H_5J. Nadeln aus A., F. 238 bis 240°. Spaltung lieferte $(C_2H_5)_2N(C_3H_7)$ u. $(C_3H_7)_2N(C_2H_5)$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**. 2411—20. 7/11. 1928. Marburg, Univ.) Lindenbaum.

Bernardo Oddo und **Quintino Mingoia**, *Über die Öffnung des Imidazolringes*. II. Mitt. (I. vgl. C. **1927**. I. 1471.) Vf. hat seine in der I. Mitt. begonnenen Unterss. fortgesetzt u. erweitert u. ist zu dem Resultat gekommen, daß die angebliche Öffnung des Imidazolringes durch Benzoylchlorid aus den Angaben über diese Substanz zu streichen ist, daß sie sich durch andere Säurechloride, aber nicht durch alle, vollziehen kann. Aus Imidazolyl-MgBr u. Benzoylchlorid wird eine Verb. vom selben F. erhalten wie das angebliche Dibenzoyldiaminoäthylen von Bamberger u. Berlé (Liebigs Ann. **273** [1893]. 352). Nach Wiederholung der Benzoylierung des Imidazols



I

II $CH{\cdot}NH{\cdot}CO{\cdot}COOC_2H_5$
$\|$
$CH{\cdot}NH{\cdot}CO{\cdot}COOC_2H_5$

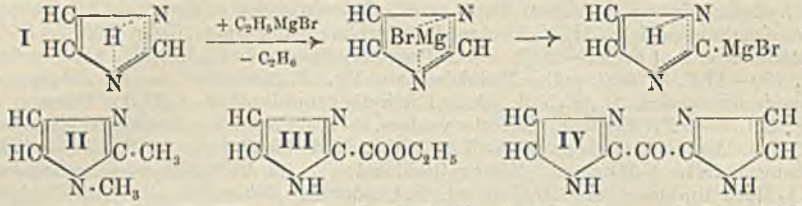
III $CH{\cdot}NH{\cdot}CO{\cdot}CH_2{\cdot}COOC_2H_5$
$\|$
$CH{\cdot}NH{\cdot}CO{\cdot}CH_2{\cdot}COOC_2H_5$

IV

nach der Methode von Bamberger u. Berlé (l. c.) erwies sich das Rk.-Prod. ident. mit dem vorher erhaltenen. Dieses Prod., also auch das angebliche *Dibenzoyldiaminoäthylen* von Bamberger u. Berlé (l. c.) ist *2-Benzoyl-imidazol*, $C_{10}H_8ON_2$ (I), aus A. glänzende Blättchen, F. 202—203°. Beim Erhitzen mit NaOH bleibt die Verb. unverändert, während sie mit KOH zers. wird unter NH_3-Entw. u. Bldg. von Benzoesäure. Dieselbe Zers. unter NH_3-Entw. erleidet auch das *Imidazol* mit KOH. — Durch Einw. von Brom auf I entsteht *4,5-Dibrom-2-benzoyl-imidazol*, $C_{10}H_6ON_2Br_2$. Aus Aceton weiße Flocken, F. 255°. — Vf. untersucht ferner das Verh. des Imidazols gegen *Acetylchlorid*, *Chlorameisensäureäthylester*, *Phosgen*, *Oxalsäureäthylesterchlorid* u. *Malonsäureäthylesterchlorid* (vgl. nachst. Ref.). Acetylchlorid läßt Imidazolyl-MgBr unverändert. — Chlorameisensäureäthylester gibt *Imidazol-carbonsäureäthylester-2*. — Phosgen liefert *Di-[imidazolyl-2]-keton*. — Dagegen öffnen Oxalsäureäthylesterchlorid u. Malonsäureäthylesterchlorid den Imidazolring u. liefern II bzw. III. — Vf. versucht eine

Erklärung für dies verschiedene Verh. zu geben, indem er das Imidazol nach Formel IV auffaßt. (Gazz. chim. Ital. **58**. 573—84. Sept. 1928. Pavia, Univ.) Fiedler.

Bernardo Oddo und **Quintino Mingoia**, *Über einige Imidazolverbindungen.* (Vgl. vorst. Ref.) Bei der Einw. von C_2H_5MgBr auf Imidazol entsteht unter lebhafter Äthanentw. *Imidazolyl-MgBr*, wobei das Mg wohl zuerst das meso-H-Atom des Imidazols substituiert u. dann an ein C-Atom wandert (vgl. I). Bei der Einw. von W. läßt sich in der Lsg. Imidazol nachweisen, u. es bildet sich ein Nd. von bas. Mg-Salz. — *N.μ-Dimethyl-imidazol* (II), aus Imidazolyl-MgBr u. CH_3J. — *Pikrat*, $C_{11}H_{11}O_7N_5$, aus W.



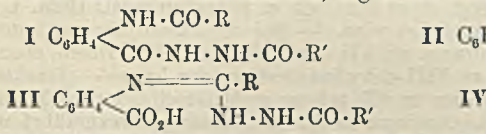
prismat. Nädelchen, F. 179°. — *N.μ-Diäthylimidazol*, $C_7H_{12}N_2$, aus Imidazolyl-MgBr u. C_2H_5J, Kp. 218—220°. — Bei der Einw. von Acetylchlorid, Acetanhydrid u. Essigester auf Imidazolyl-MgBr blieb die Verb. unverändert. — *Imidazolcarbonsäureäthylester-2*, $C_6H_8O_2N_2$ (III), aus Imidazolyl-MgBr u. Chlorameisensäureäthylester. Farblose Fl., $Kp._{60}$ 135—138°. — *Pikrat*, $C_{12}H_{11}O_9N_5$, aus A. nadelförmige Krystalle, F. 182°. — *Di-[imidazolyl-2]-keton* (IV), aus Imidazolyl-MgBr u. Phosgen. Fällt ölig, gelbbraun aus u. krystallisiert schwer. — *Pikrat*, $C_{13}H_9O_8N_7$, aus A. glänzende dunkelgelbe Schüppchen, F. 204°. — *Bis-[carbäthoxyformylamino]-äthylen*, $C_{10}H_{14}O_6N_2$ (vgl. vorst. Ref., Formel II), aus Imidazolyl-MgBr u. Oxalsäurecäthylesterchlorid. Klares zedergelbes Öl, $Kp._{52}$ 115—117°. — In den Mutterlaugen der Rk. wurde *Ameisensäure* nachgewiesen, die sich bei der Ringöffnung gebildet hat. — *Bis-[carbäthoxymethylformylamino]-äthylen*, $C_{12}H_{18}O_6N_2$ (vgl. vorst. Ref., Formel III) aus Imidazolyl-MgBr u. Malonsäurecäthylesterchlorid. Unter den Rk.-Prodd. wurde Ameisensäure nachgewiesen. (Gazz. chim. Ital. **58**. 584—97. Sept. 1928. Pavia, Univ.) Fiedler.

Robert Keith Cannan und **Agnes Shore**, *Das Kreatin-Kreatiningleichgewicht. Die scheinbaren Dissoziationskonstanten von Kreatin und Kreatinin.* (Vgl. Cannan u. Knight, C. **1928**. I. 2079.) Best. der Dissoziationskonstanten von *Kreatin* u. *Kreatinin* durch elektrometr. Titration mit HCl mit der H_2-Elektrode ergibt bei Kreatin, in annähernder Übereinstimmung mit den Werten der Literatur k'_{30} (unkorrigiert für die Aktivität) $= 1{,}90 \times 10^{-5}$, $p_{k'} = 4{,}72$; bei Kreatin sind die Abweichungen zwischen den Werten der verschiedenen Beobachter größer, Vff. finden k'_{30} (unkorrigiert) $= 2{,}40 \times 10^{-3}$, $p_{k'} = 2{,}62$. — Unters. des Kreatin-Kreatiningleichgewichts bei 30° zwischen $p_H = 2$ u. 10. Es tritt stets in geringem, von p_H abhängigen Grade eine Umwandlung in andere Prodd. auf, die wahrscheinlich nicht bakterieller Art ist. Bei $p_H = 2$ ist die Umwandlung von Kreatin in Kreatinin im wesentlichen irreversibel; $k_2 = 1/t \cdot \ln a/(a - x)$ ist annähernd konstant. In alkalischeren Lsgg. Es ergibt sich befriedigende Konstanz von $k_1 + k_2 = 1/t$ en $\{K\,a/[K\,a - (K + 1)_x]\}$ innerhalb einer Messung, wenn K nach der Gleichung von Edgar u. Shiver (C. **1925**. II. 567) berechnet wird. Die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten zeigen jedoch eine p_H-Abhängigkeit, die in der Gleichgewichtskonstante nicht zutage tritt. Es werden Ausdrücke mit 3 empir. Konstanten für den Zusammenhang zwischen k_1, k_2, $[H^+]$ angegeben, die den Bereich $p_H = 2$—10 befriedigend wiedergeben. (Biochemical Journ. **22**. 920—29. 1928. London, Univ.) Krüger.

Herbert William Stephen und **Forsyth James Wilson**, *Die sogenannten Bisthiohydantoine von Frerichs, Förster und Höller.* Das von Frerichs, Förster u. Höller (Liebigs Ann. **371** [1909]. 257. **398** [1913]. 256.) hergestellte *3,3-Bisthiohydantoin* war von Vff. (vgl. C. **1928**. II. 664) als *2,4-Diketotetrahydrothiazol-2-ketazin* identifiziert worden. Die von Frerichs u. Höller (l. c.) synthetisierten Methyl- u. Äthylderivv. lieferten bei der Hydrolyse Hydrazinhydrochlorid u. das entsprechende 5-Alkylderiv. des 2,4-Diketotetrahydrothiazols. *2,4-Diketo-5-methyltetrahydrothiazol-2-ketazin.* Aus Hydrazodithiodicarbonamid u. α-Brompropionsäure. F. 289°. Durch Kochen mit konz. HCl, Eindampfen der Lsg. auf dem Wasserbad u. Extraktion mit h. Bzl. *2,4-Diketo-5-methyltetrahydrothiazol.* Aus Bzl.-PAe. Krystalle vom F. 46—47°. — *2,4-Diketo-5-äthyltetrahydrothiazol-2-ketazin.* Analog mit α-Brom-n-buttersäure. Aus Eg. schwach

rotgefärbte Blättchen vom F. 233°. Bei der Hydrolyse neben Hydrazinhydrochlorid *2,4-Diketo-5-äthyltetrahydrothiazol*. Aus Bzl.-PAe. Prismen vom F. 64—65°. (Journ. chem. Soc., London **1928**. 2826—27. Okt. Glasgow, Royal Technical Coll.) Poetsch.

Gustav Heller, *Umwandlung von Chinazolonen in Triazolderivate*. (Nach Versuchen von **Willi Köhler, Siegfried Gottfried, Herbert Arnold** und **Helmut Herrmann**.) Einige der früher (C. **1926**. I. 1581) beschriebenen *Chinazolone* vom Typus II gehen beim Kochen mit verd. NaOH in Lsg., u. Säure fällt jetzt isomere Verbb. von saurer Natur aus. In demselben Sinne, aber weniger glatt, verläuft die Rk. bei den zur Darst. von II dienenden *Diacyl-o-aminobenzhydraziden* (I), welche wahrscheinlich zuerst zu II kondensiert werden. Die neuen Verbb. sind Carbonsäuren u. auch gegen starke Agenzien äußerst stabil. Zweifellos liegen in ihnen die *1,3,4-Triazole* IV [richtiger: 1,2,4-Triazole; d. Ref.] vor, gebildet durch Öffnung des Heteroringes zu III u. Ringschluß in anderer Richtung. Die Verb. IV mit R u. R′ = C_6H_5 u. CH_3 wurde besonders eingehend untersucht; sie ist auffallenderweise nur aus II mit R = C_6H_5 u. R′ = CH_3, nicht aber oder nur spurenweise aus dem Isomeren mit vertauschten Radikalen erhältlich. Durch Oxydation wurde sie zu einer *Verb.* $C_{10}H_9O_2N_3$ abgebaut, deren Konst. noch nicht feststeht; da dieselbe aber noch sämtlichen N enthält, dürfte der Triazolring gesichert sein. — Sodann wurden einige Verss. ausgeführt, welche über die Möglichkeit einer Synthese der Verbb. IV Aufschluß geben sollten. Symm. Acetylbenzoylhydrazin, Anilin u. Anilinhydrochlorid liefern bei 100° Dibenzoylhydrazin, bei 140° außerdem Benzanilid. Verss. mit p-Toluidin verlaufen analog. Auch beim Kochen mit den Aminen erfolgt Triazolbldg. erst nach Zusatz von P_2O_5, u. auch dann bestenfalls zu nur 10%. Benzhydrazid u. Acetamid liefern bei längerem u. hohem Erhitzen wenig Triazolderiv. Aus Acetylformylhydrazin u. Anilin bzw. Acethydrazid u. Formanilid entsteht nicht das erwartete 1-Phenyl-2-methyl-1,3,4-triazol, sondern *1-Phenyl-2,5-dimethyl-* bzw. *1-Phenyl-1,3,4-triazol*. o-Aminobenzhydrazid u. Acetamid liefern bei 200° *2-Methyl-3-aminochinazolon-(4)* (l. c.), weil Acetamid acetylierend wirkt. Ein Vers., Acetylbenzoylhydrazin in das entsprechende Dichlorid überzuführen, ergab ein Prod. mit 4 Cl.



Versuche. *1-[o-Carboxyphenyl]-2,5-diphenyl-1,3,4-triazol*, $C_{21}H_{15}O_2N_3$ (nach IV). Aus I oder besser II (R u. R′ = C_6H_5; vgl. l. c.) u. sd. verd. NaOH (2 Stdn.). Filtrat mit Essigsäure ansäuern. Körner aus A., F. 310°, ll. in Soda, wl. in konz. HCl. Na-Salz in Alkali wl. — *2-Phenyl-3-diacetaminochinazolon-(4)*, $C_{18}H_{15}O_3N_3$. Aus 2-Phenyl-3-aminochinazolon-(4) u. sd. Acetanhydrid. Hexagonale Tafeln aus A., F. 153°. — *1-[o-Carboxyphenyl]-2-phenyl-5-methyl-1,3,4-triazol*, $C_{16}H_{13}O_2N_3$. Aus vorigem oder dem Monoacetylderiv. wie oben. Rohprod. zeigt F. 140—145° im Krystallwasser, wieder fest, dann F. 240°. Aus A. Krystalle von direkt F. 241°, zl. in HCl. *Methylester*, $C_{17}H_{15}O_2N_3$, mit CH_3OH u. H_2SO_4. Nadeln aus Chlf. + PAe., F. 156°, bei höherer Temp. Violettfärbung. *Äthylester*, Nadeln aus verd. A., F. 165°. — *Säureanilid*, $C_{22}H_{18}ON_4$. Triazol mit PCl_3 anfeuchten, nach Zusatz von PCl_5 erwärmen, in Bzl. aufnehmen, Anilin zugeben, erwärmen. Nadeln aus Essigester. F. 253°. — *Dinitroderiv.*, $C_{16}H_{11}O_6N_5$. Mit HNO_3 in H_2SO_4, erst kühlen, dann bei 50—60°, nach Verd. mit W. Na-Acetat zusetzen, Prod. mit h. W. ausziehen, über das Na-Salz reinigen. Nadelbüschel aus W., F. 273°. — *Verb.* $C_{10}H_9O_2N_3$. Obiges Triazol in konz. HNO_3 lösen, W. bis zur Trübung, dann bei 40° konz. $KMnO_4$-Lsg. bis zur bleibenden Rötung zusetzen, Filtrat verdampfen, Prod. über das Ag-Salz reinigen. Nadeln aus W., dann A., F. 259°, l. in Soda u. verd. Säuren. — *o-Benzaminobenzoesäure-[p′-chlorbenzoyl]-hydrazid*, $C_{21}H_{16}O_3N_3Cl$ (nach I). Aus o-Benzaminobenzhydrazid u. p-Chlorbenzoylchlorid in Pyridin. Aus Eg., F. 175°. — *1-[o-Carboxyphenyl]-2-phenyl-5-[p-chlorphenyl]-1,3,4-triazol*, $C_{21}H_{14}O_2N_3Cl$. Aus vorigem wie oben. Aus A., F. 204°. — *o-[p′-Chlorbenzamino]-benzhydrazid*, $C_{14}H_{12}O_2N_3Cl$. Aus o-Aminobenzhydrazid u. p-Chlorbenzoylchlorid in Essigester. Trennung vom Diacylderiv. (vgl. unten) mit w. verd. HCl. Aus Eg., F. 225°. — *o-[p′-Chlorbenzamino]-benzoesäurebenzoylhydrazid*, $C_{21}H_{16}O_3N_3Cl$. Durch Benzoylierung des vorigen in Pyridin. Aus A., F. 213°. — *1-[o-Carboxyphenyl]-2-[p-chlorphenyl]-5-phenyl-1,3,4-triazol*, $C_{21}H_{14}O_2N_3Cl$. Aus vorigem.

Aus verd. A., F. 212°. [Muß doch mit obiger Verb. gleicher Zus. ident. sein; d. Ref.] — *o-[p'-Chlorbenzamino]-benzoesäure-[p''-chlorbenzoyl]-hydrazid*, $C_{21}H_{15}O_3N_3Cl_2$. Neben dem Monoacylderiv. (vgl. oben). Nadeln aus Eg., F. 227° (Gasentw.). — *1-[o-Carboxyphenyl]-2,5-di-[p-chlorphenyl]-1,3,4-triazol*, $C_{21}H_{13}O_2N_3Cl_2$. Aus vorigem. F. 345°. *Na-Salz*, $C_{21}H_{12}O_2N_3Cl_2Na$, Krystalle. — *Diacetylbenzhydrazid*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$. Aus Benzhydrazid u. sd. Acetanhydrid. Nadeln aus W., F. 152°. — *Symm. Acetylformylhydrazin*, $C_3H_6O_2N_2$. Durch Eintragen von Formhydrazid in eisgekühltes Acetanhydrid. Aus absol. A., F. 96°. — *Symm. Dibenzoylhydrazin*, $C_{14}H_{12}O_2N_2$, aus Bzl., F. 237°. — *1,5-Diphenyl-2-methyl-1,3,4-triazol*, $C_{15}H_{13}N_3$. Durch Kochen von Acetylbenzoylhydrazin, Anilin u. P_2O_5 (45 Min.). Aus W., F. 161°. *Pikrat*, F. 182°. — *1-p-Tolyl-2-methyl-5-phenyl-1,3,4-triazol*, $C_{16}H_{15}N_3$. Ebenso mit p-Toluidin. Aus Aceton, F. 162,5°. *Hydrochlorid*, Krystalle, F. 205—210°. *Pikrat*, Nadeln, F. 160—162°. — *1-o-Tolyl-2-methyl-5-phenyl-1,3,4-triazol*, $C_{16}H_{15}N_3$, nach Umfällen aus verd. HCl + Lauge aus Aceton, F. 177,5°. *Hydrochlorid*, F. gegen 210°. *Pikrat*, F. 186°. — *2-Phenyl-5-methyl-1,3,4-triazol*, $C_9H_9N_3$. Aus Benzhydrazid u. Acetamid (230—260°, 13 Stdn.). Nach Umfällen aus verd. HCl + Soda Nadeln aus Bzl., F. 164,5°. *Hydrochlorid*, F. gegen 230°. *Pikrat*, F. 158°. — *1-Phenyl-2,5-dimethyl-1,3,4-triazol*, $C_{10}H_{11}N_3$. Aus Acetylformylhydrazin, Anilin u. P_2O_5 (2 Stdn. bei 190—200°, 1 Stde. bei 230°). Krystalle aus Bzl., F. 236°. — *1-Phenyl-1,3,4-triazol*, $C_8H_7N_3$. Aus Acethydrazid u. Formanilid bei 150—230° (7 Stdn.). Krystalle aus Bzl., F. 122°. *Pikrat*, F. 172°. — *Dichloracetylbenzoylhydrazindichlorid*, $CHCl_2 \cdot CCl:N \cdot N:CCl \cdot C_6H_5$ (?). Acetylbenzoylhydrazin mit PCl_5 schwach erwärmen, nach beendeter HCl-Entw. mit Ä. ausziehen, äth. Lsg. mit Eis behandeln, mit Soda stehen lassen. Krystalle aus Ä., F. 143°. (Journ. prakt. Chem. [2] **120**. 49—63. Okt. 1928.) Lindenbaum.

Gustav Heller und **Ludwig Hessel**, *Über 4-Chlor-2-aminobenzoesäure*. Diese Säure (I) verhält sich durchaus wie Anthranilsäure u. liefert die analogen heterocycl. Verbb. Ihr *Hydrazid* gibt ein *Diacetylderiv.*, welchem Formel II zu erteilen ist, da es in verd. Säuren u. Alkalien ll. ist, letzteres infolge Enolisierung. Bei höherer Temp. geht das Hydrazid in III über (vgl. dazu Heller u. Mitarbeiter, C. **1928**. I. 1660), welches durch HNO_2 in IV übergeführt wird. — Bei der Benzoylierung von I entstehen V u. VI. V addiert Hydrazin zu VII (vgl. Heller, Ber. Dtsch. chem. Ges. **48** [1915]. 1186), welches leicht zu VIII dehydratisiert werden kann. — Direkte Kondensation von I mit Chloressigsäure zu IX gelang nicht, doch konnte IX auf dem Umweg über das Nitril erhalten u. sodann in *2,2'-Dichlorindigo* übergeführt werden.

II $Cl \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} CO \cdot NH \cdot N(CO \cdot CH_3)_2 \\ NH_2 \end{matrix}$ III $Cl \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \\ NH_2 \end{matrix} > C_6H_3 \cdot Cl$

IV $Cl \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} CO \cdot N \!-\!\!-\! N \cdot CO \\ N \!=\! N \quad N \!=\! N \end{matrix} > C_6H_3 \cdot Cl$ V $Cl \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} CO \\ N \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{matrix}$

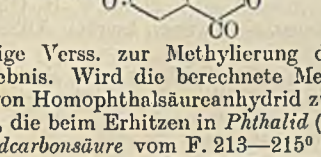
VI $Cl \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} CO_2H \\ NH \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ VII $Cl \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} CO \cdot O \\ NH \cdot C < \begin{matrix} NH \cdot NH_2 \\ C_6H_5 \end{matrix} \end{matrix}$

VIII $Cl \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} CO \cdot N \cdot NH_2 \\ N \!=\! C \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ IX $Cl \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} CO_2H \\ NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H \end{matrix}$

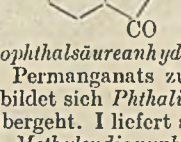
Versuche. *4-Chlor-2-aminobenzoesäure* (I). Techn. Säure nach Umfällen aus der Sodalsg. über das in Lauge wl. Na-Salz gereinigt. Aus 50%ig. Essigsäure u. A., F. 230°, nicht absol. rein (vgl. Hunn, C. **1923**. III. 919). — *Äthylester*, $C_9H_{10}O_2NCl$. Mit sd. alkoh. HCl (5 Stdn.). Nadelbüschel aus PAe., F. 41°, mit W.-Dampf flüchtig. — *Methylester*, F. 68,5°, deutlich nach Vanille riechend. — *Hydrazid*, $C_7H_8ON_3Cl$. Voriges mit 50%ig. N_2H_4-Hydrat 2 Stdn. kochen. Seidige Nädelchen aus Bzl., F. 151°. — *Diacetylderiv.*, $C_{11}H_{12}O_3N_3Cl$ (II). Mit Acetanhydrid in w. Essigester. Nadeln aus Bzl., F. 214°. — *Di-[4-chlor-2-aminobenzoesäure]-hydrazid*, $C_{14}H_{12}O_2N_4Cl_2$ (III). Hydrazid 5 Stdn. auf 200° erhitzen, mit Bzl. auskochen. Nädelchen aus A., F. 272°, wl., auch in verd. Säuren. Wird von w. verd. Alkalien nur langsam gel. — *Dichlorbisbenzazimid* (IV). Aus III in Eg. mit $NaNO_2$. Nadeln aus Essigester, F. 245°. — *4-Chlor-2,1-benzoylanthranil*, $C_{14}H_8O_2NCl$ (V). In die Pyridinlsg. von I unter Eiskühlung Benzoylchlorid tropfen, nach einigen Stdn. verd. HCl zusetzen, Prod. mit verd. NaOH verreiben. Ungel. Teil liefert perlmutterglänzende Blättchen aus Eg., F. 198°. — *4-Chlor-2-benzaminobenzoesäure*, $C_{14}H_{10}O_3NCl$ (VI). Aus vorst. NaOH-

Filtrat mit Säure oder ausschließlich, wenn man vorst. Rohprod. mit überschüssiger Säure stehen läßt. Nadeln aus Bzl., F. 219°. Geht mit w. konz. H_2SO_4 in V über. — *6-Chlor-3-phenyl-3-hydrazino-3,4-dihydrobenzoxazon*, $C_{14}H_{12}O_2N_3Cl$ (VII). Aus V in absol. A. mit 50%ig. N_2H_4-Hydrat. Seidige Nadeln aus A., F. 214°. — *7-Chlor-2-phenyl-3-aminochinazolon-(4)*, $C_{14}H_{10}ON_3Cl$ (VIII). Aus VII in Eg. (W.-Bad), mit W. verd. Nadeln aus Bzl., F. 198°. — *4-Chlor-2,1-acetanthranil*, $C_9H_6O_2NCl$. I in h. Acetanhydrid eintragen, einen Teil abdest. Gelbliche Nadeln aus Acetanhydrid, F. 145°. — *4-Chlor-2-acetaminobenzoesäure*, $C_9H_8O_3NCl$. Aus vorigem mit verd. Alkali. Nadeln aus W., F. 213°. — *7-Chlor-2-methyl-3-aminochinazolon-(4)*, $C_9H_8ON_3Cl$. Aus vorvorigem in absol. A. mit 50%ig. N_2H_4-Hydrat, nach einigem Stehen mit W. verd. Nadeln. Reduziert w. Fehlingsche Lsg. — *4-Chlorphenyl-2-glycinnitril-1-carbonsäure*, $C_9H_7O_2N_2Cl$. I in wenig Eg. unter Eiskühlung abwechselnd mit KCN u. Formaldehydlsg. versetzen, ½ Stde. auf 80° erhitzen, mit W. durchrühren. Nach Umfällen aus Soda + HCl gelbliche Prismen aus Toluol, F. 215° (Zers.). — *4-Chlorphenyl-2-glycin-1-carbonsäure*, $C_9H_8O_4NCl$ (IX). Aus vorigem mit 50%ig. KOH (W.-Bad). Rötliche Nädelchen aus Eg., F. 228°. *Dimethylester*, Nadeln aus Bzl., F. 189°; geht mit sd. $NaOCH_3$ nicht in Chlorindoxylsäureester über. — *2,2'-Dichlorindigo*, $C_{16}H_8O_2N_2Cl_2$. IX mit Acetanhydrid u. Na-Acetat 1 Stde. kochen, mit W. zers., erstarrtes Prod. mit Ä. durchschütteln, Lsg. mit etwas PAe. versetzen, Filtrat verdampfen, Rückstand mit verd. Alkali erwärmen, Farbstoff mit A. auskochen. (Journ. prakt. Chem. [2] **120**. 64—73. Okt. 1928. Leipzig, Univ.) Lindenbaum.

Thomas Stevens Stevens und **James Leggat Wilson**, *Die Enolisierung von Homophthalsäureanhydriden. 4,5-Methylendioxyhomophthalsäureanhydrid*, $C_{10}H_6O_5$ (I). Aus der Säure mit einem Überschuß von Acetylchlorid durch mehrstd. Kochen. Aus Bzl. Nadeln vom F. 178—180°. Wird nicht leicht von Br angegriffen, gibt mit $FeCl_3$ braunen Nd. unter den Bedingungen, wie sie von Davies u. Poole (vgl. C. **1928**. II. 666) für Homophthalsäureanhydrid angegeben sind.



I

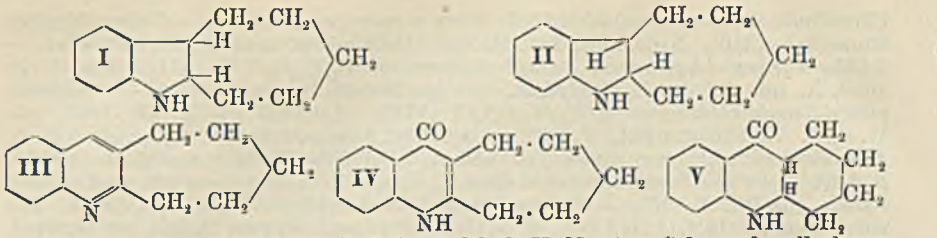


II

Vorläufige Verss. zur Methylierung des *Homophthalsäureanhydrids* führten zu keinem Ergebnis. Wird die berechnete Menge wss. Permanganats zu einer eiskalten alkal. Lsg. von Homophthalsäureanhydrid zugefügt, bildet sich *Phthalidcarbonsäure* (II) vom F. 151°, die beim Erhitzen in *Phthalid* (F. 73°) übergeht. I liefert analog *Methylendioxyphthalidcarbonsäure* vom F. 213—215° (Zers.) u. *Methylendioxyphthalid*, F. 188 bis 189°. (Journ. chem. Soc., London **1928**. 2827—28. Okt. 1928. Glasgow, Univ.) Poetsch.

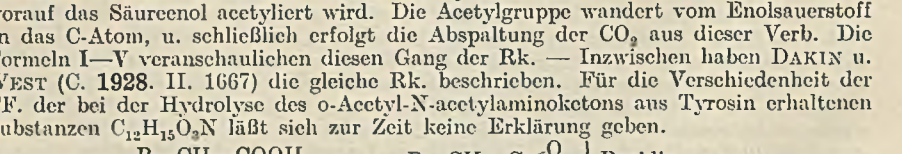
F. Chemnitius, *Zur Darstellung der Phenylchinolincarbonsäure*. Darst. durch Kondensation von Brenztraubensäure u. Benzylidenanilin in methylalkoh. Lsg. Genaue Beschreibung auch der Darst. von Brenztraubensäure u. Benzylidenanilin. (Pharmaz. Zentralhalle **69**. 549—51. 30/8. 1928.) A. Müller.

William Henry Perkin jr. und **Sidney Glenn Preston Plant**, *Stereoisomerie in polycyclischen Systemen*. V. (IV. vgl. C. **1928**. I. 2616.) Die früheren Unterss. werden auf Systeme ausgedehnt, die siebengliedrige Ringe enthalten. Theoret. ist in der trans-Konfiguration des *2,3,4,5,11,12-Hexahydroheptindols* (II) weniger Spannung zu erwarten als im trans-Hexahydrocarbazol. Deshalb war vorauszusehen, daß bei der Red. von 2,3,4,5-Tetrahydroheptindol mit Sn u. HCl in wss. A. beide stereoisomeren Hexahydroderivv. in verhältnismäßig großer Menge entstehen. Dies trat aber nicht ein; bei der Red. wurde fast ausschließlich eine einzige Form, wahrscheinlich cis (I), erhalten. Die Isolierung der geringen Mengen der zweiten Form (höchstens 5%) wurde nicht versucht. Angesichts dieser Ergebnisse erschien eine Unters. der Red. von *7,8,9,10-Tetrahydroheptachinolin* (III) von Interesse. Auch hier sollten theoret. beide Isomeren der Hexahydroverb. auftreten, doch lieferte auch dieser Vers. nur ein einziges Octahydroprod. Ein Vers., ein stereoisomeres Octahydroprod. durch Red. von 11-Keto-5,7,8,9,10,11-hexahydroheptachinolin (IV) darzustellen, lieferte dasselbe Octahydroderiv. — Die Red. von *Tetrahydroacridin* mit Sn u. HCl in wss. A. (Perkin u. Sedgwick, C. **1925**. I. 652) liefert die isomeren Octahydroacridine A (F. 82°) u. B (F. 72°) im ungefähren Verhältnis 1 : 4. *Tetrahydroacridon* liefert mit Na-Amalgam nur Octahydroacridin A, mit Sn u. HCl in wss. A. eine geringe Menge *Hexahydroacridon* (V).



Versuche. *2,3,4,5-Tetrahydroheptindol*, $C_{13}H_{15}N$. Aus *Suberonphenylhydrazon* (Nadeln aus verd. A., F. 72°) mit verd. H_2SO_4 auf dem Wasserbad. Tafeln aus A. F. 144°. *Pikrat*, dunkelrote Tafeln aus A., F. 142°. — *2,3,4,5,11,12-Hexahydroheptindol*, $C_{13}H_{17}N$ (I). Aus Tetrahydroheptindol in A. mit Sn u. konz. HCl. Tafeln aus A. F. 77°. Das HCl-Salz ist in viel W. l., die Base wird durch NH_3 gefällt. *Pikrat*, gelbe Prismen aus A., F. 176° (Zers.). *Acetylverb.* $C_{15}H_{19}ON$, Nadeln aus verd. A., F. 87°. *Benzoylverb.* $C_{20}H_{21}ON$, Prismen aus A., F. 116°. — *Suberon-p-bromphenylhydrazon*. Tafeln, F. 57°. Zers. sich an der Luft rasch. Gibt, mit verd. H_2SO_4 gekocht, *7-Brom-2,3,4,5-tetrahydroheptindol*, $C_{13}H_{14}NBr$. Tafeln aus A., F. 129—130°, die keinen bas. Charakter aufweisen. (Wird aus der Lsg. in konz. H_2SO_4 durch W. gefällt.) Bei der Red. mit Sn u. HCl wird das Br zum Teil abgespalten. — *5,7,8,9,10,11,14,15-Octahydroheptachinolin*, $C_{14}H_{19}N$, $C_{21}H_{23}ON$. Durch Red. von 7,8,9,10-Tetrahydroheptachinolin (III) mit Sn + konz. HCl in A. Entsteht auch durch Red. von IV mit Na-Amalgam. Reinigung über die Benzoylverb. Farblose Fl. Kp.$_{24}$ 203°. *Pikrat*, orangerote Prismen aus A. F. 196°. *Benzoylverb.* $C_{21}H_{23}ON$, Prismen aus A. F. 145°. — *11-Keto-5,7,8,9,10,11-hexahydroheptachinolin*, $C_{14}H_{15}ON$ (IV). Anthranilsäure u. Suberon werden 1 Stde. auf 120° u. 15 Min. auf 210° erhitzt. Tafeln aus A. F. 344 bis 345°. Wl. in Bzl. — Bei der Red. von 27 g *Tetrahydroacridin* in A. mit Sn u. konz. HCl werden insgesamt 4,7 g *Octahydroacridin A* u. 17,3 g *Octahydroacridin B* gewonnen. — *Hexahydroacridon*, $C_{13}H_{15}ON$ (V). Aus Tetrahydroacridin mit Sn u. konz. HCl in A. Gelbe Tafeln aus A. F. 180°. Ll. in verd. HCl. *Oxim*, $C_{13}H_{16}ON_2$. Schwach gelbe Prismen aus A. F. 215—216°. (Journ. chem. Soc., London **1928**. 2583—90. Sept. Oxford, Dyson Perrins Lab.) Ostertag.

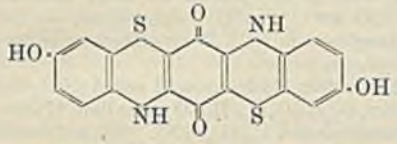
P. A. Levene und **Robert E. Steiger**, *Die Wirkung von Acetanhydrid und Pyridin auf Aminosäuren.* (Vgl. C. **1928**. I. 495.) Die weitere Unters. der früher mitgeteilten Rk. hat ergeben, daß die Ggw. von Aceton belanglos ist. Die Rk. findet auch statt mit reinstem Acetanhydrid u. reinstem Pyridin. Wie nunmehr gezeigt wird, sind die Rk.-Prodd. aufzufassen als substituierte Acetylaminoacetone, entsprechend Formel V. Die Rk. wurde ausgeführt mit *Phenylaminoessigsäure*, *Phenylalanin*, *l-Tyrosin* u. *Phenylmethylaminoessigsäure*. Im ersten Falle wurde die Konst. des Rk.-Prod. durch Verseifung zum 1-Phenyl-1-aminoaceton u. Kondensation desselben zum 3,6-Dimethyl-2,5-diphenylpyracin bewiesen. — Wesentlich für die Erklärung des Rk.-Mechanismus ist :1. Daß Phenylmethylaminoessigsäure dabei nur das n. Acetylderiv. liefert, ohne daß eine Abspaltung von CO_2 eintritt. 2. Daß l-Tyrosin ein inakt. Acetylaminoketon liefert. Erforderlich für den Eintritt der Rk. scheint also die Ggw. eines H-Atoms am α-C-Atom zu sein. Unter dem Einfluß des Pyridins findet alsdann Enolisation statt, worauf das Säureenol acetyliert wird. Die Acetylgruppe wandert vom Enolsauerstoff an das C-Atom, u. schließlich erfolgt die Abspaltung der CO_2 aus dieser Verb. Die Formeln I—V veranschaulichen diesen Gang der Rk. — Inzwischen haben Dakin u. West (C. **1928**. II. 1667) die gleiche Rk. beschrieben. Für die Verschiedenheit der FF. der bei der Hydrolyse des o-Acetyl-N-acetylaminoketons aus Tyrosin erhaltenen Substanzen $C_{12}H_{15}O_3N$ läßt sich zur Zeit keine Erklärung geben.



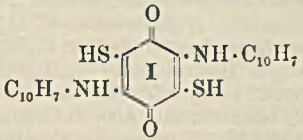
Versuche. Die Rk. wurde allgemein in der Weise ausgeführt, daß 0,1 Mol. der Aminosäure mit einer Mischung von 100 g Acetanhydrid u. 100 g Pyridin solange

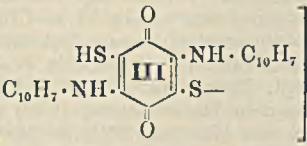
auf 90° erwärmt werden, bis die CO_2-Entw. aufgehört hat. Zum Umkrystallisieren der Rk.-Prodd. benutzt man am besten Ketone, z. B. Aceton oder Äthylmethylketon. — *1-Phenyl-1-acetylaminoaceton*, $C_{11}H_{13}O_2N$, F. 100—101°. — *1-Phenyl-1-aminoacetonhydrochlorid*, $C_9H_{12}ONCl$, aus absol. A. Krystalle vom F. 203° unter vorheriger Rotfärbung. — *3,6-Dimethyl-2,5-diphenylpyrazin*, $C_{18}H_{16}N_2$, aus A. Krystalle vom F. 124 bis 125°. — *1-Benzyl-1-acetylaminoaceton*, $C_{12}H_{15}O_2N$, F. 95—95,5°. — *1-Benzyl-1-aminoacetonhydrochlorid*, $C_{10}H_{14}ONCl$, F. 123—125°. — *3,6-Dimethyl-2,5-dibenzylpyrazin*, $C_{20}H_{20}N_2$, F. 100—105°. — *1-(Acetyl-p-oxybenzyl)-1-acetylaminoaceton*, $C_{14}H_{17}O_4N$, aus l-Tyrosin, F. 123—124°. — *1-(p-Oxybenzyl)-1-aminoacetonhydrochlorid*, $C_{10}H_{14}O_2NCl$, F. 165—166°. — *3,6-Dimethyl-2,5-di-(p-oxybenzyl)-pyrazin*, $C_{20}H_{20}O_2N_2$. — *Acetylphenylmethylaminoessigsäure*, $C_{11}H_{13}O_3N$, aus abs. A. Krystalle vom F. 192—193,5°. (Journ. biol. Chemistry **79**. 95—103. Sept. 1928. New York, Rockefeller-Inst. for medical Research.) Ohle.

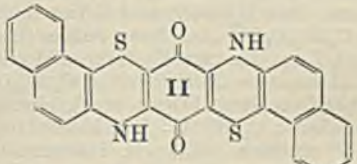
Rinnosuke Shibata und **Shiutaro Teshima**, *Untersuchungen über Dibenzodithiazinchinone, eine Gruppe von Küpenfarbstoffen.* III. *Dioxyderivate.* (I. u. II. vgl. C. **1928**. I. 2619. 1775.) Aus Chloranil u. p-Aminophenol erhält man nach dem in der 1. Mitt. beschriebenen allgemeinen Verf. *Dioxydibenzodithiazinchinon* (nebenstehend), braunschwarzes Pulver ohne F., unl. außer in verd. Alkali, daraus durch HCl unverändert fällbar. Färbt aus alkal. Hydrosulfitküpe blaugrau. — Mit p-Phenetidin entsteht der entsprechende *Diäthyläther*, tiefblaues Pulver ohne F., unl. Färbungen blau. Wird durch HBr (D. 1,49) im Rohr (160—170°, 4 Stdn.) zu vorigem entäthyliert. Mit HNO_3 liefert es das entsprechende *Disulfoxyd*, braunrotes Pulver, welches ein krystallin. Na-Salz bildet. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **31**. 243 B—44 B. Okt. 1928.) Lb.



Rinnosuke Shibata, *Untersuchungen über Dibenzodithiazinchinone, eine Gruppe von Küpenfarbstoffen.* IV. *Dinaphthodithiazinchinon.* (III. vgl. vorst. Ref.) Behandelt man das aus Chloranil u. β-Naphthylamin nach dem allgemeinen Verf. dargestellte Mercaptan I mit einer etwas S enthaltenden Na_2S-Lsg., so entsteht $\alpha_1,\beta_1,\alpha_1',\beta_1'$-*Dinaphthodithiazinchinon* (II). In kleiner Menge bildet es sich schon bei der Darst. von I, dessen Isolierung überhaupt nicht erforderlich ist. Man behandelt das Rk.-Gemisch aus Di-β-naphthylaminodichlorchinon u. Na_2S direkt mit Na_2S-S-Lsg. Andere Oxydationsmittel, auch schon der Luft-O, führen I in das *Disulfid* III über,







welches durch Na_2S leicht wieder zu I reduziert u. daher durch Na_2S + S ebenfalls in II übergeführt wird. Dagegen wird II nicht aus 2,5-Di-β-naphthylaminobenzochinon u. Na_2S + S erhalten. Bei obiger Darst. wirkt offenbar der S oxydierend, u. das Na_2S verhindert den Übergang von I in III. — Statt II wäre auch die lineare Form denkbar, jedoch hält Vf. die trans-bisangulare Form für wahrscheinlicher. — II bildet mkr. grüne Nadeln ohne F. u. färbt aus alkal. Hydrosulfitküpe grün. Mit HNO_3 liefert es das entsprechende *Disulfoxyd*, orangerotes Pulver; Na-Salz rot, krystallin.; Cu-Salz violett. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **31**. 244B bis 246B. Okt. 1928. Sendai, Univ.) Lindenbaum.

Hermann Leuchs, **Kurt Bender** und **Werner Wegener**, *Über das Verhalten von Abkömmlingen der Hanssenschen Säure $C_{19}H_{22}O_6N_2$, besonders bei der Oxydation mit Brom und mit Quecksilberoxyd.* (*Über Strychnosalkaloide, 47.*) (46. vgl. C. **1926**. I. 2357.) (Frühere Arbeiten über die Hanssensche Säure vgl. Leuchs u. Mitarbeiter,

C. **1922**. III. 1198. **1926**. I. 405.) Von der Säure $C_{19}H_{22}O_8N_2$ (l. c.) wurde auch ein *Semicarbazon* erhalten. Da die Säure nur ein CO enthält, ist die frühere Annahme der Oxydation von $>C:C<$ zu $>CO$ $OC<$ bei der Br-Oxydation der Hanssen-schen Säure, $C_{19}H_{22}O_6N_2$, nicht haltbar. Vielmehr scheinen 2 OH an die reduzierbare Doppelbindung angelagert u. eine CH(OH)-Gruppe zu CO oxydiert zu werden. Dieses CO wird wahrscheinlich durch Na-Amalgam wieder reduziert, denn es entsteht eine Säure $C_{19}H_{24}O_8N_2$ mit vermutlich 3 OH. Die übrigen 5 O sind wohl wie in $C_{19}H_{22}O_6N_2$ in der $>N\cdot CO$-Gruppe u. 2 CO_2H enthalten. — Säure $C_{19}H_{22}O_8N_2$ wird durch HgO zur Säure $C_{19}H_{22}O_9N_2$ weiteroxydiert, deren bas. Eigg. so weit abgeschwächt sind, daß ihre Salze durch W. dissoziiert werden. Die Rk. scheint in einer Dehydrierung u. H_2O-Aufnahme durch die Säureamidgruppe zu bestehen u. muß mit den durch die zweite Br-Oxydation eingeführten Gruppen zusammenhängen, da die Säuren $C_{19}H_{22}O_6N_2$ u. $C_{19}H_{24}O_6N_2$ (l. c.) durch HgO nicht angegriffen werden. Säure $C_{19}H_{22}O_9N_2$ entsteht auch durch HgO-Oxydation der reduzierten Säure $C_{19}H_{24}O_8N_2$. — Die reduzierte Säure $C_{19}H_{24}O_6N_2$ wird durch Br nicht, wie erwartet, zu einem Keton $C_{19}H_{22}O_6N_2$, sondern im wesentlichen zu einer Säure $C_{19}H_{26}O_9N_2$ oxydiert. Wahrscheinlich erfolgt erst H_2O-Aufnahme, dann Dehydrierung u. Anlagerung von 2 OH, jedoch an einer anderen Stelle wie oben. Die neue Säure wird durch HgO zu $C_{19}H_{24}O_9N_2$ dehydriert. — Die Ag-Salze der Säuren $C_{19}H_{24}O_6N_2$ u. $C_{19}H_{22}O_8N_2$ reagieren mit CH_3J verschieden; erstere liefert ein *Methylbetain*, letztere nur den *Methylester*.

Versuche. *Säure* $C_{19}H_{22}O_8N_2$ (l. c.). Auch aus dem Hydrobromid mit Ag_2CO_3 bei 0°, im Vakuum einengen, auf 100° erhitzen. *Sulfat*, $C_{19}H_{22}O_8N_2$, H_2SO_4, aus dem Hydrobromid mit Ag_2SO_4 u. H_2SO_4, Blättchen. — *Dimethylester*, $C_{21}H_{26}O_8N_2$. Hydrobromid 15 Min. mit 15%ig. methylalkoh. HCl kochen, verdampfen, mit Bicarbonat u. Chlf. behandeln. Nadeln u. Prismen aus CH_3OH, F. 225—227° (Zers.), neutral reagierend. *Nitrat*, $C_{21}H_{27}O_{11}N_3$, aus n. HNO_3 bei 0°, Tafeldrusen. — *Monomethylester*, $C_{20}H_{24}O_8N_2$. 1. Aus der CH_3OH-Mutterlauge des vorigen als *Nitrat*, $C_{20}H_{25}O_{11}N_3$, Nadeln. 2. Frei aus dem Ag-Salz (dieses aus dem Hydrobromid mit Ag_2CO_3) u. CH_3J. Gallerte. — *Semicarbazon*, $C_{20}H_{25}O_8N_5$, Tafeln. *Nitrat*, Tafeln. *Hydrochlorid*, $C_{20}H_{26}O_8N_5Cl$, Polyeder u. Tafeln. — *Säure* $C_{19}H_{22}O_9N_2$. Hydrobromid von $C_{19}H_{22}O_8N_2$ mit HgO in W. kochen, n. HBr zugeben, Filtrat mit H_2S behandeln, einengen. Das *Hydrobromid*, $C_{19}H_{23}O_9N_2Br + 3\,H_2O$, bildet Prismen aus n. HBr. Daraus schon mit w. W., völlig mit Lauge die freie Säure, blumenkohlartige Gebilde mit ca. $3\,H_2O$ aus W., Prismen mit $2\,H_2O$ aus CH_3OH. *Hydrochlorid*, $C_{19}H_{23}O_9N_2Cl$, Prismen oder Blättchen aus n. HCl mit $3\,H_2O$. — *Säure* $C_{19}H_{24}O_8N_2$. Hydrobromid von $C_{19}H_{22}O_8N_2$ in verd. NaOH mit Na-Amalgam bei 0° schütteln. Zusatz von $AgNO_3$ liefert das *Nitrat*, $C_{19}H_{25}O_{11}N_3$, Blättchen aus W. + HNO_3. Mit HBr erhält man das *Hydrobromid*, $C_{19}H_{25}O_8N_2Br$, Blättchen aus W., Tafeldrusen aus n. HBr, daneben bisweilen ein *Hydrat*, $C_{19}H_{27}O_9N_2Br$, Lanzette. Das Hydrobromid liefert mit HgO obiges Hydrobromid $C_{19}H_{23}O_9N_2Br$. — *Säure* $C_{19}H_{24}O_6N_2$. Aus ihren Salzen (l. c.) mit verd. Lauge. Tafeln aus W. *Ag-Salz*, $C_{19}H_{23}O_6N_2Ag$, aus dem Hydrobromid mit Ag_2CO_3 bei 100°, mit Aceton fällen. Drusen u. Blättchen. — *Methylbetain*, $C_{20}H_{26}O_6N_2 + CH_3OH$. Voriges Ag-Salz mit CH_3J in CH_3OH kochen, Filtrat stark einengen. Polyeder aus wenig W. + CH_3OH. — *Brommethylat*, $C_{20}H_{27}O_6N_2Br$. Mutterlauge des vorigen oder dieses selbst mit n. HBr auf 100° erhitzen. Säulen u. Prismen aus n. HBr. Geht mit Ag_2CO_3 in W. bei 100° wieder in voriges über. — *Jodmethylat*, $C_{20}H_{27}O_6N_2J$. Ebenso mit h. verd. HJ. Prismen von saurer Rk. — *Dihydrazid*, $C_{19}H_{28}O_4N_6$. Aus dem Dimethylester (l. c.) u. N_2H_4-Hydrat in CH_3OH bei 100°. Nadeln u. Prismen aus W. + A., F. 265—268° (Zers.), bas. reagierend. — *Hydrobromid*, $C_{19}H_{25}O_6N_2Br + 3\,H_2O$. Mit Na-Amalgam reduzierte Lsg. von $C_{19}H_{23}O_6N_2Br$ im Vakuum verdampfen, mit n. HBr aufnehmen. Prismen aus W. oder n. HBr. — *Säure* $C_{19}H_{26}O_9N_2$. Aus vorigem mit 2-n. Br-HBr u. W. (100°, 3 Stdn.) als *Hydrobromid*, $C_{19}H_{27}O_9N_2Br$. Tafeln u. Rhomben aus n. HBr. Daraus mit verd. Lauge die freie Säure, Rhomben u. Prismen. *Nitrat*, Prismen. Bei der Oxydation entsteht als Nebenprod. etwas $C_{19}H_{25}O_8N_2Br$. — *Säure* $C_{19}H_{24}O_9N_2$. Aus vorigem Hydrobromid mit HgO in sd. W. Prismen, auch Tafeln u. Säulen aus W. + Aceton, dann W. *Hydrobromid*, $C_{19}H_{25}O_9N_2Br$, Prismen aus n. HBr. *Hydrochlorid*, Prismen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**. 2349—58. 7/11. 1928. Berlin, Univ.) Lindenbaum.

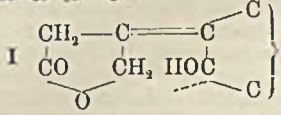
Géza Zemplén und **Árpád Gerecs**, *Beiträge zur Konstitution des Solanins.* *Solanin* zerfällt bekanntlich bei der Hydrolyse in *Solanidin* u. ein Gemisch von Zuckern, die als *Glucose*, *Galaktose* u. *Rhamnose* erkannt worden waren. Da über die Art der Verknüpfung dieser Komponenten bisher nur Vermutungen geäußert worden sind, haben

Vff. die Lsg. dieser Frage in Angriff genommen u. zwar mit Hilfe der schon in anderen Fällen bewährten Methode der HBr-Eg.-Spaltung des völlig acetylierten Solanins. Die Acetylierung des Solanins gelingt entgegen den Angaben von Heiduschka u. Sieger (C. **1917**. I. 867) leicht mit Acetanhydrid u. Na-Acetat. Bei der Spaltung mit HBr-Eg. entsteht ein *acetyliertes Solanidinglucosid* u. das *Acetobromderiv. einer Biose* aus *Galaktose* u. *Rhamnose*. Dieses Disaccharid liefert bei der jodometr. Oxydation eine Rhamnosidogalaktonsäure, deren Konst. aus der Bldg. von Methylfurfurol bei der Dest. mit HCl erschlossen wird. Daraus folgt, daß im Solanin das Alkaloid an ein Trisaccharid gebunden ist, das als Rhamnosidogalaktosidoglucose zu bezeichnen wäre. Als bester Ausdruck für die Zus. des *Solanins* wurde die Formel $C_{44}H_{71}O_{15}N$, für das *Solanidin* $C_{26}H_{41}ON$ gefunden.

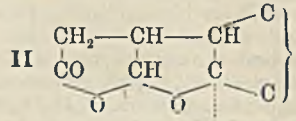
Versuche. *Solanin*, $C_{14}H_{71}O_{15}N$, $[\alpha]_D = -59{,}45^0$. — *Acetylsolanin*, $C_{20}H_{97}O_{28}N$, Reinigung durch Eintropfen einer sehr konz. Chlf.-Lsg. in die 10-fache Menge trocknen Ä. Amorphes Pulver; C ber. 59,97%, gef. 56,44%. Die Abweichung im C-Geh. beruht wahrscheinlich auf einer Umwandlung des Solanidinkomplexes. F. 204—205°, $[\alpha]_D^{20} = -34{,}96$ (absol. A.). Unl. in W., Ä. u. PAe. — Die Spaltung in *acetyliertes Solanidinglykosid* (I) u. das *Acetobromderiv.* der *Rhamnosidogalaktose* (II) erfolgt durch 1-std. Einw. einer Mischung von 100 ccm Chlf. u. 100 ccm HBr-Eg., welche auf 100 g Eg. 70 g HBr enthielt, auf 50 g Solaninacetat. Trennung von I u. II durch Eintropfen der stark konz. Lsg. des Gemisches in Chlf. u. Ä., wobei sich I ausscheidet. Gelbe Paste, die beim Stehen unter absol. Ä. pulvrig wird. F. 115—120°, Zers. $[\alpha]_D^{20} = -8{,}01^0$ (absol. A.). Unl. in W., Ä., Bzn., Bzl., leichter in Aceton, besonders in der Wärme, sonst mehr oder weniger ll. Zur Spaltung von I wird dieses in A. gelöst u. entweder zuerst mit NaOH die Acetylgruppen verseift oder gleich mit dem gleichen Vol. 10%ig. HCl eine halbe Stde. gekocht. Nach Abdest. des A. im Vakuum wird mit 5%ig. wss. HCl die Hydrolyse zu Ende geführt. Nach Ausfällen des Solanidins u. seiner Verunreinigungen wird die Glucose einerseits als Pentacetat, andererseits als Glucosazon identifiziert. II wird durch Eindampfen der Mutterlauge von I gewonnen, in feuchtem Aceton mit Ag_2CO_3 entbromt u. in Chlf. mit Na-Äthylat verseift. Abtrennung von Resten des Solanidins u. Verunreinigung desselben mit bas. Pb-Acetat, wobei ein Überschuß dieses Reagenzes zu vermeiden ist, da der Nd. darin l. ist. Die Rhamnosidogalaktose bleibt beim Eindampfen der wss. Lsg. als Sirup zurück, der durch Ausziehen mit w. A. gereinigt u. schließlich pulverförmig wird. Ist hygroskop. u. in wss. Lsg. opt. inaktiv. Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**. 2294—2300. 7/11. 1928. Budapest, Techn. Hochsch.) Ohle.

Walter A. Jacobs und **Alexander Hoffmann**, *Periplocymarin und Periplogenin*. Aus der zur Familie der Asclepiadaceen gehörigen Periploca graca isolierte Lehmann (Arch. für Pharmacie **235** [1897]. 157) das Glucosid *Periplocin*, das in krystallisierter Form erhalten wurde u. eine charakterist. Herzwrkg., ähnlich wie die Digitalisglucoside zeigt. Bei der Hydrolyse erhielt Lehmann das Aglykon *Periplogenin* u. einen reduzierenden Zucker. — Die Unters. eines von Merk & Co., Darmstadt überlassenen u. gleichfalls als Periplocin bezeichneten amorphen Präparates ergab jedoch die Anwesenheit eines Desoxyzuckers. Dieses amorphe Prod. ist offenbar nicht einheitlich. Bei der Behandlung mit Strophanthobiase aus den Samen von Strophanthus courmonti gelang es, ein krystallisiertes Prod. abzutrennen, das dem Cymarin sehr ähnlich ist, u. dem die Formel $C_{30}H_{46}O_8 \cdot CH_3OH$ zukommt. Das gleiche Prod., das die Vff. als *Periplocymarin* bezeichnen, isolierten sie aus den Stämmen von Periploca graeca aus dem russ. Schwarzen-Meergebiet. Die weitere Unters. dieses Präparates ergab, daß bei der Hydrolyse neben Periplogenin ein Zuckermethyläther, wahrscheinlich *Cymarose*, $C_7H_{14}O_4$, entsteht. Dem *Periplogenin* ist die Zus. $C_{23}H_{24}O_6$ zuzuschreiben, abweichend von den Formulierungen von Lehmann als $C_{24}H_{34}O_5$. Periplogenin ist also isomer mit Gitoxigenin. Es enthält eine ungesätt. Lactongruppe u. nimmt daher ein H_2 auf bei der katalyt. Hydrierung unter Bldg. von *Dihydroperiplogenin*. Periplogenin gibt die Legalsche Rk., aber sein Hydrierungsprod. nicht mehr. Es spricht nicht auf Ketonreagenzien an u. enthält drei OH-Gruppen, von denen jedoch nur eine benzoyliert werden kann. Methylalkohol. Alkali verwandelt Periplogenin in *Isoperiplogenin*, eine Umwandlung, die dem Verh. des Strophanthidins u. Digitoxigenins entspricht. Das Isoperiplogenin gibt die Legalsche Probe nicht mehr u. kann auch nicht mehr hydriert werden. Bei der Verseifung liefert es eine Oxyaldehydsäure, deren Salz bei der Oxydation mit Hypobromit eine Lactonsäure, die *Isoperiplogensäure*, $C_{23}H_{34}O_6$, liefert. Vff. nehmen danach an, daß das *Periplogenin* ein $\Delta^{\beta,\gamma}$-Lacton mit 23 C-Atomen u. 4 gesätt. Ringen ist. Die eine Carbinolgruppe hat wahrscheinlich tertiären Charakter

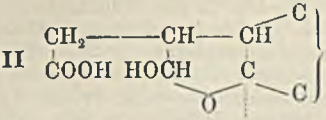
entsprechend Formel I. Dem *Isoperiplogenin* kommt mithin Formel II, der Oxyaldehydsäure Formel III u. der *Isoperiplogensäure* Formel IV zu. Die Oxydation des Isoperiplogeninsäureesters mit CrO_3 lieferte zu geringe Ausbeuten des Ketolactonesters, so daß seine Unters. nicht fortgesetzt werden konnte. — Auf Grund dieser Ergebnisse ist es wahrscheinlich, daß das krystallisierte *Periplocin* von Lehmann keine Hexose sondern ein Disaccharid enthält. Seine Analysenzahlen stimmen ausgezeichnet zu der Formel $C_{36}H_{56}O_{13} \cdot H_2O$.



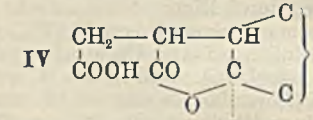
I



II



III



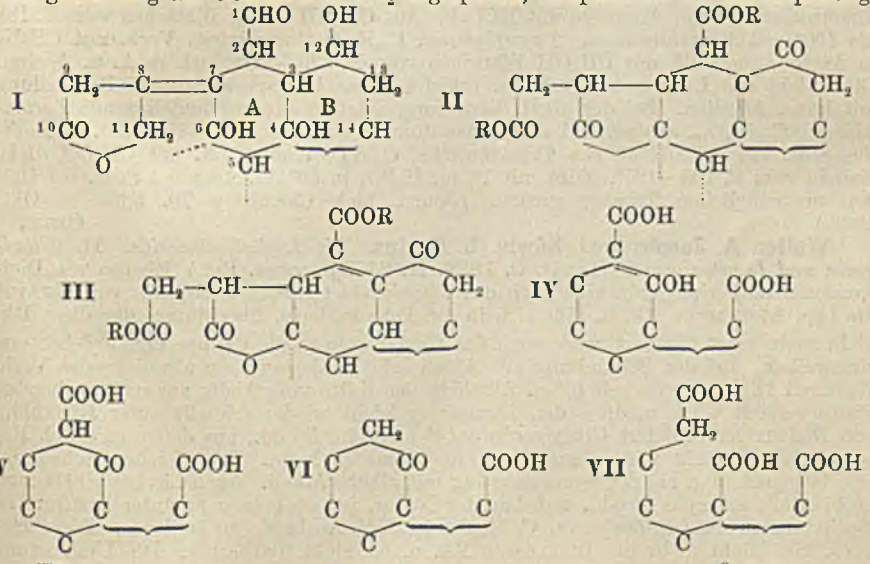
IV

Versuche. *Periplocymarin*, $C_{30}H_{46}O_8$. Die getrockneten Stämme u. Äste, die noch die Rinde enthalten, werden zu einem feinen Pulver zermahlen u. mit 70%ig. A. erschöpfend extrahiert. Die Extrakte reinigt man durch Fällen mit bas. Pb-Acetat u. entfernt den Überschuß derselben mit Na-Phosphat. Der im Vakuum vom A. befreiten Lsg. werden die dabei ausfallenden harzigen Stoffe mit Ä. entzogen u. der bei weiterer Konz. ausfallende Sirup wurde durch Behandlung mit Chlf. abgetrennt, wobei er sich jedoch nicht löste, sondern eine dritte Schicht zwischen Chlf. u. W. bildet. — Die wss. Lsg. wurde dann mit Na_2CO_3 auf $p_H = 6$ gebracht u. unter Chlf. 7 Tage bei 38° mit Strophanthobiase behandelt. Die durch wiederholtes Ausschütteln der wss. Lsg. gewonnenen Chloroformextrakte geben nach dem Einengen mit PAe. einen farblosen Nd., der beim Umkrystallisieren aus CH_3OH *Periplocymarin* mit 1 Mol. Krystall-A. liefert, der schon teilweise beim Trocknen an der Luft abgegeben wird. Nadeln vom F. 148°, ll. in Chlf., Aceton, A., wl. in W., unl. in Ä. Gibt die Rk. von Keller-Kiliani auf Desoxyzucker. $[\alpha]_D^{27} = +29°$ (95%ig. A.; $c = 0{,}943$; für die getrocknete Substanz). — *Periglogenin*, $C_{23}H_{34}O_5$, aus vorst. Verb. in A. mit 10%ig. wss. HCl 4 Stdn. bei Zimmertemp. Aus A. mit W. Prismen oder Platten mit 1,5 Mol. Krystallwasser vom F. 135—140°. Der F. ist nicht charakterist. Aus verd. A. umkrystallisierte Präparate zeigten den F. 168—169°. Aus CH_3OH dicke Prismen, die CH_3OH enthalten u. bei 140° sintern, aber bis 235° nicht schm. Ist in konz. H_2SO_4 sofort l. mit orangegelber oder glänzend goldiger Farbe. Die Lsg. färbt sich an der Luft allmählich von oben her tief indigoblau. $[\alpha]_D^{27} = +31{,}50$ (A.; $c = 1{,}04$). *Benzoat*, $C_{30}H_{38}O_6$, mit Benzoylchlorid in Pyridin, aus 95%ig. A. dicke keilförmige Krystalle vom F. 235°. — *Dihydroperiplogenin*, $C_{23}H_{36}O_5$, durch Hydrierung von Periplogenin mit Pt-Schwarz, aus verd. A. Prismen oder dicke Nadeln vom F. 204°, ll. in A., Aceton, Chlf., swl. in Ä. u. W. — *Isoperiplogenin*, $C_{23}H_{34}O_5$, aus A. Blättchen vom F. 258° aus verd. A. Nadeln oder Blättchen vom F. 248°, ll. in Chlf., Aceton, A., unl. in Ä. u. W. Ist in konz. H_2SO_4 ll. mit tiefweinroter Farbe, die von der Oberfläche her langsam nach blau umschlägt. — *Isoperiplogensäure*, $C_{23}H_{34}O_6$, aus A. mit W. sechseckige Blättchen mit 1 H_2O vom F. 214° (Aufschäumen), l. in A. u. Aceton, wl. in Chlf., unl. in Ä. u. W. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist tief bernsteinfarbig. *Methylester*, $C_{24}H_{36}O_6$, aus vorst. Verb. mit CH_2N_2 in Aceton, aus Aceton lange Prismen u. Nadeln vom F. 250°. (Journ. biol. Chemistry 79. 519—30. Okt. 1928.) Ohle.

Walter A. Jacobs und **Alexander Hoffmann**, *Strophanthin*. XV. *Hispidus-Strophanthin*. (XIV. vgl. C. 1928. I. 524, vgl. auch vorst. Ref.) Da an der Identität der Strophanthine aus Strophantus kombe u. Strophantus hispidus Zweifel bestanden, haben Vff. Hispidus-Strophanthin aus einer Droge einwandfreier Herkunft isoliert u. näher untersucht. Wie in früheren Mitteilungen gezeigt worden ist, besteht das sogenannte „krystalline K-Strophanthin“ (aus Strophanthus kombe) aus einer Mischung von Cymarin, Glucosidocymarin (K-Strophanthin-β) u. amorphen Polyglucosido-cymarinen. Ferner wurde gezeigt, daß das sogenannte „amorphe K-Strophanthin“ gleichfalls ein Gemisch von Glucosederivv. des Cymarins darstellt, das mit Hilfe der Strophanthobiase (aus den Samen von Strophanthus curmonti) zu Glucose u. Cymarin hydrolysiert werden kann. Dieses Ferment vermag jedoch, wie nunmehr gezeigt wird, nicht das

amorphe Hispidusstrophanthin in der Weise zu hydrolysieren, daß Cymarin entsteht. Dagegen gelingt es, mit einer aus den Samen von Strophanthus-hispidus extrahierten Strophanthobiase diese Spaltung zu verwirklichen. Daraus geht hervor, daß auch das Hispidusstrophanthin ein Gemisch von Glucosiden des Strophanthidins ist, bestehend aus freiem Cymarin u. Verbb. desselben mit Glucose. In den letzteren ist jedoch die Bindung zwischen Cymarin u. Glucose von anderer Art als in den entsprechenden Verbb. des Kombestrophanthins. Ob noch andere Zucker als Bestandteile dieser Glucoside in Betracht kommen, bedarf einer weiteren Unters. Bisher haben Vff. keine Anhaltspunkte dafür gefunden. Hispidusstrophanthin ist also chem. verschieden von K-Strophanthin, ein Umstand, der in bezug auf die pharmakolog. Wirksamkeit dieser Herzgifte zu beachten ist. (Journ. biol. Chemistry **79**. 531—37. Okt. 1928.) Ohle.

Walter A. Jacobs und **Edwin L. Gustus**, *Strophanthin.* XVI. *Abbau in der Isostrophanthidinreihe.* (XV. vgl. vorst. Ref.) Die bisherigen Arbeiten haben zu dem Ergebnis geführt, daß das Molekül des Strophantidins, soweit seine Auflösung bis jetzt möglich ist, durch die Teilformel I dargestellt werden kann. Es ist jedoch möglich, daß die Haftstelle der ungesätt. Lactonseitenkette nicht das C-Atom 7 ist, sondern daß dafür auch das C-Atom 5 in Betracht kommt. Diese Frage läßt sich nur durch weitere Abbauverss. entscheiden. Da die Oxydation von Trianhydrostrophantidin zu schlechte Ausbeuten an Oxydationsprodd. liefert, wurde nunmehr als Ausgangsmaterial die *Anhydro-α-isostrophanthonsäure* bzw. ihr Ester gewählt, die durch die Teilformeln II oder III dargestellt werden können. III ist wahrscheinlicher, weil die Verb. nicht die Legalsche Rk. gibt. — III u. seine Muttersubstanz *α-Isostrophanthonsäuredimethylester* werden unter normalen Bedingungen von CrO_3 nicht oxydiert. Gegenüber $KMnO_4$ zeigen die beiden Verbb. dagegen ein unterschiedliches Verh. Während der letztere gesätt. Ester gegen dieses Agenz stabil ist, wird III in Acetonlsg. leicht oxydiert, wobei 2 Verbb. entstehen. Das eine Prod., *Undephanthontrisäuredimethylester*, $C_{24}H_{32}O_9$, leitet sich von einer 3-bas. Lactonsäure ab, deren Monomethylester auch durch Oxydation des *Monomethylesters der Anhydro-α-isostrophanthonsäure* in wss. Lsg. erhalten werden kann. Die Bldg. dieser Säure stellen sich Vff. so vor, daß der Ring *B* (vgl. Formel I) aufgesprengt wird, wobei 1 C-Atom abgespalten wird. Dabei entsteht eine neue CO-Gruppe, die durch Oximbldg. nachgewiesen wird. Der von dieser Umwandlung betroffene Molekülkomplex wird daher durch die Formeln IV bzw. V wiedergegeben. Weitere Stützen für diese Auffassung ergeben sich aus dem Verh. der Ester dieser Säure gegen Alkali. Während im Ausgangsmaterial (III) die das C-Atom 1 enthaltende Estergruppe sehr schwer verseifbar ist, wird diese Gruppe bei den Estern von V sehr leicht hydrolysiert. Nimmt man die Verseifung mit $^1/_{10}$-n. Alkali vor, so wird gleichzeitig das C-Atom 1 als CO_2 abgespalten, entsprechend der Ketonspaltung



von β-Ketosäuren u. es resultiert die *Duodephanthondisäure* (VI), die ein Oxim liefert. Bei Anwendung von n. Alkali erleidet V die Säurespaltung, wobei auch Ring *A* aufgesprengt wird. Die dabei entstehende 4-bas. Lactonsäure VII konnte jedoch noch nicht in krystallisierter Form gefaßt werden. — Das 2. Oxydationsprod. des Anhydro-α-isostrophanthonsäuredimethylesters, $C_{25}H_{32}O_{10}$, erwies sich als einbas. Säure u. enthält noch die Lactongruppe sowie die beiden Methylestergruppen. Es reagiert nicht mit Ketonreagenzien u. kann nicht acetyliert werden, enthält aber 2 aktive H-Atome, wie aus dem Verh. gegen Grignardreagenz hervorgeht. Beim Erwärmen mit CH_3OH in Ggw. von Mineralsäuren addiert es ein Mol. CH_3OH. Seine Beziehungen zum Strophanthidin sind noch ungeklärt.

Versuche. *Dimethylester der Undephanthontrisäure*, $C_{24}H_{32}O_9$, aus Anhydro-α-isostrophanthonsäuredimethylester in Aceton mit $KMnO_4$ bei 11°. Dauer ca. 5,5 Stdn. Aus 50%ig. CH_3OH dünne gekrümmte Nadeln vom F. 179—180°, ll. in A., Chlf., Aceton, weniger in Ä. Gibt die Legalsche Probe. Leichter gelingt die Reindarst. als *Trimethylester*, $C_{25}H_{34}O_9$, durch Behandlung der Diestersäure mit CH_2N_2 in Aceton. Aus CH_3OH lange, schmale Plättchen vom F. 154,5—155,5°, ll. in Aceton u. Chlf., wl. in Ä. Gibt die Legalsche Probe, aber keine Färbung mit $FeCl_3$. Läßt sich nicht acetylieren u. hydrieren. *Oxim*, $C_{25}H_{35}O_9N$, aus CH_3OH sechseckige Prismen vom F. 226—227° oder rektanguläre Platten vom F. 188—189°. *Phenylhydrazon*, $C_{31}H_{40}O_8N_2$, aus CH_3OH Nadeln vom F. 196,5—197,5°. *Phenyl-γ-lactazam*, $C_{30}H_{36}O_7N_2$, aus vorst. Verb. in Eg. u. konz. HCl, 15 Min. bei 100°. Aus verd. CH_3OH, dann aus reinem CH_3OH haarfeine Nadeln vom F. 155—157°. Zweiter F. 240—243°. — *Undephanthontrisäuremonomethylester*, $C_{23}H_{30}O_9$. 1. Durch partielle Verseifung des Dimethylesters in verd. CH_3OH mit verd. NaOH eine Stde. bei Zimmertemp. 2. Durch Oxydation von Anhydro-α-isostrophanthonsäuremonomethylester in W. unter Zusatz von einigen Tropfen wss. NH_3 mit $KMnO_4$ 2,5 Stdn. bei 0°. Aus CH_3OH rhomb. Blättchen vom F. 239—240°. — Der Trimethylester der Undephanthontrisäure liefert bei der Ketonspaltung mit verd. alkoh. HCl — wahrscheinlich unter teilweiser Umlagerung — ein Prod. $C_{25}H_{34}O_9$ vom F. 131—132°, aus konz. CH_3OH-Lsg. Blättchen, die die Legalsche Rk. geben. — *Duodephanthondisäure*, $C_{21}H_{28}O_7$, aus dem Triester von III in A. mit 0,1-n. NaOH 3 Stdn. bei 100°. Aus Aceton dicke Nadeln vom F. 266—268°, aus CH_3OH dicke Rhomben vom F. 253—254°. Gibt nicht die Legalsche Rk. *Dimethylester*, $C_{23}H_{32}O_7$, mit CH_2N_2 in Aceton, aus verd. Aceton feine Nadeln vom F. 166—167°, unl. in PAe., sonst ll. *Oxim des Dimethylesters*, $C_{23}H_{33}O_7N$, aus CH_3OH dicke Nadeln mit Krystall-A. vom F. 187—189°. — Der bei der Oxydation des Anhydro-α-isostrophanthonsäuredimethylesters als 2. Oxydationsprod. entstehende *Lactontrisäuredimethylester*, $C_{25}H_{32}O_{10}$, scheidet sich aus den essigsauren Mutterlaugen des rohen Undephanthontrisäuredimethylesters beim Ansäuern mit HCl ab. Aus CH_3OH dünne Blättchen vom F. 188 bis 190° mit Krystallwasser. *Trimethylester*, $C_{26}H_{34}O_{10}$, aus vorst. Verb. mit CH_2N_2 in Aceton, aus Chlf. mit CH_3OH Blättchen vom F. 236—237°, swl. in A. u. Aceton. Gibt nicht die Legalsche Probe u. erleidet keine Ringsprengung bei Behandlung mit konz. Alkalien. Bei der alkal. Verseifung entsteht die zugrundeliegende *Lactontrisäure*, $C_{23}H_{28}O_{10}$, aus verd. Aceton lange dünne Platten vom F. 187—189°. — *Additionsprod. von CH_3OH an den Trimethylester*, $C_{27}H_{38}O_{11}$, aus Chlf. mit CH_3OH dicke Nadeln vom F. 193—195°. Gibt mit 1%ig. H_2SO_4 in 50%ig. Aceton 1 Stde. bei 100° den ursprünglichen Triester zurück. (Journ. biol. Chemistry **79**. 539—52. Okt. 1928.) Ohle.

Walter A. Jacobs und **Edwin L. Gustus**, *Die Digitalisglucoside.* II. *Gitoxigenin und Isogitoxigenin.* (I. vgl. C. **1928**. II. 2367 u. vorst. Ref.) Ebenso wie Digitoxigenin u. Periplogenin gibt auch das *Gitoxigenin* (*Anhydrogitaligenin* von Kraft) die typ. Legalsche Rk. u. läßt sich in ein Dihydroderiv. überführen, das diese Rk. nicht mehr zeigt. Danach wäre auch das Gitoxigenin in die Gruppe der $\Delta^{\beta,\gamma}$-Lactone einzureihen. Bei der Behandlung mit Alkali zeigt es dagegen ein abweichendes Verh. Während Digitoxigenin mit 0,1-n. Alkali in der Kälte vollständig zur entsprechenden Säure verseift wird, u. diese den Lactonring leicht wieder schließt unter Rückbldg. von Digitoxigenin, liefert Gitoxigenin dabei amorphe Prodd., aus denen es durch Relactonisierung nicht wieder zurückgewonnen werden kann. Der gleichen Schwierigkeit begegnet man bei der Isomerisierung mit alkoh. Alkali. Auch hierbei erhält man größtenteils amorphe Prodd. unbekannter Natur, jedoch gelang es unter bestimmten Bedingungen ein *Isogitoxigenin*, $C_{23}H_{34}O_5$, in 25% Ausbeute zu isolieren. Diese Isoverb. gibt nicht mehr die Legalsche Rk. u. ist nicht hydrierbar. Die Umlagerung

besteht in einer Verschiebung oder im Verschwinden der Doppelbindung, da die 3 OH-Gruppen erhalten geblieben sind, wie aus der Einw. von Grignard-Reagenz hervorgeht. Bei der Verseifung entsteht die *Isogitoxigeninsäure*, die leicht wieder das Ausgangsmaterial regeneriert, aber im Gegensatz zu den Isosäuren aus Digitoxigenin u. Periplogenin nicht die Rkk. eines Oxyaldehyds zeigt. Ihr *Methylester* gibt kein Semicarbazon u. bei der Oxydation mit CrO_3 einen neutralen Ester, in welchem nur eine oder möglicherweise zwei sekundäre OH-Gruppen zu CO-Gruppen oxydiert sind. Dieser *Isogitoxigenonsäuremethylester* enthält nur eine Estergruppe u. keine Lactongruppe. Auch bei der Oxydation der Salze der Isogitoxigeninsäure mit Hypobromit erhält man ein anormales Prod., nämlich ein einbas. Säure $C_{21}H_{30}O_6$, die keine Lactongruppe enthält u. auch keine Neigung zeigt, in ein Lacton überzugehen. Es hat daher den Anschein, daß die ursprüngliche Lactongruppe des Gitoxigenins von dem Abbau betroffen worden ist.

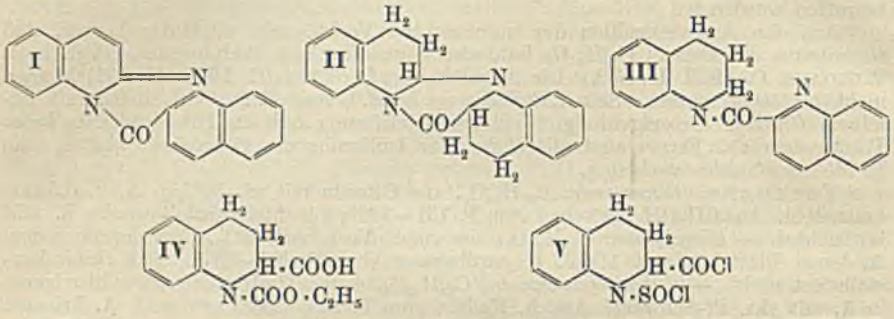
Aus den Analysenzahlen der untersuchten Verbb. geht eindeutig hervor, daß *Gitoxigenin* die Formel $C_{23}H_{34}O_5$ hat, also isomer ist mit Periplogenin. (Vgl. auch Windaus, C. **1928**. II. 669.) Die Angaben von Cloetta (C. **1926**. II. 771) können nicht bestätigt werden. Sein „*Digitalinum kryst.*“ vom F. 282° ist ident. mit unreinem *Gitoxin*. Gitoxigenin gibt bei der Hydrierung nur ein Dihydroderiv., keine Tetrahydroverb. Ferner sind alle Verss. zur Isolierung des Glucosids $C_{17}H_{28}O_6$ vom F. 245° ergebnislos verlaufen.

Versuche. *Gitoxigenin*, $C_{23}H_{34}O_5$, aus Gitoxin mit sd. 50%ig. A. u. 0,5 ccm konz. HCl. Aus CH_3OH Blättchen vom F. 131—132°; mitunter wurde auch der F. 235° beobachtet. — *Gitoxigenon*, $C_{23}H_{32}O_5$, aus vorst. Verb. mit CrO_3. Aus gewöhnlichem A. lange Blättchen mit 1 Mol. Krystallwasser vom F. 206—207°. Das *Oxim* krystallisiert nicht. — *Dihydrogitoxigenin*, $C_{23}H_{36}O_5$, durch Hydrierung von Gitoxigenin in A. mit akt. Pt-Schwarz. Aus A. Nadeln vom F. 249—250°; aus verd. A. Prismen oder Tafeln vom F. 195—197° bzw. 205—207°, die wahrscheinlich ein Hydrat der Verb. enthalten. *Isogitoxigenin*, $C_{23}H_{34}O_5$, aus 5 g Gitoxigenin in 25 ccm trockenem Pyridin mit 1,2 g KOH in 25 ccm absol. CH_3OH 4 Stdn. bei 0°. Aus trockenem Chlf. dicke Nadeln vom F. 249—250°, aus A. Prismen u. viereckige Platten vom F. 218° (Aufschäumen) mit Krystall-A., der sehr festgehalten wird. $[\alpha]_D = -1°$ (Pyridin; $c = 1$). — *Isogitoxigeninsäure*, $C_{23}H_{36}O_5$, aus A. Nadeln vom F. 146—149° (Aufschäumen) aus der wss. Lsg. des NH_4-Salzes mit Essigsäure Nadeln vom F. 152—153°, mit 1,5 Mol. Krystallwasser. *Methylester*, $C_{24}H_{38}O_6$, aus vorst. Verb. mit CH_2N_2 in Aceton; aus verd. CH_3OH Platten vom F. 145°. — *Isogitoxigenonsäuremethylester*, $C_{24}H_{36}O_6$ oder $C_{24}H_{34}O_6$, aus CH_3OH Prismen vom F. 170—172°. — *Säure* $C_{21}H_{30}O_6$, durch Oxydation des Na-Salzes der Isogitoxigeninsäure mit NaOBr eine Stde. bei Zimmertemp. Aus A. mit W. Nadeln vom F. 252—253°, wl. in Chlf., unl. in Ä. *Methylester*, $C_{21}H_{30}O_6$, aus vorst. Verb. mit CH_2N_2 in Aceton. Aus verd. CH_3OH dicke Platten mit 1,5 Mol. H_2O. Erster F. 105° (Aufschäumen), 2. F. 180°. (Journ. biol. Chemistry **79**. 553—62. Okt. 1928. New York, Rockefeller-Inst. for medical Research.) Ohle.

Frederick A. Mason, *Das Catechinproblem*. Vf. gibt eine Zusammenfassung der neueren Ergebnisse der Arbeiten über die Struktur des Catechins unter besonderer Berücksichtigung der Arbeiten Freudenbergs. (Journ. Soc. chem. Ind. **47**. T 269 bis 276. 21/9. 1928.) Stather.

Heinrich Wieland, **Otto Hettche** und **Toshio Hoshino**, *Über den roten Chinolinfarbstoff von Besthorn*. Der von E. Besthorn u. J. Ibele (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37** [1904]. 1236) beim Erhitzen von Chinaldinsäure mit Essigsäureanhydrid u. später (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **38** [1905]. 2127) aus Chinaldinsäurechlorid u. Chinolin gewonnene rote Farbstoff hat die Zus. eines Chinaldoylchinolins u. die Konst. I. Bei der Eigenartigkeit der Formel, deren eines N-Atom mit 5 Valenzen nicht polar am Kohlenstoff gebunden ist, wird die Konst. durch weitere Beweise begründet. Die von Besthorn durch Hydrierung von I erhaltene Verb. II mit 2 tertiären N-Atomen u. äußerst schwach bas. Charakter liefert bei vorsichtiger Oxydation den Farbstoff I zurück. Zum Beweis der Konst. dieses Hydrierungsprod. werden verschiedene Wege zur Synthetisierung eingeschlagen, von denen aber keiner zum Ziel führt. Nach vergeblichen Verss., *Tetrahydrochinaldinsäuremethylester* mit *α-Chlorchinolin* zu kondensieren u. nach der Hydrierung in II überzuführen, wird aus *Chinaldinsäurechlorid* u. *Tetrahydrochinolin* das Amid III hergestellt, das sich aber weder hydrieren noch zu I oxydieren läßt. Ebenso versagt das Urethan IV bei der Säurechloridbldg. unter Bldg. eines Anhydrids. Bei Einw. von Thionylchlorid auf *N-Benzoyltetrahydrochinaldinsäure* wird

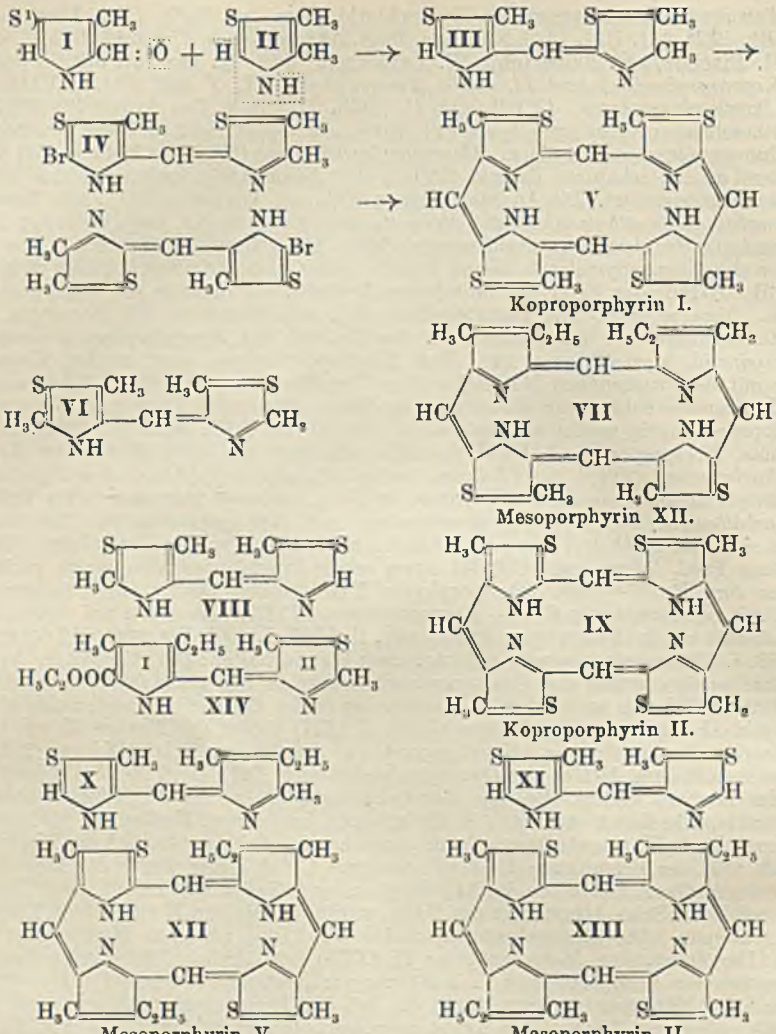
unter Abspaltung der Benzoylgruppe ein sehr labiler S-haltiger Stoff V erhalten, der unter Abscheidung von S in *Chinaldinsäurechlorid* übergeht. — Nach den negativen Resultaten zur Synthese von II wird der Abbau durch hydrolyt. Spaltung untersucht. Beim Erwärmen von II mit alkoh. Kali findet eine ster. Umlagerung in ein schön krystallisiertes *β-Isomeres* statt, das bei der Oxydation I liefert. Wird die α- oder *β*-Form von II mit 20%ig. HCl unter CO_2 erhitzt, entsteht eine klare gelbe Lsg., aus der sich *Dihydrocarbostyril*, *Tetrahydrochinolin*, *Chinolin* u. *Tetrahydrochinaldinsäure* isolieren lassen. — Bei Bestrahlung von W.-freiem I durch direktes Sonnenlicht wird der Farbstoff nicht entfärbt, so daß neben O_2 W. bei der photochem. Ausbleichung zugegen sein muß. Mit Grignardschem Reagens reagiert der Farbstoff wie auch II unter Bldg. von primären Anlagerungsprodd., die bei der Spaltung durch W. die Ausgangsstoffe zurückgeben.



Versuche. *Hydrierungsprod. des Farbstoffs von Besthorn* (*α-Form*), $C_{15}H_{18}ON_2$ (II). Durch Hydrierung von I mit dem Pt-Katalysator von Adams. Aus A. oder Essigester Nadeln vom F. 155°, swl. in Ä. Aus der Mutterlauge *Hydrocarbostyril* (F. 163°). II ist unl. in wss. Säuren, l. in konz. H_2SO_4. Beim Erhitzen mit Bleiglätte Bldg. von I, durch Oxydation mit H_2O_2 Bldg. von Hydrocarbostyril u. in geringer Menge *Chinaldinsäure*. — Beim Kochen des vorigen mit KOH Umlagerung in die isomere *β-Form*, $C_{15}H_{18}ON_2$. Aus A. große Blättchen, F. 133—134°. Liefert bei Oxydation ebenfalls I. — *N-Chinaldoyltetrahydrochinolin*, $C_{19}H_{16}ON_2$ (III). Aus Chinaldinsäurechlorid u. Tetrahydrochinolin. Aus Lg. oder A. derbe Prismen vom F. 115—116°. Swl. in Ä., ll. in Aceton, Bzl. u. Chlf. *Chlorhydrat*, F. 160—162°. Mit HCl Spaltung in Tetrahydrochinolin u. Chinaldinsäure. — *Tetrahydrochinaldinsäure*, $C_{10}H_{11}O_2N$. Durch Hydrierung von Chinaldinsäure mit dem Pt-Katalysator nach Adams. Aus der Lsg. das *Chlorhydrat* (F. 200°, Zers.). Daraus die freie Säure. Aus Benzol Krystallrosetten vom F. 112—113°. *Nitrosamin*, $C_{10}H_{10}O_3N_2$. Aus A., Essigester oder Bzl. Nadeln vom Zers.-Punkt 132°. *Methylester*, $C_{11}H_{13}O_2N$. Als *Hydrochlorid* (F. 191°) durch Kochen d. Chlorhydrats der Säure mit CH_3OH oder der freie Ester durch katalyt. Hydrierung von Chinaldinsäureester. Kp.$_{15}$ 180°. Als Nebenprod. der Hydrierung *γ-Di-[tetrahydrochinolyl]-α-dicarbonsäuredimethylester*, $C_{20}H_{24}O_4N_2$. Aus Bzl.-A. Blättchen vom F. 175—176°. — *Äthylurethan der Tetrahydrochinaldinsäure*, $C_{13}H_{15}O_2N$ (IV). Aus dem Chlorhydrat der Säure u. Chlorameisenester. Aus Bzl.-PAe. feine Prismen, F. 96—97°. Ll. in Ä., A., Aceton, Bzl., zwl. in PAe. Mit Bichromat-H_2SO_4 Violettfärbung. — *N-Carboxytetrahydrochinaldinsäureanhydrid*, $C_{11}H_9O_3N$. Aus vorigem mit $SOCl_2$ auf dem Wasserbade. Aus Bzl. Prismen vom F. 155—156°. Unl. in W. Mit verd. HCl CO_2-Abspaltung unter Bldg. von Tetrahydrochinaldinsäure. — *N-Acetyltetrahydrochinaldinsäure*, $C_{12}H_{13}O_3N$. Prismen, F. 175—176°. *N-Benzoylderiv.* Mit Benzoylchlorid nach Schotten-Baumann. F. 187—188° (Zers.). Ll. in Aceton, Chlf., Bzl., zwl. in Ä. u. PAe., unl. in W. Mit $SOCl_2$ Bldg. eines sehr labilen Körpers V, der mit Chinolin I (F. 240—245°) lieferte. — Bei Spaltung von II durch HCl Bldg. einer klaren gelben Lsg., aus der mit Chlf. *Hydrocarbostyril*, C_9H_9ON, vom F. 163—164° ausgeschüttelt wurde. Aus dem Rückstand nach Sättigen mit Barytwasser u. Ausziehen mit Ä. Isolierung von *Tetrahydrochinolinchlorhydrat*, F. 181°. Wurde der Ä.-Auszug mit HCl u. konz. $NaNO_2$-Lsg. behandelt, bildete sich *N-Nitrosonitrotetrahydrochinolin*, $C_9H_9O_3N_3$. Aus A. in Krystallen vom F. 142—143° (Zers.). Nach Ausfällen des Nitrosamins aus der salzsauren Lsg. mit CH_3J *Chinolinjodmethylat* (F. 133—134°). — Aus der mit $Ba(OH)_2$ alkal. gemachten Spaltlsg. nach Entfernung der Ä. l. Basen Isolierung

von Tetrahydrochinaldinsäure als Hydrochlorid (Zers. bei 200°). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**. 2371—81. 7/11. 1928. München, Bayr. Akademie der Wissenschaften.) Poets.

H. Fischer, H. Friedrich, W. Lamatsch und **K. Morgenroth**, *Synthesen von Koproporphyrin I und II, sowie Mesoporphyrin II, V und XII.* XVIII. Mitt. *über Porphyrinsynthesen.* (XVII. vgl. C. **1928**. II. 254.) Das früher (C. **1927**. II. 2606) beschriebene *Koproporphyrin* (V) wurde auf einem zweiten Wege synthetisiert aus *Opsopyrrolcarbonsäure* (I) u. *Hämopyrrolcarbonsäure* (II). Das Methen (III) wurde bromiert u. das erhaltene Bromid (IV) in der Bernsteinsäureschmelze zum Koproporphyrin kondensiert. Die Ausbeute betrug 25%, mit *Weinsäure* 43%, mit *Bernsteinsäuremethyl-* oder *-äthylester* ist die Ausbeute sehr viel geringer, dagegen steigt sie bei Verwendung der bromwasserstoffsauren Salze der gebromten Methene. Das freie Methen der Kryptopyrrolcarbonsäure konnte bisher nicht erhalten werden, wohl aber mit CH_3OH-HBr der Ester des bromierten Methens, der dann in die Base überführt wurde. Dieselbe ergab mit Bernsteinsäure 3%, mit Weinsäure 6% Porphyrin. Die *komplexen Eisensalze*, das *Mangan-* u. das *Zinksalz des Koprpoorphyrins* sowie das *Tetrahydrazid* krystallisieren gut. Das *Xanthoporphinogen* aus *synthet. Koproester* zeigte mit dem natürlichen Material völlige Übereinstimmung; mit Na-Amalgam läßt es sich ebenso wie die durch Verseifung des Esters gewonnene *Xanthoporphinogensäure* im Koproporphyrin zurückverwandeln. — Das in der XIII. Mitt. (C. **1928**. I. 528) erwähnte *Mesoporphyrin XII* (VII) wurde aufgebaut aus dem *Methen der Kryptopyrrolcarbonsäure* (VI) u. *[2-Brom-3methyl-4-äthylpyrryl]-[2-brom-3-methyl-4-äthylpyrrolenyl]-methenbromhydrat.* VI wurde in 70% Ausbeute gewonnen beim Erhitzen der *carbäthoxylierten Kryptopyrrolcarbonsäure* mit *Ameisensäure-HBr.* Zweckmäßig erwies sich, das Methen VI in den α-ständigen Methylgruppen zu bromieren. Das so erhaltene Prod. lieferte mit CH_3OH einen schön krystallisierenden eigelb gefärbten Körper vom F. 167—168°. Mesoporphyrin XII u. seine Derivv. sind spektroskop. ident. mit *Mesoporphyrin IX.* — *Koproporphyrin II* (IX), das schon auf viererlei Art synthetisiert wurde (Fischer u. Andersag, C. **1927**. I. 456), Fischer u. Lamatsch, C. **1928**. I. 254), wurde nunmehr auf folgendem Wege erhalten: Der *Aldehyd der Kryptopyrrolcarbonsäure* wurde mit Opsopyrrolcarbonsäure in Rk. gebracht u. lieferte glatt das Methen VIII, das nach erfolgter Bromierung in der Bernsteinsäureschmelze Koproporphyrin II ergab. — Für *Mesoporphyrin V* (XII) diente das Methen X aus Opsopyrrolcarbonsäurealdehyd u. Kryptopyrrol als Ausgangsmaterial. X war indessen vermischt mit dem *Methen der Opsopyrrolcarbonsäure* (XI), da 2 Moll. Aldehyd miteinander reagiert hatten. Bei der Bernsteinsäureschmelze des Methengemisches mit dem zweifach in den α-ständigen Methylgruppen bromierten Methen VI bildete sich Koproporphyrin II, was als Beweis dafür anzusehen ist, daß das Gemisch das Methen XI enthielt. Bei der Bromierung des Gemisches mit 1 Mol. Brom wurde der Monobromkörper des Methens X erhalten, da XI infolge seiner größeren Löslichkeit in der Mutterlauge verblieb. Beim Arbeiten in der Kälte wurde das Methen X einheitlich krystallisiert gewonnen. Die Bernsteinsäureschmelze ergab das gesuchte Mesoporphyrin V (XII). Die Darst. des *Mesoporphyrins* II (XIII) bot ähnliche Schwierigkeiten wie die Synthese des Mesoporphyrins V. Aus Opsopyrrolcarbonsäurealdehyd u. *Hämopyrrol* entstanden 2 Methene, bewiesen durch die bei der Bernsteinsäureschmelze mit dem zweifach gebromten Methen der Kryptopyrrolcarbonsäure erfolgte Bldg. von Koproporphyrin II. Das Methen der Opsopyrrolcarbonsäure störte indessen nicht den Gang der Synthese, denn der Bromkörper ergab in der Bernsteinsäureschmelze das gesuchte Porphyrin. XIII u. seine Derivv. sind spektroskop. mit den übrigen Mesoporphyrinen ident. Die Umsetzung des *Hämopyrrolaldehyds* mit Opsopyrrolcarbonsäure in der Kälte ergab ein einheitliches Methen. — Beim Erhitzen des Methens XIV mit Kaliummethylat auf 210° nach Willstätters Vorschrift erhielten Vff. bas. u. saures Porphyrin; für die Bldg. der bas. Prodd. ist Bruch des Mol. in der Methingruppe anzunehmen, während die Bldg. der Monocarbonsäure auf Veränderung der α-ständigen CH_3-Gruppe in II der Formel XIV zurückgeführt werden muß. Möglicherweise ist auch zuerst Mesoporphyrin II entstanden, das dann decarboxyliert worden ist. Zum Schluß beschreiben Vff. einige neue Derivv. der Opsopyrrolcarbonsäure: *3-Propionsäure-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol*, aus der bereits beschriebenen Carbonsäure durch Brenzrk., ergab durch Einführung des Formylrestes in mäßiger Ausbeute die *Aldehydcarbonsäure der Opsopyrrolcarbonsäure.* α,α'-*Dicarbäthoxyverb. der Opsopyrrolcarbonsäure* wurde dargestellt aus dem *Trichlor-* bzw. *Dichlorbromderiv. der carbäthoxylierten Kryptopyrrolcarbonsäure* u. lieferte mit Natriumalkoholat die entsprechende Dicarbäthoxyverb.



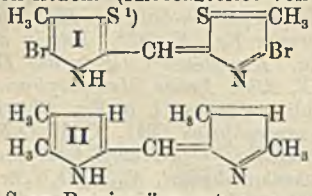
[1]) S = Propionsäurerest.

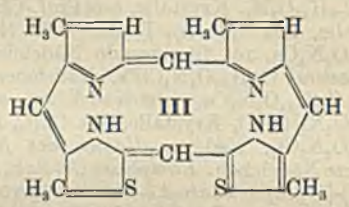
Versuche. *Koproporphyrintetramethylester*, $C_{40}H_{40}O_8N_4$, aus *bromiertem Methen der Kryptopyrrolcarbonsäure* durch Bernsteinsäureschmelze, Nadeln, aus Chlf.-CH_3OH, F. 252° (korr.). — *Bromiertes Methen der Kryptopyrrolcarbonsäure*, $C_{20}H_{25}O_4N_2Br$, gelbrote Nadeln aus A.-W., F. 117° (korr.). — *Eisensalz des Koproporphyrins (Acetat)*, $C_{38}H_{39}O_{10}N_4Fe$, Nädelchen, aus Pyridin-Eg. u. wenig W. — *Eisensalz des Koproporphyrins*, $C_{36}H_{36}O_8N_4ClFe$, Krystalle, aus Pyridin-Eg. u. wenig W. *Komplexes Mangansalz des Koproporphyrintetramethylesters*, $C_{40}H_{45}O_8N_4ClMn$, Nadeln, aus Chlf.-Ä., F. 267° (korr.). — *Zinksalz*, hellrote Nadeln, aus A., F. 299° (korr.). *Tetrahydrazid des Koproporphyrins*, $C_{36}H_{48}O_8N_{12}$, nadelförmige Krystalle, bei 320° noch nicht geschm. — *Koproxanthoporphinogentetramethylester*, $C_{40}H_{46}O_{12}N_4$, hellgelbe Prismen, aus CH_3OH, F. 315° (Zers.). Liefert bei der Red. mit Na-Amalgam den Koproester vom F. 252°. Der aus natürlichem Koproester gewonnene Koproxanthoporphinogenester schm. ebenfalls bei 315° u. gab mit dem synthet. Prod. keine Depression. — *Koproxanthoporphinogensäure*, $C_{36}H_{42}O_{14}N_4$, gelbe Nadeln, aus Aceton oder aus Pyridin durch

Fällen mit Ä., krystallisiert mit 2 Moll. H_2O. Der Xanthoester liefert ein gut krystallisierendes Chlorhydrat. Red. der Xanthoporphinogensäure mit Na-Amalgam u. nachfolgende Einw. von methylalkoh. HCl führte zum Ester vom F. 247° (korr.). — Beim Erhitzen von *[3-Äthyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrryl]-[2,4-dimethyl-3-propionsäurepyrrolenyl]-methen* (XIV) mit Natriummethylat u. absol. CH_3OH im Bombenrohr auf 210° entstand neben *Ätioporphyrin* (?) Porphyrin $C_{31}H_{40}O_2N_4$ (Methylester, F. 204°), evtl. lag auch ein Gemisch von Ätio- u. Mesoporphyrin oder Koproporphyrin vor. — *Mesoporphyrin* XII (VII): Zur Gewinnung von *[3,5-Dimethyl-4-propionsäurepyrryl]-[3,5-dimethyl-4-propionsäurepyrrolenyl]-methenbromhydrat*, $C_{19}H_{25}O_4N_2Br$ (VI) gingen Vff. aus 1. von der freien *Kryptopyrrolcarbonsäure*, die mit wenig *Ameisensäure* u. 48%ig. HBr 2 Stdn. gekocht, oder 2. vom *2,4-Dimethyl-3-propionsäure-5-carbäthoxypyrrol*, das mit Ameisensäure u. 48%ig. HBr bis zum Aufhören der CO_2-Entw. auf dem Wasserbad erhitzt wurde; grünblau schillernde Nädelchen, aus Eg., Flüssigkeitspunkt 214—215° (korr.). *Chlorhydrat*, $C_{19}H_{25}O_4N_2Cl$, gelbrot schillernde Nädelchen. *Pikrat*, $C_{27}H_{27}O_{11}N_5$, rote Nadeln, aus A., F. 214°. *[5-Brommethyl-4-propionsäure-3-methylpyrryl]-[5-brommethyl-4-propionsäure-3-methylpyrrolenyl]-methenbromhydrat*, $C_{19}H_{23}O_4N_2Br_3$, aus *Bis-[2,4-dimethyl-3-propionsäurepyrryl]-methenbromhydrat* mit überschüssigem Brom auf dem Wasserbad, rote Prismen, aus Ameisensäure. *Dimethylester des Mesoporphyrins* XII, $C_{36}H_{42}O_4N_4$, Krystalle, aus Chlf.-CH_3OH, F. 190—191°. *Diäthylester*, $C_{38}H_{46}O_4N_4$. Krystalle, aus Chlf.-A., F. 195—196° (korr.). *Komplexes Cu-Salz des Dimethylesters*, $C_{36}H_{40}O_4N_4Cu$, rot flimmernde Nädelchen, aus wenig Eg., F. 215°. *Hämin des Dimethylesters*, $C_{36}H_{40}O_4N_4ClFe$, Nädelchen, aus Eg. *Komplexes Cu-Salz des Diäthylesters*, $C_{38}H_{44}O_4N_4Cu$, rote Nädelchen, aus Eg., F. 203°. *Freies Mesoporphyrin* XII, $C_{34}H_{38}O_4N_4$ (VII), Krystalle, aus Chlf., l. in Pyridin, schwerer l. in Eg. *Chlorhydrat*, $C_{34}H_{40}O_4N_4Cl_2$, Nadeln. *Hämin des freien Mesoporphyrins* XII, $C_{34}H_{36}O_4N_4ClFe$, schwarze Nädelchen. *Komplexes Cu-Salz*, Krystalle aus Eg., — *[3-Methyl-4-propionsäurepyrryl]-[3-propionsäure-4,5-dimethylpyrrolenyl]-methenbromhydrat*, $C_{18}H_{23}O_4N_2Br$ (III), rote Nadeln, aus Eg., F. 175° (Zers.). *[3-Methyl-4-propionsäure-5-brompyrryl]-[3-propionsäure-4,5-dimethylpyrrolenyl]-methenbromhydrat*, $C_{18}H_{22}O_4N_2Br_2$ (IV) gelbe Blättchen, aus Eg. — *Koproporphyrin* I (V): Der *Tetramethylester* krystallisiert aus Chlf.-CH_3OH in Nadeln, F. 249°. *3-Propionsäure-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol*, $C_{11}H_{15}O_4N$, Krystalle, aus Chlf.-PAe., F. 106°; der Körper gibt rote Aldehydrk. *2-Formyl-3-propionsäure-4-methyl-5-carbonsäurepyrrol*, Nadeln, F. 230°. *2,5-Dicarbäthoxy-3-propionsäure-4-methylpyrrol*, $C_{14}H_{19}O_6N$, Nadeln, aus Chlf.-PAe., F. 147—148°. Rote Aldehydrk. *[3,5-Dimethyl-4-propionsäurepyrryl]-[3-methyl-4-propionsäurepyrrolenyl]-methenbromhydrat*, $C_{18}H_{23}O_4N_2Br$ (VIII), gelbe Nadeln, aus Eg., F. 200° (Zers.). *[3,5-Dimethyl-4-propionsäurepyrryl]-[3-methyl-4-propionsäure-5-brompyrrolenyl]-methenbromhydrat*, $C_{18}H_{22}O_4N_2 \cdot Br_2$, rote prismat. Stäbchen, aus Eg. — *Koproporphyrin* II: *Tetramethylester*, F. 288°. *[3-Methyl-4-propionsäurepyrryl]-[3,5-dimethyl-4-äthylpyrrolenyl]-methenbromhydrat* (X). *[3-Methyl-4-propionsäure-5-brompyrryl]-[3-5-dimethyl-4-äthylpyrrolenyl]-methenbromhydrat*, $C_{17}H_{22}O_2N_2Br_2$, Krystalle, aus Chlf.-PAe., F. 251° (Zers.). — *Mesoporphyrin* V (XII): *Dimethylester*, $C_{36}H_{42}O_4N_4$, hellbraune Stäbchen, aus Chlf.-CH_3OH, F. 274°. *Hämin des Mesoporphyrins V*, $C_{36}H_{40}O_4N_4ClFe$, blauschwarze Stäbchen, aus Chlf.-Ä. *Cu-Salz*, $C_{36}H_{40}O_4N_4Cu$, rote Nadeln, aus Chlf.-Eg., F. 285—286°. *[3,5-Dimethyl-4-äthylpyrryl]-[3-methyl-4-propionsäurepyrrolenyl]-methenbromhydrat*, $C_{17}H_{23}O_2N_2Br$, gelbe Nadeln, aus Chlf.-PAe., F. 180—190° (Zers.). *[3,5-Dimethyl-4-äthylpyrryl]-[3-methyl-4-propionsäure-5-brompyrrolenyl]-methenbromhydrat*, $C_{17}H_{22}O_2N_2Br_2$, orangerote Nadeln, aus Chlf.-A. u. PAe. *[3-Methyl-4-propionsäurepyrryl]-[3-äthyl-4,5-dimethylpyrrolenyl]-methenbromhydrat.* —*[3-Methyl-4-propionsäure-5-brompyrryl]-[3-äthyl-4,5-dimethylpyrrolenyl]-methenbromhydrat*, braungelbe Stäbchen. *Mesoporphyrin* II, braune Nadeln, aus Ä. *Dimethylester*, $C_{36}H_{42}O_4N_4$, Blättchen, aus Chlf.-CH_3OH, F. 233°. *[3-Äthyl-4,5-dimethylpyrryl]-[3-methyl-4-propionsäurepyrrolenyl]-methenbromhydrat*, $C_{17}H_{23}O_2N_2Br$, rote Oktaeder, aus Eg., F. 180° (Zers. bei 209°). *[3-Äthyl-4.5-dimethylpyrryl]-[3-methyl-4-propionsäure-5-brompyrrolenyl]-methenbromhydrat*, $C_{17}H_{22}O_2N_2Br_2$, hellrote Stäbchen, aus Eg. *Hämin des Mesoporphyrins II*, $C_{36}H_{40}O_4N_4ClFe$, Krystalle, aus Chlf.-Ä. *Cu-Salz*, $C_{36}H_{40}O_4N_4Cu$, Krystalle, aus Chlf.-Eg., F. 261°. (Liebigs Ann. **466**. 147—78. 24/10. 1928. München, Techn. Hochschule.) Hillger.

H. Fischer und **A. Kirstahler**, *Synthese des Deuterohämins und Deuteroporphyrins.* XIX. Mitt. *über Porphyrinsynthesen.* (XVIII. vgl. vorst. Ref.) *Deuteroporphyrin (1,3,5,8-Tetramethyl-6,7-dipropionsäureporphin)* (III) wurde aufgebaut aus dem *zweifach bromierten Methen aus carbäthoxylierter Kryptopyrrolcarbonsäure* (I) u. dem *Methen*

aus 2,3-Dimethylpyrrol u. *2,4-Dimethylpyrrol-α-aldehyd* (II) in der Bernsteinsäureschmelze. II u. sein *Chlor-* bzw. *Bromhydrat* üben starken Niesreiz aus. Das durch Veresterung gewonnene Prod. erwies sich als ident. mit *Deuteroporphyrinester*; in der Mutterlauge fand sich ein zweites Porphyrin (*einfach gebromter Deuteroporphyrinester* (?) vom F. 232°). Bei der Bromierung des Deuteroporphyrinesters erhielten Vff. einen gut krystallisierenden *Perbromkörper* vom F. 138°, der beim Behandeln mit Aceton *Dibromdeuteroporphyrindimethylester* (F. 274°) liefert. Der F. des Dibromesters aus natürlichem Deuteroporphyrin liegt bei 267°, Mischschmelzpunkt ergab keine Depression, spektroskop. war absolute Übereinstimmung vorhanden. Der mit dem Dibromdeuteroporphyrinester ident. *Ester des Bromporphyrins* I schm. bei 284°, so daß hier wie beim Koproporphyrin-III-ester Di- oder Polymorphismus anzunehmen ist. Die Cu-Salze des Dibromdeuteroporphyrindimethylesters u. des Bromporphyrin-I-esters erwiesen sich als völlig ident. Auch der Mischschmelzpunkt mit dem „*Pyro-Ester*" von Schumm (C. **1928**. II. 2471) u. die der *Fe-Salz*, *Cu-Salz* u. *Dibromester* gaben keine Depression miteinander, demnach sind „Pyroporphyrin" u. Deuteroporphyrin ident. Durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf Deuteroporphyrin bzw. *Deuterohämin* wurde der Aufbau des *Hämins* in Angriff genommen u. ein krystallisiertes Prod. (F. des Esters 228—230°) gewonnen, dessen Absorptionsstreifen eine starke Verschiebung nach Rot erkennen ließen. (Mitbearbeitet von **Zeile**.)





[1]) S = Propionsäurerest.

Versuche. [*4,5-Dimethylpyrryl*]-[*2,4-dimethylpyrrolenyl*]-*methenbromhydrat*, $C_{13}H_{17}N_2Br$ (II), aus *2,3-Dimethylpyrrol* u. *2,4-Dimethyl-5-formylpyrrol* in wenig A. mit konz. HBr (D. 1,49), bläulich fluorescierende Krystalle oder rote Nadeln, aus Eg., F. 217° (Zers.). *Freie Base*, $C_{13}H_{16}N_2$, Nadeln, aus A., F. 115° (korr.). Bromierung des Methenbromhydrats in sd. Eg. mit 4 Moll. Brom ergab ein Bromderiv. $C_{13}H_{15}N_2Br_3$, rote Nadeln, aus Eg., F. nicht unter 300°. — Da beim Schmelzen der beiden Methenbromhydrate I u. II nur wenig *Deuteroporphyrin* gewonnen wurde, haben Vff. II mit 4 Moll. Brom bromiert. (Aufgenommen wurden 3 Moll. Brom pro Mol. Stellung der Bromatome fraglich). Das reine Porphyrin wurde aus Ä. umkrystallisiert. *Deuteroporphyrindimethylester*, $C_{32}H_{34}O_4N_4$, Nadeln, aus Ä., F. 219—220°. Das aus der äth. Lsg. mit 10%ig. HCl isolierte „Restporphyrin" von höherer Salzsäurezahl u. abweichendem spektroskop. Verh. wurde verestert u. umkrystallisiert aus Chlf.-CH_3OH, F. 232°. Gibt mit Deuteroporphyrindimethylester deutliche Depression. *Fe-Salz des Deuteroporphyrins*, $C_{30}H_{28}O_4N_4ClFe$, Blättchen. *Fe-Salz des Methylesters*, $C_{32}H_{32}O_4N_4ClFe$, Blättchen, aus Chlf.-Eg., F. 250°. *Dibromdeuteroporphyrindimethylester*, $C_{32}H_{32}O_4N_4Br_2$, Blättchen aus Chlf.-CH_3OH u. Pyridin, F. 274° (Sinterung). *Cu-Salz*, $C_{32}H_{30}O_4N_4Br_2Cu$, rote Nadeln, aus Pyridin-Eg., F. 288°. (Liebigs Ann. **466**. 178—88. 24/10. 1928.) Hillger.

Wilfred Archibald Sexton, *Die Herstellung von Cholestenon*. (Vgl. C. **1928**. I. 2507.) Eine Mischung von reinem Cholesterin u. Cu-Bronze wurde bei einem Druck von 2—3 mm langsam erhitzt. Unter Entw. eines dicken weißen Dampfes, der als unverändertes Cholesterin kondensiert wurde, fand eine lebhafte Rk. statt, die nach einigen Minuten nachließ. Der erstarrte Kuchen wurde der Dest. unterworfen, u. *Cholestenon* als goldgelbes Destillat (Kp.$_{3-4}$ 280—290°) erhalten. Aus CH_3OH bei 0° in Nadeln vom F. 72—76°, bei wiederholtem Umkrystallisieren F. 80°. Gab mit aus Cholesterin u. CuO hergestelltem Cholestenon keine F.-Depression. *Semicarbazon*, F. 234°. (Journ. chem. Soc., London **1928**. 2825—26. Okt. 1928. Liverpool, Univ.) Poetsch.

L. Reiner und **H. Kopp**, *Zur Frage der Isolierung und Bestimmung des Serumglobulins mittels Elektrodialyse*. In Fortsetzung früherer Verss. (Reiner, C. **1927**. I. 253) gehen Vff. von der Annahme aus, daß im *Blutserum* ein schützender Stoff vorhanden sei, der die Flockbarkeit des *Globulins* vorwiegend bestimmt. Demgemäß wäre *Pseudoglobulin* als ein von dem Schutzstoff peptisiertes Globulin anzusehen. Als ein

solcher Schutzstoff ist neben anderen *Heparin* zu betrachten, welches Globulin unter Ladungserhöhung u. Verschiebung des isolelektr. Punkts nach der sauren Seite stark peptisiert. — Es gelingt nicht, durch Elektrodialyse die Abhängigkeit der Globulinausscheidung von der Entsalzungsgeschwindigkeit u. Änderung der $H^{\cdot}$-Ionenkonz. klarzulegen. — Für einen übersichtlichen Verlauf der Elektrodialyse ist es notwendig. Anodenraum u. Kathodenraum stark u. gleichmäßig zu spülen, da sonst zeitweilig die Mittelkammer in der Nähe der Membranen gesäuert bzw. alkalisiert wird, wobei starke Membranpotentiale auftreten. — Auch die Anwendung von Kollodiummembranen wirkt günstig, indem diese sich mit dem zu dialysierenden Eiweiß beladen u. damit eine ventilartige Wrkg. für die Erhaltung des isoelektr. Punktes in der Mittelkammer erlangen. (Kolloid-Ztschr. **46**. 99—107. Okt. 1928. Pécs, Inst. f. Hygiene d. 2. ung. Elisabeth-Univ.) Cohn.

Emil Abderhalden und **Herbert Mahn**, *Studien über die Struktur des Seidenfibroins.* Von Seidenfibroin, das in 50%ig. LiBr-Lsg. dispergiert war, ließen sich ca. 80% durch Schütteln mit einer Br/Chlf.-Lsg. unter Br-Addition in Form eines flockigen Nd. ausfällen. Der Nd. ließ sich weder durch Extraktionen noch durch Lösungsmm. in Fraktionen zerlegen. Die Gesamthydrolyse ergab: 25% Glykokoll, isoliert als Glykokollesterchlorhydrat, 26% Alanin, nachgewiesen durch Analysen. Überführung ins Benzoylderiv., 2,1% Serin, nachgewiesen durch Analysen, Überführung ins Benzoylderiv., 6,8% Tyrosin, vorliegend als Dibromtyrosinäthylester, nachgewiesen durch Vergleich mit synthet. Dibromtyrosinäthylester, Analysen, Red. mit Zn-Staub zu Tyrosin, das durch Millonsches Reagenz als solches bestimmt wurde, Überführung des Tyrosins in das Phenylisocyanatderiv. Aus der durch Br nicht ausgefällten Fraktion ließ sich durch Gesamthydrolyse Glykokoll nachweisen, das Vork. von Alanin u. Serin wahrscheinlich machen, während Tyrosin hierin nicht gefunden wurde. Außerdem wurde die Aufspaltung von Seidenfibroin, in 50%ig. LiBr-Lsg. dispergiert, mit 1-n. NaOH bei 38° verfolgt. Es wurde der Einfluß des Erhitzens der Seidenfibroinlsg. in LiBr-Lsg. auf die Ausfällung durch Br u. die Addition von Br u. ebenso der Einfluß der Aufspaltung des Seidenfibroins durch n. NaOH bei 38° auf diese beiden Rkk. untersucht. Weiterhin wurden Dialysierverss. mit Seidenfibroinlsgg. in eiweißundurchlässigen, aber peptondurchlässigen Dialysierhülsen vorgenommen, bei denen das dispergierte Seidenfibroin nicht oder mit n. NaOH verschieden lange Zeit vorbehandelt wurde, wobei sich zeigte, daß bereits 5 Min. lange Einw. des Alkalis genügte, daß Abkömmlinge des Proteinoides im Außendialysat durch Ninhydrin- u. Biuretrk. nachzuweisen waren. In weiteren Verss. wurde die Angreifbarkeit solcher Proteinoidlsgg. durch Pankreasfermente u. durch Pepsinsalzsäure geprüft. Hierbei ließ sich zeigen, daß Pepsinsalzsäure im Gegensatz zu den Pankreasfermenten das Seidenfibroin nicht angreift. Verss., durch Benzoylierung Abbauprodd. des Seidenfibroins zu fassen, schlugen fehl, weil das angewandte Benzoylchlorid zum weitaus größten Teile als Benzoesäure wiedergefunden wurde. Der zum Vergleich dargestellte Dibromtyrosinäthylester, $C_{11}H_{13}O_3NBr_2$, wurde aus synthet. dargestelltem Dibromtyrosin durch Veresterung mit absol. A. u. gasförmiger HCl gewonnen. Ausbeute 97%. Das Esterchlorhydrat ließ sich aus h. A. umkrystallisieren, hatte den F. 115—116°, nachdem er bei 114° gesintert war (unkorr.). Das Chlorhydrat krystallisierte in langen, flachen, an den Ecken zugespitzten, büscheligen Täfelchen aus. Aus dem Esterchlorhydrat wurde der freie Ester durch K_2CO_3 u. Ausschütteln mit Essigester gewonnen. Ausbeute 72%, l. in Essigester, absol. A., Methylakohol, Aceton, h. W., sl. in Ä., k. W., unl. in PAe. Der Ester läßt sich aus W. umkrystallisieren, F. 163—165° (unkorr.), nachdem er bei 157—158° zu sintern begann. Aus h. W. krystallisiert der Ester in kleinen, dreieckigen, an den Ecken abgestumpften Blättchen aus. (Ztschr. physiol. Chem. **178**. 253—75. 15/10. 1928. Halle. Physiol. Inst. d. Univ.) Mahn.

R. O. Herzog, *Zur Mitteilung „Über den Aufbau des Seidenfibroins" von Kurt H. Meyer und H. Mark.* Die Angabe genannter Autoren (C. **1928**. II. 2566), daß Vf. (C. **1928**. II. 163) Seidenfibroin mit Resorcin 30 Stdn. auf 120° erhitzt habe, ist unrichtig; es muß 30 Min. heißen. Diese Behandlung ist als milde zu bezeichnen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**. 2431. 7/11. 1928.) Lindenbaum.

Julius B. Cohen, Theoretical organic chemistry. London: Macmillan 1928. (622 S.) 8°. 7 s. 6 d. net.

Ludwig Gattermann, Die Praxis des organischen Chemikers. 21. Aufl., bearb. von **Heinrich Wieland**. Berlin: W. de Gruyter & Co. 1928. (XII, 397 S.) gr. 8°. Lw. M. 15.—.

E. Biochemie.

W. J. V. Osterhout, *Jacques Loeb.* Gedächtnisrede. (Journ. gen. Physiol. 8. IX—XCII. 15/1. 1928.) F. Müller.

—, *Ernest Henry Starling (1866—1927).* Nachruf auf den engl. Physiologen. (Biochemical Journ. 22. 618—20. 1928.) Lohmann.

Malcolm Dixon, *Die Wirkung von Kohlenoxyd auf die Autoxydation von Sulfhydrylverbindungen.* (Vgl. C. **1928**. I. 812.) Mittels desBarcroftschen App. wird der Einfluß von *CO* auf die Katalyse der Autoxydation von *Cystein* u. reduziertes *Glutathion* durch $FeSO_4$, $CuSO_4$, frisch bereitete u. einige Zeit aufbewahrte *Hämatin*lsgg. in Phosphatpuffern, $p_H = 7.3$, untersucht. Cu ist ein viel wirksamerer Katalysator der Autoxydation des Cysteins als Fe. CO hat keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Autoxydation von Cystein oder reduziertem Glutathion in Ggw. von Fe, Cu oder frisch bereiteten Hämatinlsgg. Die Hämatinlsg. zers. sich bei mehrtägigem Stehen teilweise in ein Gemisch einfacherer Fe-Verbb., das dieselbe katalyt. Wrkg. hat wie das ursprüngliche Hämatin; seine Wrkg. wird jedoch durch CO merklich herabgesetzt. Der hemmende Einfluß von CN′ u. CO auf die Oxydationskatalyse durch verschiedene Formen des Fe ist keineswegs äquivalent, da im -SH-System CN′ Fe-Salze aber nicht die Hämatinprodd., CO dagegen die Hämatinprodd., aber nicht die Fe-Salze hemmt; dies muß bei der Deutung der Ergebnisse von Warburg u. der chem. Natur seines Fe-haltigen „Atmungsfermentes" berücksichtigt werden. (Biochemical Journ. 22. 902—08. 1928. Cambridge, Biochem. Lab.) Krüger.

E_1. Enzymchemie.

Emil Abderhalden und **Hans Sickel**, *Studien über die Einwirkung von Erepsin und ferner von Trypsinkinase auf l-Leucylpentaglycyl-l-tryptophan.* (Vgl. C. **1928**. II. 579.) Während *Erepsin* l-Leucylpentaglycyl-l-tryptophan so abbaut, daß Tryptophan nicht in Freiheit gesetzt wird, spaltet *Trypsinkinase* das Heptapeptid so, daß Tryptophan abgesprengt wird, was sich durch den positiven Ausfall der Bromrk. auf Tryptophan zeigen läßt. — Darstellung des Heptapeptides: *d-α-Bromisocapronyltetraglycylglycin*, $[\alpha]_D^{20} = +12{,}21^0$, Zers. bei 210°, wurde nach der Vorschrift von Fischer (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2893) mit PCl_5 chloriert. Ausbeute 50% vom Ausgangsmaterial. — *d-α-Bromisocapronylpentaglycyltryptophan* wurde durch Kuppelung des Säurechlorides mit Tryptophan nach den üblichen Methoden dargestellt u. isoliert. — *l-Leucylpentaglycyl-l-tryptophan*, $C_{27}H_{38}O_8N_8 + H_2O$ wurde aus der Bromverb. durch Aminieren mit fl. NH_3 bei 20—22° 6 Tage lang gewonnen. Nach Entfernung des größten Teiles an NH_4Br wurde das Peptid aus 5%ig. H_2SO_4 mit $HgSO_4$ gefällt. Die Hg-Verb. mit H_2S zerlegt, die H_2SO_4 mit $Ba(OH)_2$ entfernt, das Peptid durch Eindampfen im Vakuum aus seiner Lsg. isoliert. Das Peptid war ll. in W., zl. in verd. A., Methylalkohol, Eg., unl. in absol. A. u. anderen organ. Lösungsmm. Mit $HgSO_4$ u. Phosphorwolframsäure ist es fällbar, mit $(NH_4)_2SO_4$ ist es aus wss. Lsg. verdrängbar. Wss. Lsg. reagiert neutral. Ninhydrinrk. ist nach Zusatz einer Spur Aminosäure stärker positiv, Biuretrk. stark rosafarben, Aldehyd-HCl-H_2SO_4-Rk. nach Komm stark positiv, Bromrk. negativ. Zers. gegen 175° unter starkem Schäumen, bildet bei 215° dunkle Fl. $[\alpha]^{18} = +12{,}3^0$ ($\pm 0{,}5^0$). (Fermentforsch. **10**. 91—94. 1928. Halle, Physiol. Inst. d. Univ.) Mahn.

Emil Abderhalden und **Ernst Rossner**, *Weitere Studien über den Einfluß von Erepsin und von Trypsinkinase auf d-Glutaminsäure enthaltende Polypeptide.* (Vgl. auch vorst. Ref.) Untersucht wurde die Einw. von *Erepsin, Trypsinkinase* auf *d-Valyl-l-leucylglycyl-d-glutaminsäure, d-Alanyl-d-valyl-l-leucylglycyl-d-glutaminsäure* u. *l-Leucyl-d-alanyl-d-valyl-l-leucylglycyl-d-glutaminsäure.* Während das Tetrapeptid kaum, das Pentapeptid überhaupt nicht vom Erepsin gespalten wurde, wurde das Hexapeptid vom Ferment deutlich abgebaut. Trypsinkinase griff alle 3 Polypeptide an. Die Phenylisocyanatverb. des Hexapeptides wurde vom Erepsin nicht, wohl aber von Trypsinkinase weitgehend zerlegt. — Darstellung der Peptide: *d-α-Bromisovaleryl-l-leucylglycyl-d-glutaminsäure*, $C_{18}H_{30}N_3O_7Br$, wurde in bekannter Weise durch Kuppeln des Tripeptides mit Bromisovalerylchlorid gewonnen u. isoliert. Ausbeute 78% d. Th. $[\alpha]_D^{20} = +16{,}0^0$ (in absol. A.). — *d-Valyl-l-leucylglycyl-d-glutaminsäure*, $C_{18}H_{32}N_3O_7$, durch Aminierung mit 25%ig. wss. NH_3 5 Tage lang. Ausbeute 60% d. Th. Tetrapeptid weißes, amorphes, leicht hygroskop. Pulver. Ll. in W. u. Methylalkohol, l. in h. A., unl. in Ä., Aceton, Chlf. Konz. wss. Lsgg. des Peptides flocken

mit $(NH_4)_2SO_4$ aus, mit Phosphorwolframsäure bildet sich eine l. Trübung. $[\alpha]_D^{20} = +11,4^0$ (in W.). — *d-α-Brompropionyl-d-valyl-l-leucylglycyl-d-glutaminsäure*, $C_{21}H_{35}N_4O_8Br$, durch Kuppeln des Tetrapeptides mit Brompropionylchlorid dargestellt. Ausbeute 50% d. Th. $[\alpha]_D^{20} = +0,36^0$ (in A.); $[\alpha]_D^{20} = -18,2^0$ (in W.). — *d-Alanyl-d-valyl-l-leucylglycyl-d-glutaminsäure*, $C_{21}H_{37}N_5O_8$, wurde durch Aminierung mit 25%ig. NH_3 bei 37° 3 Tage lang dargestellt. Ausbeute 85% d. Th. Pentapeptid weißes, amorphes Pulver von ähnlichen Löslichkeitsverhältnissen wie das Tetrapeptid. Mit Phosphorwolframsäure bildet sich ein Nd., der im Überschuß des Fällungsmittels l. ist. Mit $(NH_4)_2SO_4$ ist das Pentapeptid fällbar, gibt schwach ins Blau spielende Biuretrk. $[\alpha]_D^{19} = -10,7^0$ (in W.). — *d-α-Bromisocapronyl-d-alanyl-d-valyl-l-leucylglycyl-d-glutaminsäure*, $C_{27}H_{46}N_5O_9Br$, durch Kuppeln des Pentapeptides mit Bromisocapronylchlorid. Ausbeute 65% d. Th., l. in A., unl. in PAe. $[\alpha]_D^{21} = +12,6^0$ (in absol. A.). — *l-Leucyl-d-alanyl-d-valyl-l-leucylglycyl-d-glutaminsäure*, $C_{27}H_{48}N_6O_9$, wurde 4 Tage bei Zimmertemp. aminiert. Die Aufarbeitung der Aminierungen geschah für alle Lsgg. so, daß das Br mit Ag_2SO_4 entfernt, das SO_4 durch Baryt u. dieses mit H_2SO_4 entfernt, das NH_3 durch Dest. beseitigt, der Rückstand mit Methylalkohol aufgenommen u. mit Ä. ausgefällt wurde. Ausbeute an Hexapeptid 75% d. Th. Hexapeptid ein weißes, nicht hygroskop. Pulver, das ähnliche Löslichkeitsverhältnisse zeigt wie das Tetra- u. Pentapeptid. Phosphorwolframsäure fällt das Peptid aus, das nur im großen Überschusse des Fällungsmittels wieder l. ist. Gerbsäure u. $HgSO_4$ in H_2SO_4-Lsg. fällen nicht, aber mit NaCl läßt es sich aus seiner wss. Lsg. aussalzen. Die Biuretrk. ist rein karminrot. $[\alpha]_D^{20} = -9,5^0$ (in W.). — Phenylisocyanatverb. des Hexapeptides, $C_{34}H_{53}N_7O_{10}$ durch Kuppeln des Peptides mit Phenylisocyanat dargestellt u. durch Ansäuern der Lsg. ausgefällt. Aus alkoh. Lsg. durch Ä. umgefällt. Das Phenylisocyanatderiv. bildet ein weißes Pulver, l. in A., Alkali u. Methylalkohol, kaum l. in W., Ä., Bzl. (Fermentforsch. **10**. 95—101. 1928. Halle, Physiol. Inst. d. Univ.) Mahn.

Ernst Waldschmidt-Leitz, Willibald Klein und **Anton Schäffner**, *Über die strukturellen Voraussetzungen der spezifischen Spaltbarkeit proteolytischer Substrate: Zur Spezifität von Trypsin, Trypsin-Kinase und Darm-Erepsin.* (XIV. Mitt. *zur Spezifität tierischer Proteasen.*) (XIII. vgl. C. **1928**. II. 2412.) Die bisherigen sowie neuen Ergebnisse der Spaltbarkeit von Peptiden u. Peptidderivv. durch Trypsin, Trypsin-Kinase u. Darmerepsin werden in folgender Tabelle (— keine nachweisbare Spaltung; + = Spaltung; ++ = verstärkte Hydrolyse; 0 = nicht geprüft) zusammengefaßt:

Substrat	Trypsin	Trypsin-Kinase	Darm-Erepsin
1. Benzoylglycylglycin	0	+	—
2. Benzoyl-d,l-alanyldecarboxyleucin	—	—	0
3. d,l-Bromisocapronyldiglycin	—	—	—
4. d,l-Bromisocapronylglycyl-l-tyrosin	+	++	—
5. Chloracetyl-d,l-phenylalanin	+	++	—
6. Chloracetyl-l-tyrosin	+	++	0
7. Carbäthoxylglycyl-l-tyrosin	+	++	0
8. Benzoylglycyl-l-tyrosin	+	++	—
9. β-Naphthalinsulfonylglycyl-l-tyrosin	+	++	0
10. β-Naphthalinsulfonyl-l-tyrosylglycin	—	—	0
12. d-Phenylalanyl-d-arginin	+	++	+
13. d,l-Histidylglycin	0	—	+

Für die Spaltbarkeit einer Peptidbindung durch Trypsin ist ein gewisser elektronegativer Charakter des Substrates sowie (zur Anlagerung des Trypsins an das Substrat) Ggw. einer freien Carboxylgruppe erforderlich. Ein dicarboxyliertes Acyldipeptid (2) wird ebenso wie amidierte Acylpeptide im Gegensatz zu den acylierten Dipeptiden nicht gespalten. Halogenacylverbb. der Aminosäuren u. Peptide, die durch Erepsin nicht angegriffen werden, weder durch Eintritt von Tyrosin spaltbar (3 u. 4). Der nämliche Einfluß der Aminosäuren findet sich bei den Vorstufen der Dipeptide, den Halogenacylverbb. der Aminosäuren selbst: Chloracetylphenylalanin u. Chloracetyltyrosin sind spezif. Substrate des Pankreastrypsins (5 u. 6), während die entsprechenden Aminoverbb. spezif. Substrate des Erepsins sind. Für die trypt. Spaltbarkeit scheint der Einfluß des elektronegativen Phenylrestes bestimmend zu sein, da (3 u. 4) das einfache Alaninderiv. kaum spaltbar sein dürfte. — Die Anschauung.

daß die Dipeptide eine gewisse Sonderstellung einnehmen u. unabhängig von der Natur der Aminosäuren als spezif. Substrate des Erepsins zu gelten haben, entspricht nicht mehr den neueren Erkenntnissen: Glutaminyltyrosin sowie Phenylalanylarginin (12) werden auch durch Trypsin gespalten. — Die Verstärkung der Hydrolyse durch Enterokinase beruht nicht auf einer einfachen Geschwindigkeitssteigerung, sondern auf einem abweichenden Reaktionsmechanismus. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**. 2092—96. 10/10. 1928. Prag, Deutsche Techn. Hochsch.) Hesse.

J. Zaykowsky, O. Fedorova und **W. Iwankin**, *Der Einfluß des Chymosins auf die Eiweißstoffe der Milch.* IV. Mitt. *Fermente im Mageninhalt verschieden alter Kälber.* (III. vgl. C. **1926**. II. 232.) *Chymosin* u. *Pepsin* sind schon beim Embryo vorhanden, wobei sich eine konstante Beziehung zum Magengewicht ergibt. Nach der Geburt u. nach erfolgter Nahrungsaufnahme steigt der Geh. an beiden Fermenten, wobei die Pepsinmenge bedeutend stärker zunimmt als die Chymosinmenge. Daraus wird geschlossen, daß Pepsin u. Chymosin zwei verschiedene Fermente sind. (Fermentforsch. **10**. 83—87. 1928. Leningrad, Landwirtschaftl. Inst.) Hesse.

I. P. Rasenkow, *Zur Frage über die Magenlipase.* Untersucht wurde die Einw. von Hundemagensaft auf Emulsion von Eigelb u. auf *Monobutyrin*. Dabei ergab sich, „daß reiner Magensaft, der von einem isolierten Ventrikelchen stammt, keine Lipase enthält". (Russ. physiol. Journ. [russ.: Russki fisiologitscheski Shurnal] **9**. 87—92. 1926. Sep.) Hesse.

E_2. Pflanzenchemie.

Yoshitora Iwamoto und **Chugo Yamada**, *Über die Zusammensetzung des „Yabunikukei"-Samenöls.* Genanntes Öl, extrahiert aus den Samen von Cinnamomum pedunculatum Nees., zeigte F. 32,2°, $D.^{100}$ 0,8476, n_D^{40} = 1,4496, SZ. 1,62, VZ. 276,9, JZ. 2,01, Reichert-Z. 1,07, Unverseifbares 0,44%. Die Zus. des Öls wurde durch fraktionierte Dest. der Fettsäuren u. ihrer Methylester unter Verwendung einer besonderen Kolonne ermittelt. Das Öl enthält wahrscheinlich über 50% *Caprinsäure*, ferner *Laurinsäure* u. wenig *Myristin-* u. *Ölsäure*. Das Gemisch der Säuren C_{10} u. C_{12} (46—54%) geht bei fast konstanter Temp. über u. täuscht eine einheitliche Säure $C_{11}H_{22}O_2$ vor. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **31**. 229B—30B. Okt. 1928. Osaka, Munic. Inst. of Techn. Res.) Lindenbaum.

S. Perow, *Erscheinungen der Identität in den Proteinstoffen.* Vf. hat aus einigen Rohstoffen vegetativen Ursprungs Eiweißstoffe, welche die Eigg. der Tiereiweiße, z. B. der „Caseinsäure" besitzen, ausgeschieden. Diese Eiweißstoffe sind in W. oder in einer 10%ig. NaCl-Lsg. unl. Sie besitzen also die Funktionen einer „Eiweißsäure", die durch Alkali in Ggw. von Phenolphthalein titriert werden kann. Diese Abscheidung der Eiweißstoffe wurde vom Vf. durch die Zers. des physikal. Strukturzustandes durch Essigsäure erlangt, indem das „Proteinat" durch Alkali extrahiert wurde u. dann eine Koagulation mittels Essigsäure vorgenommen. In dem Präparat muß jedes Dispersionsmittel u. jede fremdartige disperse Phase fehlen. Das System muß nur ein einphasiges sein. Die Präparate der „Eiweißsäure" — des Hafers, des Weizens, der Erbse u. der Mandel — scheinen nach Vf. sehr nahe den Präparaten der „Caseinsäure" zu stehen. Der bei der Titration erhaltene Mittelwert für diese Säurepräparate stimmt ziemlich mit der bei der Titration der „Caseinsäure" erhaltenen Zahl —8,2 überein, u. schwankt in einzelnen Fällen von 7,5 bis 8,9. Die Einheit der Pflanzen- u. der Tiereiweißstoffe wird nach Vf. in gewisser Hinsicht durch die Ähnlichkeit der Merkmale, insbesondere der Äquivalentgewichte bestätigt. Vf. bemängelt die bestehende Einteilung der Eiweißstoffe u. schlägt vor, der Klassifikation der Eiweiße die Ionenfunktion (Carboxylfunktion) zugrunde zu legen. Die Ionenfunktion gibt die Möglichkeit, das Äquivalentgewicht festzustellen u. letzteres ist die beste Charakteristik zur Individualisierung eines Stoffes. (Arbeiten d. staatl. Timirjasew Inst. **1925**. 29 Seiten Sep.) Goinkis.

M. Lissizyn, *Untersuchungen der physikalisch-chemischen Eigenschaften des Eiweißes.* Bei den bisherigen Methoden der Abscheidung von Eiweiß aus den Pflanzen (durch Extraktion mit verschiedenen Lösungsmm.) wird das Eiweiß nicht voll extrahiert. Nach Vf. rührt das daher, daß ein Teil des Eiweißes in der Pflanze sich in der Form von Proteaten der Erdalkalien, speziell des Ca, befindet, die in den üblichen Lösungsmm. nicht l. sind. Vf. versuchte die Proteate durch Essigsäure zu zerstören, um so das ganze Eiweiß extrahieren zu können. Es erwies sich, daß durch eine nacheinander folgende Behandlung zuerst mit 2%ig. Essigsäure u. nachher mit n/20 NaOH-

Lsg. das ganze Eiweiß aus der Pflanze extrahiert wird. (Arbeiten d. staatl. Timirjasew Inst. **1925**. 5 Seiten Sep.) Goinkis.

Josiah C. Peacock und **Bertha L. de G. Peacock**, *Weitere Untersuchung des Tannins von Geranium maculatum.* (Vgl. J. C. Peacock, Amer. Journ. Pharmac. [1891]. Juli.) Zur Unters. von Geranium maculatum auf Tannin wurden Auszüge der gepulverten Droge mit h. u. k. W. hergestellt. Die Auszüge waren weinrot, adstringierend u. sauer. Mit $FeCl_3$-Lsg. u. Pb-Acetat entstanden Fällungen, der $FeCl_3$-Nd. war blau. Die Fll. wurden detanniert u. die tanninfreien Lsgg. auf Gallussäure untersucht; das Resultat war negativ, obgleich ihr Vorhandensein 1891 festgestellt worden war. Weitere Unterss. der Drogen mit verschiedenen Extraktionsmitteln, Chlf., Essigäther, Ä. u. Aceton, ähnlich wie bei Heuchera americana, (vgl. C. **1927**. II. 2082) ergaben folgendes: Entgegen den Angaben von 1891 ist das Geraniumtannin nicht ident. mit Gallusgerbsäure, noch entstehen Gallussäure u. Glucose bei der Zers. mit Mineralsäuren. Es ist jedoch im frischen u. getrockneten Rhizom eine krystallin. saure Substanz vorhanden, die mit $FeCl_3$ eine Grünfärbung gibt u. das vorhandene Tannin unter Bldg. von Phlobaphen zersetzt. Das Tannin ist schneeweiß u. l. in W. (Amer. Journ. Pharmac. **100**. 548—57. Sept. 1928.) L. Josephy.

A. Windaus und **A. Butenandt**, *Untersuchungen über das Rotenon, den physiologisch wirksamen Bestandteil der Derris elliptica.* (Nachr. Ges. Wiss., Göttingen **1928**. 1—8. — C. **1928**. II. 1448.) Lindenbaum.

Kochs, *Blattanalysen verschiedener Beerenobstarten.* Unterss., betreffend den K_2O-Geh. ergaben, daß dieser sich im allgemeinen von Mai bis Oktober abwärts bewegt. Dies tritt besonders bei Johannisbeeren ein, wo die größte Differenz 3,13% (Mai 4,13%, Oktober 1,00%) betrug. Bei Himbeeren betrug die Abwärtsbewegung 2,90 bis 1,40%, bei Stachelbeeren 4,80—3,00%, bei Erdbeeren 2,25—1,34%. (Landwirtschl. Jahrbch. **68**. Erg.-Bd. I. 371. 1928. Berlin-Dahlem.) Grimme.

E_3. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

W. R. Trotter, *Algen in Natriumphosphatlösungen.* Vf. bemerkte in chem. Laboratorien in Flaschen mit Natriumphosphatlsgg. eine grüne Farbe, die nach dem mkr. Befund von einzelligen grünen Algen, die sowohl einzeln als in Ketten auftraten, herrührte, u. in keiner anderen Flasche auftrat. (Nature **122**. 729. 10/11. 1928. Sherborne, School House.) Behrle.

W. H. Pearsall, *Algen in Natriumphosphatlösungen.* Bei den Algen von Trotter (vgl. vorst. Ref.) handelt es sich um eine *Chlorella* vielleicht der Spezies Palmella. Kleine grüne Algen bevorzugen allgemein verd. Kulturlsgg., in denen Phosphate überwiegen, woraus sich ihr Fehlen in den anderen Flaschen wahrscheinlich erklärt. (Nature **122**. 729. 10/11. 1928. Leeds, Univ.) Behrle.

Anneliese Niethammer, *Fortlaufende Untersuchungen über den Chemismus der Angiospermensamen und die äußeren natürlichen, wie künstlichen Keimungsfaktoren.* I. Mitt. *Der Einfluß des Frostes auf die Keimfähigkeit.* Verss. an verschiedenen, durch ihre Keimbereitschaft unterschiedenen Gruppen von Pflanzensamen. Diese wurden bis —10° gefroren, langsam aufgetaut u. bei 21° teils im Dunkeln, teils im Licht zur Keimung gestellt. Bei tiefruhenden Samen bildet Frost keinen Keimreiz, dagegen kann Frost bei den Lichtkeimern die Auskeimung begünstigen, u. zwar ungefähr parallel dem Lichtreiz. Eine weitere Gruppe (*Papaver, Melandryum*) wird durch Frost geschädigt, noch eine, zu der *Pisum, Agrostemma* u. a. gehören, werden überhaupt nicht beeinflußt. (Biochem. Ztschr. **197**. 241—44. 26/6. 1928. Prag, Techn. Hochsch.) Schni.

Anneliese Niethammer, *Fortlaufende Untersuchungen über den Chemismus der Angiospermensamen und die äußeren natürlichen, wie künstlichen Keimungsfaktoren.* II. Mitt. *Der Acetaldehyd.* (1. vgl. vorst. Ref.) Unters. von lufttrockenem Samen auf *Acetaldehyd* vor u. nach der Quellung. Qualitativer Mikronachweis mit *p-Nitrophenylhydrazin* nach Griebel. Acetaldehyd kann in vielen lufttrockenen Samen nachgewiesen werden, die Menge wird bei keimfähigen Samen durch Quellung erhöht, ebenso durch keimfördernde Eingriffe, wie Warmbad u. Frost. Ruhende, noch nicht keimfähige Samen werden frei von Acetaldehyd gefunden, während sehr alte nicht mehr keimfähige Körner ihn noch enthalten können. Durch künstliche Zufuhr von gasförmigem Acetaldehyd wird bei Leguminosen die Quellfähigkeit erhöht. (Biochem. Ztschr. **197**. 245—56. 26/6. 1928. Prag, Techn. Hochsch.) Schnitzer.

L. Maume und **J. Dulac**, *Über den positiven und negativen Antagonismus und das Fehlen von Antagonismus bei binären Elektrolytgemischen in bezug auf Pflanzen.* (Vgl.

(C. 1928. I. 373.) Positiver Antagonismus in bezug auf das Wurzelwachstum von Getreide: $CaCl_2 + MgCl_2$; $Ca(NO_3)_2 + NaNO_3$. Kein Antagonismus: $NaCl + KCl$; NaCl + NH_4Cl; KCl + NH_4Cl. Negativer Antagonismus: K_2SO_4 + NaCl. Positiver Antagonismus tritt also bei Gemischen von Elektrolyten auf, bei denen die Konz. des gemeinsamen Ions u. die Dissoziationskonstante verschieden sind (Rückgang der Dissoziation u. Abnahme des Ionendrucks in Berührung mit der Wurzel), negativer Antagonismus bei Zunahme der Dissoziation in der Mischung (Zunahme des Ionendruckes in Berührung mit der Wurzel), kein Antagonismus, wenn das Ionengleichgewicht in der Mischung unverändert ist. (Compt. rend. Acad. Sciences **187**. 668—70. 15/10. 1928.) Krüger.

W. Efimow, N. Nekrassow und **Alexandra Efimow**, *Die Einwirkung des Oxydationspotentials und der H^+-Ionenkonzentration auf die Vermehrung der Protozoen und Abwechslung ihrer Arten.* An mit Protozoen bevölkerten Heuinfusen wurde das Oxydations-Reduktionspotential mit Hilfe eines besonders konstruierten Apparats elektrometr. bestimmt. Die Leitfähigkeit der Kulturfl. nimmt nach anfänglichem Anstieg infolge von Mineralisationsvorgängen nur sehr langsam zu. Die anfängliche saure Rk. geht allmählich zu höherer Alkalität über, bis $p_H = 8$. Ebenso wird die zuerst hochgradig reduzierende Lsg. immer mehr oxydierend. Mit diesen Änderungen wechselt auch die Zahl der einzelnen vorhandenen Protozoenarten. Zuerst überwiegt *Paramäcium*, ihm folgen *Spirostomum*, diesem wieder *Bursaria* u. *Stylonichia*. Jede dieser Arten ist zu ihrer Entw. auf besondere physikal.-chem. Bedingungen angewiesen. (Biochem. Ztschr. **197**. 105—17. 26/6. 1928. Moskau, Timirjasew Inst.) Schnitzer.

A. Raewsky, *Über den isoelektrischen Zustand toxinhaltiger Bouillon.* Das Fällungsoptimum toxinhaltiger *Diphtherie*bouillon durch $^1/_{10}$-n. HCl wurde festgestellt, u. gefunden, daß bei verschiedenen Giftproben der isoelektr. Punkt bei $p_H = 3{,}8$—4 liegt. Die Best. der Toxizität des Nd. ergab, daß maximale Toxizität u. maximale Fällung im isoelektr. Punkt nicht ident. sind. Die Divergenzen sind auf die Eiweißstoffe der Bouillon oder Rk.-Prodd. derselben mit dem Bakterieneiweiß zurückzuführen. (Biochem. Ztschr. **197**. 8—13. 26/6. 1928. Leningrad, Bakt. Inst. Pasteur.) Schnitzer.

Hans v. Euler und **Ester Eriksson**, *Enzyme und Biokatalysatoren bei Anpassung und Vererbung.* I. *Beeinflussung einer Hefe durch Vorbehandlung in Fe-haltigen Nährlösungen.* Untersucht wurde der Einfluß von Fe^{II}-Salzen auf die Zus. der *Hefe*. Es ergab sich, daß schon bei Hefen, die ohne Fe-Zusatz vorbehandelt waren, Unterschiede im Amino-N, Peptid-N u. ringförmig gebundenen N zu verzeichnen waren. Dabei handelt es sich zum Teil um Bldg. von Pyrrolringen, also besonders um Übergang von aliphat. N in Porphyrinderivv.; hierbei binden einerseits die Porphyrinderivv. das Fe zu Salzen u. Komplexen, andererseits scheint das Fe die Bldg. von Porphyrinderivv. zu begünstigen. Es erscheint daher vorläufig noch nicht möglich, an der mit Fe behandelten Hefe Schlüsse bzgl. der Verteilung des N in der Hefe zu ziehen. — Bei der Unters. der Entfärbung von *Methylenblau* zeigt sich, daß die Entfärbungsgeschwindigkeit u. gleichzeitig der O_2-Verbrauch mit steigender Menge aufgenommenen Eisens zurückgehen. Nachdem von Warburg (C. **1925**. I. 675) die Beteiligung eines organ. Eisenkomplexes an der *Atmung* si hergestellt ist, wird aus dem vorliegenden Befund zu schließen sein, daß ein andere den Atmungsvorgang mitbedingender Stoff durch die Eisenzufuhr verbraucht oder i ktiviert wird. (Ztschr. physiol. Chem. **178**. 39—51. 20/9. 1928. Stockholm, Univ.) Hesse.

Hermann Fink und **Karl V** ber, *Über Koproporphyrinsynthese durch Trockenhefe.* Da das Substrat, aus dem oproporphyrin entsteht, unbekannt ist, haben Vff. bei den einleitenden Verss., die eschrieben werden, die Bedingungen der biolog. Porphyrinsynthese hergestellt u zunächst nur p_H abgeändert; verwendet wurde Lebedewsche Trockenhefe aus g waschener untergäriger Bierhefe. Die beschriebenen Versuchsreihen sprechen dafür, da auch mit Trockenhefe starke Porphyrinanreicherung erzielt wird; es zeigt sich dafür ei deutliches Optimum bei $p_H = 4$—4,5. Wieweit sich die in der Trockenhefe vorhande ne geringe Menge lebender Hefe an der Porphyrinsynthese beteiligt, haben Vff. noch nicht festgestellt. (Wchschr. Brauerei **45**. 478 bis 480. 20/10. 1928.) Rühle.

Martin Alford Fayers, Air, water and the chemistry of plant life: based on lectures at Wye Agricultural College by **J. Russell**. London: G. Philip 1928. (86 S.) 8°. 1 s. 9 d. net.

Handbuch der pathogenen Mikroorganismen. Begr. von Wilhelm Kolle u. August Wasser-

mann. 3. Aufl. Mit Einschluß d. Immunitätslehre u. Epidemiologie sowie d. mikrobiolog. Diagnostik u. Technik. Hrsg. von **W. Kolle, Rudolf Kraus, Paul Uhlenhuth.** Lfg. 24. [Bd. 3. S. 549—828] Jena: G. Fischer; Berlin und Wien: Urban & Schwarzenberg 1928. 4°. M. 22.—.

Fred W. Tanner, Practical bacteriology: an introduction to bacteriological technic. London: (Wiley) Chapman & Hall 1928. (248 S.) 8°. 12 s. 6 d. net.

E_4. Tierchemie.

Emil Abderhalden und **Ernst Rossner**, *Beitrag zur Frage des Vorkommens von Polypeptiden im Blutplasma bzw. -serum. Verwendung von Erepsin und von Trypsinkinase zu ihrem Nachweis.* Blut (Kaninchen-, Hunde- u. Pferdeblut), dass steril entnommen u. auch weiterhin unter möglichst sterilen Bedingungen behandelt wurde, blieb der spontanen Gerinnung überlassen, wurde dann abgepreßt u. in Dialysierhülsen, die auf Eiweißdichtigkeit u. Peptondurchlässigkeit geprüft waren, gegen dest. W. dialysiert. Die Dialyse dauerte 15 Stdn. bei Zimmertemp. Untersucht wurde nun, ob beim Stehenlassen bei 37° eine Zunahme an dialysierbaren N-haltigen Verbb. zu beobachten ist. Innerhalb kürzerer Zeiten, bei denen eine bakterielle Wrkg. nicht anzunehmen ist, konnte nur eine sehr geringe Zunahme an solchen Verbb. festgestellt werden. Der N-Geh. wurde nach KJELDAHL ermittelt. Bei Zusatz von Erepsin zu Serum konnte keine oder nur eine äußerst geringfügige Zunahme an dialysierbaren, N-haltigen Verbb. gefunden werden. Trypsinkinase, Hundeserum zugesetzt, ergab bei 48-std. Einw. eine beträchtlichere Zunahme, während bei Pferdeserum keine Zunahme konstatiert wurde. Die Verss. zeigten also, daß weder durch Erepsin, noch durch Trypsinkinase eine größere Aufspaltung erfolgt, die durch eine Zunahme von N-haltigen, dialysierbaren Verbb. charakterisiert wäre. Wenn Trypsinkinase einen erheblicheren Abbau herbeiführte, ließ sich nach erfolgter Hydrolyse stets Tyrosin nachweisen. Wo Trypsinkinase das Serum wirksam angreift, wird entweder das Eiweiß abgebaut oder es sind außer den Proteinen noch andere aus Aminosäuren aufgebaute Verbb. vorhanden, die nicht dialysierbar sind, aber von Trypsinkinase zerlegt werden. Beim wirksamen Angriff von Proteinen des Serums durch Trypsinkinase kommt nur das Serumalbumin in Frage, da Serumglobulin der Einw. dieses Fermentes widersteht. (Vgl. ABDERHALDEN u. KRÖNER, C. **1928**. II. 2729.) Eine Hydrolyse des Dialysates mit Säure oder Alkali zur Best. des Gehalts an Verbb. zusammengesetzter Natur ergab nur eine geringe Zunahme an Amino-N. (Fermentforsch. **10**. 102—10. 1928. Halle, Physiol. Inst. d. Univ.) MAHN.

Stanley Gordon Willimott, *Über das Pigment des Fettes gewisser Kaninchen.* Gewisse Kaninchen zeigen tiefgefärbtes Fettgewebe. Der Farbstoff ist aus der Nahrung stammendes *Xanthophyll*. (Biochemical Journ. **22**. 1057—59. 1928. Cambridge, School of Agriculture.) KRÜGER.

Riyosei Koyama, *Untersuchungen über die Fette japanischer Vögel.* IV. (III. vgl. C. **1928**. II. 2373.) Die Fette von *Acrocephalus arundinaceus orientalis* (TEMMINCK u. SCHLEGEL), *Porzana pusilla pusilla* (PALLAS), *Pandion haliaëtus haliaëtus* (LINN.) u. *Aix galericulata* (LINN.) wurden untersucht. Die festen Fettsäuren enthalten Palmitin- u. Stearinsäure, die fl. Fettsäuren bestehen hauptsächlich aus Ölsäure. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **31**. 238B—39B. Okt. 1928.) LINDENBAUM.

P. Carnot und **Z. Gruzewska**, *Der Phosphorgehalt der Cholenukleine.* Der P-Geh. liegt durchschnittlich bei 1,70% der Trockensubstanz. (Compt. rend. Soc. Biologie **99**. 600—01. 1928.) WADEHN.

Ellen Stedman und **Edgar Stedman**, *Hämocyanin.* V. *Die Sauerstoffdissoziationskurve des Hämocyanins der Schnecke (Helix pomatia) in dialysierter Lösung.* (IV. vgl. C. **1928**. I. 1675.) Die O_2-Dissoziationskurve des *Hämocyanins* der Schnecke (Helix pomatia) wird bei 23° zwischen p_H = 4,04 u. 9,04 gasometr. bestimmt. Das Hämocyanin hat keinen merklichen Einfluß auf die Löslichkeit von O_2 in W. In Abwesenheit von Salzen ist die O_2-Dissoziationskurve des Schneckenhämoxyanins von der p_H unabhängig u. hat eine andere Form als die bei Crustaceenhämocyaninen erhaltenen. Sie läßt sich durch die Annahme darstellen, daß die Rk. nach der Gleichung(I.): $HcyO_2 \rightleftharpoons Hcy + O_2$ verläuft; $k = (1 - y)/y\,p$ (y = [Hcy], p = O_2-Partialdruck) = 0,224. Nach den Ergebnissen von BEGEMANN (Dissertation Utrecht [1924]) u. REDFIELD, COOLIDGE u. MONTGOMERY (C. **1928**. I. 1974) verbinden sich die Hämocyanine offenbar allgemein mit O_2 auf Grund ihres Cu-Geh. u. zwar in den Gleichung I. entsprechenden stöchiometr. Verhältnissen. Unveröffentlichte Verss. der Vff. ergaben

bei dem Hämocyanin von Cancer pagarus dasselbe Verhältnis zwischen Cu-Geh. u. O_2-Kapazität; wahrscheinlich enthält also auch jedes Moll. Schneckenhämocyanin 2 at Cu. Aus der Unabhängigkeit der Dissoziationskurve von der p_H geht hervor, daß der Dispersitätsgrad des Pigments im ganzen p_H-Bereich konstant bleibt; das verschiedene Aussehen der dialysierten Lsgg. bei verschiedener Acidität — Tyndall-Phänomen stark beim isoelektr. Punkt (5,3), kaum wahrnehmbar in den stärker alkal. Lsgg. — beruht also nicht auf einer Veränderung des Aggregationsgrades der Micellen, sondern auf einer Veränderung der Hydratation. Die S-förmige Dissoziationskurve anderer Hämocyanine ist wahrscheinlich hauptsächlich auf Aggregation zurückzuführen. (Biochemical Journ. **22**. 889—901. 1928. Edinburgh, Univ.) Krüger.

Ch. Dhéré und **Chr. Baumeler**, *Über das Porphyrin der Haut von Arion empiricorum.* Die abpräparierte Haut gibt in soda-alkal. Lsg. eine tief rote Fluorescenz bei Bestrahlung mit violettem Licht. Der Farbstoff geht z. T. in die alkal. Lsg. u. gibt dann das charakterist. Spektrum des Porphyrins. (Compt. rend. Soc. Biologie **99**. 726—28. 1928.) Wadehn.

E_5. Tierphysiologie.

G. Katz und **E. Leibenson**, *Untersuchungen über Herzhormone.* Alkoh. u. wss. Extrakte von Drüsen der inneren Sekretion, von Herz, Blutgefäßen, Leber u. Nieren wurden gemischt u. von der Mischung 1 : 1000 in physiol. NaCl-Lsg. emulgiert. Derartige Lsgg. haben am Kaltblüterherzen eine ausgesprochen belebende Wrkg. Die Herzen können 25—28 Tage im Schlagen erhalten werden. (Compt. rend. Soc. Biologie **99**. 695—96. 1928. Odessa, Lab. de pharmacol.) Wadehn.

L. Ptaszek, *Einfluß der Sexual(Testikel-)Hormone auf den Grundumsatz bei Tieren.* Nach Entfernung beider Hoden sinkt der Grundumsatz in den ersten Tagen stark ab, etwa um 20%; nach 2—3 Wochen hebt sich der Umsatz bis fast zur Norm, um dann wieder u. dauernd abzusinken. Der vorübergehende Anstieg ist einer kurz dauernden Überfunktion der andern endokrinen Drüsen zuzuschreiben. Hodenextrakte vermögen für kurze Zeit den Stoffwechsel zu heben. (Compt. rend. Soc. Biologie **99**. 929 bis 931. 1928.) Wadehn.

F. Rathery, **R. Kourilsky** und **S. Gibert**, *Einwirkung des Ovarialhormons auf den Blutzucker des normalen Hundes.* Injektion des Ovarialhormons verursacht eine Steigerung des Blutzuckers beim nüchternen Hunde. Wird das Hormon zugeführt, während Glucose peroral gegeben wird, so ist die Erhöhung des Blutzuckers in diesem Fall stärker oder länger anhaltend als ohne Hormon. Starke individuelle Schwankungen. (Compt. rend. Soc. Biologie **99**. 529—32. 1928.) Wadehn.

F. Rathery, **R. Kourilsky** und **Yv. Laurent**, *Einwirkung des Follikulins auf die Glykämie von pankreaslosen Hündinnen.* Bei pankreaslosen Hündinnen ist nach Injektion von Ovarialhormon (10—20 Einheiten) häufig eine starke Steigerung des Blutzuckers zu beobachten. (Compt. rend. Soc. Biologie **99**. 679—82. 1928.) Wadehn.

G. Viale, *Adrenalin und Cholin in der Lymphe.* 10—35 mg Cholin pro l Lymphe sind nachgewiesen. Ebenso kann durch biolog. Nachweisverf. (Blutdruck, Pupillen-Rk. Herzaktion) Adrenalin festgestellt werden. Dieses sowie Cholin nimmt nach Nebennierenentfernung in der Lymphe ab oder verschwindet. (Hundeverss.) (Compt. rend. Soc. Biologie **99**. 1009—10. 5/10. 1928. Rosario, Inst. de physiol. Fac. de méd.) Opp.

G. Mednikianz, *Über die durch Ergotamin und Adrenalin bewirkte Veränderung der Reststickstoffmenge in der aus den isolierten Organen abfließenden Flüssigkeit.* Bei der Durchleitung von Ringer-Lockescher Lsg. durch isolierte Testiculi, Nieren oder Lebern nimmt die Menge des ausgeschiedenen Rest-N in der abfließenden Lsg. allmählich ab. Wird eine Lsg. mit Adrenalin (1 : 1000000) durchgeleitet, so erfährt die Rest-N-Ausscheidung eine Zunahme, z. B. bis zu 150%. Wird aber Ergotaminlsg. (1 : 100000) durchgeleitet, so findet eine Verminderung der Rest-N-Ausscheidung statt. In einigen Fällen geht der Abnahme eine geringe Zunahme voraus. Die Wrkg. des Adrenalins wird beseitigt, wenn das Organ vorher mit Ergotaminlsg. durchspült wurde. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **136**. 370—80. Nov. 1928. Eriwan, Leningrad, Pharmakol. Inst. d. Mil.-Med. Akad.) Mahn.

Franco Castellotti, *Veränderung des Capillardurchmessers während der Wirkung einiger Pharmaka: Adrenalin, Atropin, Pilocarpin.* Vf. stellt durch Capillarmikroskopie beim Menschen fest, daß Adrenalin die Capillaren verengert, Atropin u. Pilocarpin sie erweitern. (Biochemica e Terapia sperimentale **14**. Nr. 11. 7 Seiten. 1927. Sep. Mailand, Med. Klin.) Taubmann.

Pierre P. Ravault und **C. Bouysset**, *Veränderungen in dem Ernährungskreislauf der Arterienwände beim Kaninchen nach intravenöser Adrenalininjektion.* Wird Kaninchen Trypanblau intravenös injiziert, so zeigt die mkr. Betrachtung der Arterienwand der nach 40 Minuten getöteten Tiere konzentr. Kreise, von denen die innen u. außen liegenden blau gefärbt sind, während die mittleren noch farblos sind. Wird neben Trypanblau noch Adrenalin in genügender Menge injiziert, so zeigen in diesem Fall die äußeren Teile der Arterien keine oder nur schwache Anfärbung; ein Zeichen dafür, daß der Ernährungskreislauf dieser Arterienteile durch das Adrenalin gestört worden ist. (Compt. rend. Soc. Biologie **99**. 828—29. 1928.) Wadehn.

E. Grafe und **F. Meythaler**, *Beiträge zur Kenntnis der Regulation der Insulinproduktion.* III. Mitt. *Die Wirkung von Anhydrokohlenhydraten, Zuckerderivaten und Zuckerspaltungsprodukten.* (II. vgl. C. **1928**. II. 1003.) Es wurden weitere Kohlenhydratabkömmlinge daraufhin untersucht, ob sie die Insulinproduktion, gemessen an der Blutzuckerkurve, beeinflussen. Es sollte entschieden werden, ob die Einw. auf die Insulinproduktion mit der reduzierenden Wrkg. oder mit dem Vorhandensein einer freien Aldehyd- oder Ketogruppe auch unabhängig von der reduzierenden Kraft verknüpft ist. Die Methode war so, daß die Blutzuckerkurve nach Injektion in die Art. femoralis mit derjenigen nach Injektion in die Art. pancreaticoduodenalis verglichen u. dann eine Insulinmobilisation angenommen wurde, wenn im letzteren Falle im Gegensatz zur femoralen Injektion Blutzuckersteigerungen ausblieben oder erheblich schwächer ausfielen. Untersucht wurden auf diese Weise: Salabrose (ein Tetraglucosan), Hexosanpräparate (fast reines Trihexosan u. ein Gemisch von Tri- u. Hexahexosan, geliefert von der Chem. Fabrik Basel), Glucosamin, Zuckersäure, d-Sorbit, Glucuronsäure, Dioxyaceton, Oxanthin der I. G. Farbenindustrie), Milchsäure, Aceton, Glycerinaldehyd, Brenztraubensäure. Die Verss. ergaben, daß nur die Verbb. die Insulinsekretion anregen, die neben einer intakten Aldehyd- oder Ketogruppe reduzierend wirken, wobei es aber gleichgültig ist, ob die Verbb. von vornherein reduzieren oder erst im Gewebe daraus reduzierende Verbb. entstehen. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **136**. 360—69. Nov. 1928. Würzburg, Med. u. Nervenklin. d. Univ.) Mahn.

F. Maignon und **E. Knithakis**, *Vergleich zwischen der Wirkung von Natriumbicarbonat und von Insulin auf die Ausscheidung von Ketonkörpern im Harn bei Wasserdiät von Hunden.* Wasserdiät führt bei Hunden nicht zur Ketosurie. Die β-Oxybuttersäure vermindert sich im Gegenteil so sehr, daß trotz des geringen Auftretens von Aceton die Gesamtmenge der Ketonkörper abnimmt. Zuführung von $NaHCO_3$ vermindert die Aceton- u. meist auch die β-Oxybuttersäure-Ausscheidung. Insulin wirkt ebenso. (Compt. rend. Soc. Biologie **99**. 604—06. 1928.) Wadehn.

G. Marinesco, **O. Kauffman-Cosla** und **St. Draganesco**, *Über die Einwirkung von Insulin und Hypophysin auf die Harnabsonderung und besonders auf die Carbonurie beim Diabetes insipidus.* Es sind 2 Arten von Polyurie zu unterscheiden. Die eine ist begleitet von einer Störung des allgemeinen Stoffwechsels, die ihren Ausdruck in einer desoxydativen Carbonurie findet: echter Diabetes insipidus. Die andere Polyurie verläuft ohne jene Stoffwechselstörung. Durch *Hypophysin* wird in beiden Fällen die Menge des täglich ausgeschiedenen Harns zur Norm verringert, die Carbonurie wird nicht beeinflußt. Insulin verringert die Harnmenge nicht, beseitigt aber die desoxydative Carbonurie. (Compt. rend. Soc. Biologie **99**. 911—13. 1928.) Wadehn.

D. Simici und **M. Popesco**, *Die quantitative Entwicklung der Bilirubinämie im Verlauf des katarrhalischen Ikterus und des Salvarsanikterus unter vergleichender Therapie mit und ohne Insulin. Überlegungen über die Ausscheidungsschwelle der Niere für Bilirubin.* Das Bilirubinmaximum im Blut von Ikter. wurde mit 1 : 2500 (d. h. ca. 0,4 g Bilirubin pro l Blut) gefunden. In der Regel schwankt der Geh. zwischen 1 : 3500 u. 7000. Bis zu 1 : 10 000 bis 15 000 wird Bilirubin durch die Nieren ausgeschieden. Der *Salvarsan*ikterus macht die gleichen Bilirubinämien, nur dauern sie länger. Insulin übt einen zweifellos günstigen Effekt aus, sowohl was das klin. Bild anbetrifft, wie bzgl. der Geschwindigkeit der Bilirubinverminderung im Blut. (Compt. rend. Soc. Biologie **99**. 1084—85. 5/10. 1928. Bukarest.) Oppenheimer.

Schau-Kuang Liu und **R. Krüger**, *Über die Regulation der Wasserstoffionenkonzentration im Blute.* III. Mitt. *Experimentelle Untersuchungen über die Wirkung des Strychnins auf das Säurebasengleichgewicht im Blute.* (II. vgl. C. **1927**. II. 1857.) Zu den Verss. wurden Kaninchen benutzt. Zur p_H-Best. wurde die Gaskettenmethodik mit dem Potentiometer nach Mislowitzer u. der U-Elektrode nach Michaelis verwendet. Den aufgebundenen Tieren wurden nach Beruhigung durch Punktion der

linken Herzkammer 1,0—1,5 ccm Blut entnommen. Kleine intravenöse Gaben von *Strychnin* erzeugten weder Acidosis noch bestimmte p_H-Erhöhung, während große tox. Gaben von Strychnin sowohl intravenös wie intramuskulär eine langdauernde Acidosis hervorriefen. Die Acidosis trat schon ungefähr 10 Min. nach der intramuskulären Injektion u. 4 Min. nach der intravenösen Applizierung tox. Dosen auf. Die Acidosis trat ungefähr gleichzeitig mit den Krampfanfällen auf. Durch geeignete Dosen von *Chloralhydrat* konnten die Krämpfe bzw. die Acidosis verhindert werden. Die Acidosis kann die Herzfunktion lähmen bzw. schwächen, so daß neben der allgemeinen Lähmung die Acidosis auch die größte Gefahr bei der Strychninvergiftung ist. Die allgemeine Lähmung durch Strychninvergiftung ist anscheinend durch eine spezif. Wrkg. des Alkaloides bedingt. Welche Rolle die Acidosis dabei spielt, ist noch ungeklärt, da auch Milchsäureinjektionen bis zur Acidosis u. bis zum Exitus nie eine Lähmung, sondern nur Koma hervorbrachten. Strychnin ließ sich weder durch *Chinin* noch durch *Hydrochinon* oxydieren oder reduzieren. (Ztschr. ges. exp. Medizin **61**. 757—66. 1928.) Mahn.

Schau-Kuang Liu und **R. Krüger**, *Über die Regulation der Wasserstoffionenkonzentration im Blute.* IV. Mitt. *Untersuchung über die Wirkung des Strychnins auf das Blut.* (III. vgl. vorst. Ref.) Oxalatvollblut wurde einmal mit einer gesätt. *Strychnin*lsg., zweitens mit einer verd. *Milchsäure*lsg. u. in einem dritten Vers. mit einer verd. Milchsäurelsg. + einer gesätt. Strychninlsg. vermischt, dann wurde das Blut mit Wasserstoffgas reduziert u. durch Stehenlassen an der Luft wieder oxydiert. Dabei zeigte sich, daß sowohl Strychninlsg., wie Milchsäurelsg. u. in gesteigertem Maße die Summe beider: Milchsäure + Strychnin die Red. beschleunigten u. die Oxydation verlangsamten. Wobei die Wrkg. des Strychnins auf das Hämoglobin durch gewisse noch nicht aufgeklärte chem. Rkk. zwischen beiden Verbb. bedingt ist. Die Verminderung der Sauerstoffzunahme des Blutes durch Strychninvergiftung kann selbstverständlich zu der auftretenden Acidosis mehr oder weniger beitragen. (Ztschr. ges. exp. Med. **61**. 767—74. 1928.) Mahn.

Schau-Kuang Liu und **R. Krüger**, *Über die Regulation der Wasserstoffionenkonzentration im Blute.* VI. Mitt. *Experimentelle Untersuchung über die Wirkung des Synthalins auf das Säure-Basengleichgewicht des Blutes.* (Vgl. vorst. Ref.) Die insulinähnliche Wrkg. des *Synthalins* tritt etwas langsamer auf als die entsprechende Wrkg. bei *Insulin*. Werden kleine Mengen Synthalin intravenös verabreicht, so wird die p_H manchmal vorübergehend erhöht, während bei intramuskulärer u. subcutaner Verabreichung keine wesentliche Verschiebung der p_H zu beobachten ist. Große tox. Synthalindosen, intravenös gegeben, erniedrigen die p_H des Blutes, die bis zum Exitus stetig abfällt. Werden die Synthalindosen intramuskulär verabreicht, so tritt diese tox. Wrkg. langsamer auf. Die Acidose, die durch Synthalin hervorgerufen wird, ist ganz ähnlich der durch Insulin bewirkten. Der Verlauf der Acidose ist anscheinend nicht viel langsamer bei der Synthalinvergiftung. Die Ursache zu dieser Acidose liegt in der erheblichen Zuckerverbrennung u. großen Säurebldg. Die Unterss. lassen erkennen, daß der Wirkungsverlauf von Synthalingaben sehr ähnlich dem von Insulingaben ist: Senkung des Blutzuckerspiegels, Erzeugung einer Acidose durch Zuckerverbrennung bzw. Übertreibung des Gesamtstoffwechsels. (Ztschr. ges. exp. Med. **61**. 780—86. 1928.) Mahn.

Schau-Kuang Liu und **R. Krüger**, *Über die Regulation der Wasserstoffionenkonzentration im Blute.* VII. Mitt. *Beiträge zur Frage der respiratorischen Regulierung der Wasserstoffionenkonzentration im Blute.* (VI. vgl. vorst. Ref.) Die Verss. wurden an Kaninchen vorgenommen. Kleine Mengen verd. *Milchsäure* können die p_H des Blutes momentan erniedrigen. Sehr rasch wird die zugeführte Säuremenge durch Pufferung des Blutes, Veränderung der CO_2-Spannung u. Atmung neutralisiert u. somit das Säurebasengleichgewicht aufrechterhalten. Werden große Mengen Milchsäure infundiert, so wird die p_H ebenfalls momentan erniedrigt. Nach einiger Zeit kann die Blutrk. sogar etwas nach der alkal. Seite verschoben bleiben. Kleine Mengen NaOH können die p_H nur augenblicklich erhöhen. Pufferung des Blutes u. CO_2-Ausscheidung neutralisieren die Wrkg. der NaOH-Zufuhr. Durch intravenöse Infusion kleiner Mengen dest. W. wird die Blutrk. nicht wesentlich verändert. Die Neutralisation kleiner Mengen Säure oder Lauge findet größtenteils bereits nach 1—2 Min. statt. (Ztschr. ges. exp. Med. **61**. 787—93. 1928.) Mahn.

Schau-Kuang Liu, *Über die Regulation der Wasserstoffionenkonzentration im Blute.* VIII. Mitt. *Studien über die Wirkung von Säure, Basen und anderen toxischen Stoffen auf das Säure-Basengleichgewicht des Blutes.* (VII. vgl. vorst. Ref.) Es ist der

Zusammenhang zwischen zugeführter Säure, NaOH u. anderen giftigen Stoffen einerseits u. dem Puffergemisch des Blutes andererseits ausgeführt. Es zeigte sich, daß die Veränderung des p_H des Blutes direkt proportional zu den zugeführten C_H, aber umgekehrt proportional zur Gesamtpufferung ist. Ferner sind die Beziehungen der chem. Rkk. zwischen der zugeführten Säure, Basen sowie anderen Giftstoffen einerseits u. den Puffergemischen des Blutes andererseits erörtert. Anscheinend lassen sich die tox. Rkk., wie Oxydation u. Red., zwischen den zugeführten Stoffen (*Chinhydron, Salvarsan, Neosalvarsan*) u. Blut, durch die Puffergemische des Blutes verlangsamen bzw. verkleinern. Aus diesem Grunde ist eine Injektion verschiedener oxydierbarer u. reduzierbarer Medikamente ins Blut durch die Pufferung weniger tox. u. bedrohlich. Unter gewissen Bedingungen kompensiert das Blut meistens innerhalb 1—2 Min. zugeführte NaOH oder Milchsäure. Ist die Atmung nicht gelähmt, sind keine Zuckungen oder Krämpfe vorhanden, so kann die Atmung die Blutrk. nach der Säure- oder Laugezufuhr regulieren. Durch die Milchsäure- oder NaOH-Zufuhr läßt sich nur eine kompensierte Acidose bzw. Alkalose hervorrufen. Es läßt sich zeigen, daß das Atemzentrum sehr leicht durch die H^+ oder OH' bei Säure- oder Laugezufuhr geschädigt bzw. gelähmt wird. Die Gefahr der Acidose liegt hauptsächlich in der Atmungslähmung. Während kleine Mengen gesätt. $NaHCO_3$-Lsg. das p_H nicht wesentlich verändern, treten bei Injektion großer Dosen gesätt. $NaHCO_3$-Lsgg. Krämpfe auf. Bei einer kompensierten Acidose wird das Blut sehr leicht durch Krämpfe nach der sauren Seite verschoben. (Ztschr. ges. exp. Medizin **61**. 794—807. 1928. Berlin, III. Med. Klin. d. Univ.) Mahn.

Ch.-O. Guillaumin und **H. Vignes**, *Blutzusammensetzung und menstrueller Zyklus. Untersuchungen über Zucker und Phosphor.* (Vgl. auch C. **1928**. II. 1679.) Die Schwankungen der Zucker- u. P-Werte im Laufe des Zyklus sind unregelmäßig u. gering. (Compt. rend. Soc. Biologie **99**. 749—52. 1928.) Wadehn.

Ch.-O. Guillaumin und **H. Vignes**, *Blutzusammensetzung und menstrueller Zyklus. Calcium und Kalium.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Ca-Werte lagen bei 74 Fällen zwischen 8,4 u. 11,3 mg-% ; K lag durchschnittlich bei 22,7 mg-%. Abhängigkeit vom Zyklus konnte nicht festgestellt werden. (Compt. rend. Soc. Biologie **99**. 753—55. 1928.) Wad.

P. Grabar und **J. Weill**, *Einfluß der Mineralisation auf den osmotischen Druck der Blutalbumine in vitro.* Das einfache Hinzufügen von Salzen genügt, um in ausgesprochener Weise den osmot. Druck der Bluteiweißstoffe zu senken. (Compt. rend. Soc. Biologie **99**. 868. 1928.) Wadehn.

G. Eisner und **F. Lewy**, *Über die Aufnahmefähigkeit roter Blutkörperchen für Lävulose.* Vff. konnten bestätigen, daß nach der Loewischen Angabe *Dextrose* von roten Blutkörperchen regelmäßig aufgenommen wird, im Gegensatz dazu Lävulose gar nicht oder nur in minimalen Mengen. Der Einfluß von *Insulin* auf die Aufnahme von Dextrose war ganz gering oder nicht vorhanden, jedenfalls erwerben auch unter Insulinzusatz die menschlichen Erythrocyten nicht die Fähigkeit, Lävulose aufzunehmen. (Klin. Wchschr. **7**. 2111. 28/10. 1928. Berlin, Krankenh. Moabit.) Frank.

F. Rathery, R. Kourilsky und **S. Gibert**, *Die Adsorption der Glucose an normale rote Blutkörperchen.* Gewaschene rote Blutkörperchen wurden a) mit Plasma, b) mit glucosehaltiger physiol. Lsg., c) mit Plasma, dem Glucose zugefügt worden war, zusammengebracht u. die von den Erythrocyten adsorbierte Glucosemenge nach 1 Std. bestimmt. Es wurden adsorbiert a) 0—23% durchschnittlich 9% der im Plasma natürlich enthaltenen Glucose, b) 1,1—21% durchschnittlich 10%, c) 5—23% durchschnittlich 14% der Glucose. (Compt. rend. Soc. Biologie **99**. 683—85. 1928.) Wad.

Meyer Bodansky, *Die hämolytische Wirkung von anorganischen Säuren.* Die Fähigkeit zur Hämolyse wächst in der folgenden Reihenfolge: $H_3PO_4 > H_2SO_4 > HCl > HNO_2$. Die Schädigung der Zellmembran ist bei schneller Hämolyse bei p_H = 1,0—2,8 bedeutungsvoller als eine osmot. Wrkg. — Menschliche Erythrocyten sind weniger widerstandsfähig gegenüber anorgan. Säuren als Hundeerythrocyten. Nennenswerte Unterschiede zwischen Erythrocyten des gesunden oder anäm. Menschen wurden nicht gefunden. — Bevor die Hämolyse vollkommen ist, ist die Rk. zwischen Zellbestandteilen u. Säuren bei dieser Art Hämolyse schon vollkommen. Die anorgan. Säuren dringen zum Teil schnell durch die Außenschicht der Erythrocyten in das Zellinnere ein. (Journ. biol. Chemistry **79**. 229—39. 1928. Galveston, Univ. School of Med. Biol. Chem. Lab.) F. Müller.

Meyer Bodansky, *Lipoidlöslichkeit, Permeabilität und hämolytische Wirkung von gesättigten Fettsäuren.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Fettsäuren ordnen sich je nach ihrer

hämolyt. Wirksamkeit u. der Schnelligkeit des Eindringens in die roten Blutkörper in der folgenden absteigenden Reihenfolge: Essigsäure < Propionsäure < Buttersäure < Isobuttersäure < Isovaleriansäure < Valeriansäure < Isocapronsäure < Capronsäure < Heptylsäure < Pelargonsäure. Zunahme der osmot. Konz. in der Außenfl. verlangsamt die Hämolyse durch Fettsäure. Es kommen also auch osmot. Wrkgg. in Betracht. — *Ameisensäure* ähnelt in seiner Wrkg. den anorgan. Säuren. — Gegen Fettsäurehämolyse sind menschliche rote Blutkörper widerstandsfähiger als die des Hundes. Sie enthalten mehr Puffersubstanzen nach Waschen der Zellen. — Der Eintritt der Fettsäure in die Erythrocyten u. die Erzeugung von Hämolyse entspricht in vielen Beziehungen den Erscheinungen in pflanzlichen u. tier. Geweben beim Eindringen dieser Säuren. — Lipoidlöslichkeit u. Stärke der hämolyt. Wirksamkeit verlaufen bei den Fettsäuren genau parallel. (Journ. biol. Chemistry **79**. 241 bis 255. 1928.) F. Müller.

P. Dodel, *Hämolyse in vitro durch Sparteinsulfat.* Sparteinsulfat hämolysiert in Konzz. von 0,016% Blutkörperchen von Hammel, Pferd u. Kaninchen innerhalb weniger Minuten. (Compt. rend. Soc. Biologie **99**. 578—79. 1928. Clermont-Ferraud, Ecole de médecine.) Wadehn.

Georg Barkan, *Über den Gehalt des Blutserums an Eisen. Bemerkungen zu der Arbeit von E. Abderhalden und P. Möller.* Polem. Auseinandersetzung mit einer Arbeit von Abderhalden u. Möller (C. **1928**. II. 683). Vf. legt erneut dar, daß nach seiner Annahme das Fe im Serum nicht in Ionenform vorliegt, wie von Abderhalden u. Möller irrtümlich zum Ausdruck gebracht worden war, sondern daß ein Teil des Fe durch Säurebehandlung leicht abspaltbar ist, dadurch ultrafiltrabel wird u. sich erst nach der Säurebehandlung im Ionenzustand befindet. Dies sind etwa 5% vom Gesamt-Fe u. dient nach dem Vf. wahrscheinlich als Transport-Fe. (Ztschr. physiol. Chem. **177**. 205—07. 1928.) Mahn.

Emil Abderhalden, *Stellungnahme zu den Bemerkungen von Georg Barkan: „Über den Gehalt des Blutserums an Eisen."* (Vgl. vorst. Ref.) Erörterung der eigenen Absichten, die der Arbeit des Vfs. zu Grunde lagen u. Vergleich der eigenen Ergebnisse, mit denen von G. Barkan. Sie unterscheiden sich darin, daß das im Serum gefundene Fe nach Abderhalden zum größten Teile in Beziehung zum Hämoglobin zu setzen ist, während eben Barkan auf Grund seiner leichten Abspaltbarkeit annimmt, daß es in anderer Bindung gebunden sei. Die Frage nach dem Sitz dieses Fe ist nach dem Vf. noch unentschieden. (Ztschr. physiol. Chem. **177**. 207—10. 1928.) Mahn.

E. Grégoire, *Verbindet sich die Kohlensäure in einer Lösung reinen Serumalbumins mit dem Eiweiß?* CO_2-Gas löst sich in der durch Elektrodialyse sorgfältigst gereinigten Albuminlsg. ohne chem. Rk. Der Löslichkeitskoeffizient:

$$K\left(\frac{\text{Vol.-\% } CO_2 \text{ absorb.}}{\text{Vol.-\% } CO_2 \text{ gasförm.}}\right) = 0{,}77;$$

in W. = 0,928 bei 18°. Die Leitfähigkeit der Lsg. wird durch CO_2 nicht verändert. Die Hypothese von Adolf u. Pauli (C. **1925**. I. 530) von einer Bindung von H^+ u. HCO_3^- kann durch das Ergebnis dieser Unters. nicht gestützt werden. (Compt. rend. Soc. Biologie **99**. 1227—31. 26/10. 1928. Brüssel, Lab. de bioch. Solvay Univ. libre.) Oppenheimer.

A.-Ch. Hollande und **J. Penn**, *Trioxymethylen in sulfithaltiger Lösung bei der Herstellung von Diphtherieanatoxin.* Für die Zubereitung von Anatoxin, wie das mit Formol, Aldehyden oder Urotropin behandelte Toxin, das seine Toxizität verloren, aber seine Antigeneigg. behalten hat, genannt wird, kann auch Trioxymethylen benutzt werden. Es wird in dest. W. gel. (6 : 100) u. mit einer Lsg. Na-Sulfit (5%) versetzt (6 ccm). Der Zusatz zum Diphtherietoxin ist 16 : 1000. (Compt. rend. Soc. Biologie **99**. 1196—97. 26/10. 1928.) Oppenheimer.

Heinz Brühl, *Über die Harnbildung in der Froschniere.* XV. Mitt. *Mikroskopische Beobachtungen der Glomerulusfunktion an der durchströmten Froschniere.* (XIV. vgl. C. **1928**. II. 1900.) Angabe einer Methode, die Glomeruli der künstlich durchströmten Froschniere mkr. zu beobachten. Die Zahl der sichtbaren durchströmten Glomeruli bleibt im wesentlichen konstant. Unter *Cyanid*wrkg. wird die Harnbldg. reversibel gehemmt ohne Änderung der Zirkulation. *Coffein* erweitert die Capillaren, ohne eine Änderung der Harnbldg., ähnliches Ergebnis tritt bei Steigerung des Durchströmungsdruckes ein. Es wird also gezeigt, daß die Harnbldg. ziemlich unabhängig von der Zirkulationsgröße ist, was dafür spricht, daß eine akt. Tätigkeit der Glomeruli

des wichtigste Moment für die Harnbldg. ist. (Pflügers Arch. Physiol. **220**. 380 bis 398. 1928. Kiel, Physiolog. Inst.) Meier.

Rudolf Hummel, *Über Beeinflussung der Titrationsacidität des Harns nach peroralen Gaben von Strontiumsalzen.* Verss. an Menschen. Es konnte gezeigt werden, daß perorale Gaben von Sr-Salzen die Titrationsacidität des Harns nach der sauren Seite, wie bei Zufuhr von Ca-Salzen, verschieben. (Klin. Wchschr. **7**. 2053—54. 21/10. 1928. Würzburg, Univ.) Frank.

Carl Oppenheimer, *Zur Theorie des Diabetes und der Wirkung des Insulins.* Die bei Diabetes mellitus im Harn auftretenden Traubenzuckermengen sind bedingt durch eine Störung des Kohlenhydratstoffwechsels. Beim Abbau der Kohlenhydrate im Organismus tritt nach hydrolyt. Aufspaltung der Polysaccharide in einfache Zucker (I.) eine Gabelung ein in anoxybiont. (II.)—Endprod.: Milchsäure— u. oxybiont. Spaltstoffwechsel (III.)—Endprod.: CO_2—. Störungen dieses n. Abbauverlaufes finden in dessen frühen Stadium statt. Das Pankreashormon, Insulin, wirkt als spezif. Aktivator eines spezif. Zellfermentes, welches den Zucker aus der freien, stabilen Form in die alloiomorphe Rk.-Form umwandelt. Nach dieser Umwandlung läuft der Abbau [nach (II.) oder (III.)] automat. weiter. Fehlt das Insulin, so kann vom Darm her zugeführter Zucker nicht umgelagert, also auch nicht physiolog. ausgenutzt werden; er wird in diesem Falle als Fremdkörper im Harn unverändert wieder ausgeschieden. (Pharmaz. Ztg. **73**. 1327—30. 1928.) A. Müller.

M.-R. Castex und **M. Schteingart**, *Wirkung der Guanidinderivate beim Diabetes.* Die Kohlehydrattoleranz kann durch *Synthalin* oder *Glukhorment* gebessert werden. Die Glykosurie wird stärker beeinflußt als die Glykämie. In Kombination mit *Insulin* läßt sich mitunter ein stärkerer Effekt hervorrufen als mit dem Guanidinprod. oder Insulin allein. Verschlechterungen bei jugendlichen Diabetikern. Mit Glukhorment tritt bei Gesunden Hyperglykämie auf. (Compt. rend. Soc. Biologie **99**. 999—1000. 5/10. 1928. Buenos Aires.) Oppenheimer.

S. Hornung, *Glukhormentwirkung am normalen Hund.* Zwischen *Synthalin* u. *Glukhorment* hat sich in der Wrkg. kein Unterschied gezeigt. (Compt. rend. Soc. Biologie **99**. 1031. 5/10. 1928. Lwow, Inst. de pathol. génér.) Oppenheimer.

von Graevenitz, *Versuche über den Einfluß der Kochdauer bei der Zubereitung auf den Anschlagswert der Nahrung.* Verss. mit Ratten bestätigten nicht, daß Roheidotter nach Friedberger gegenüber gekochtem einen besonderen *Anschlagswert* (vgl. C. **1927**. II. 2205) besitzt. Die Folgerungen u. Forderungen Friedbergers sind daher abzulehnen. (Monatsschrift f. Kinderheilk. **37**. 36. Okt. 1927. Sep.) Gd.

Martha M. Kramer, Esther Latzke und **Mary Margaret Shaw**, *Ein Vergleich roher, pasteurisierter, kondensierter und eingetrockneter Milch als Quelle von Calcium und Phosphor für den Menschen.* Bei Kindern wurde im Stoffwechselvers. festgestellt, daß die Ca-Retention besser ist, wenn man die Kinder mit frischer Milch ernährt als mit Trockenmilch. Alle anderen Umstände waren gleich. Das gleiche Resultat wurde bei Erwachsenen gefunden. Auch pasteurisierte Milch lieferte weniger günstige Resultate als Frischmilch. Es fand sich weiter ein Unterschied zwischen Milch von Kühen, die im Stall gehalten waren u. von im Freien lebenden. — Die Ausnutzung war für Erwachsene bei kondensierter Milch mindestens so gut wie bei frischer. — Im allgemeinen entspricht der P- dem Ca-Stoffwechsel. (Journ. biol. Chemistry **79**. 283—95. 1928. Manhattan, Kansas. Agr. Exp. Stat. Dept. of Food Econ. and Nutr.) F. Mü.

T. Vieweger, *Der Einfluß des Hungerns auf die chemische Zusammensetzung der Aale.* Die zur Unters. verwendeten Aale wogen 300—700 g. Sie wurden bei einer Temp. von 10—16° während 20—320 Tagen im Hungerzustande gehalten. Der Verlust an Körpergewicht betrug bis zu 26%. Die organ. Substanz bestand durchschnittlich aus 31,5% Proteinen u. 68,5% Fetten. Der Geh. an Glykogen war äußerst gering: Muskel 0,02%, Leber 0,14% (bezogen auf frisches Gewebe). Der Hauptteil der Fette war im Muskel u. in dem dem Muskel benachbarten Gewebe zu finden. Der Vf. konnte keinen Einfluß des Fastens auf die chem. Zus. des Körpers in bestimmten Beziehungen feststellen. So war der Fettgeh. während der Hungerperiode nicht vermindert. (Arch. Int. Physiol. **30**. 133—47. 1928. Warschau, Allgem. Physiol. Lab. d. Univ.) Mahn.

Beulah D. Westerman und **William C. Rose**, *Die Verwertbarkeit von Disulfidsäuren als Ersatzstoffe bei cystinfreier Nahrung.* II. *α-Dioxy-β-dithiopropionsäure.* (I. vgl. C. **1928**. I. 1543.) *α-Dioxy-β-dithiopropionsäure* (I) wurde nach Neuberg u. Ascher (Biochem. Ztschr. **5** [1907]. 451) aus Cystin mit HNO_2 bei 0° gewonnen. Amorphes Pulver, das meist zu wenig S enthält. $[\alpha]_D^{23} = -11{,}3°$ (Aceton; c = 2),

= —15,6° (Essigester; c = 2). F. 85—90°. Die wss. Lsg. gibt mit $HgCl_2$ einen weißen Nd., mit Cu-Acetat in der Wärme ein unl. grünes Cu-Salz, mit $AgNO_3$ weiße Flocken. Gibt ein krystallisiertes *Di-p-nitrobenzoylderiv.* — I kann Cystin in der Nahrung nicht ersetzen. Entweder kann diese Aminosäure nicht aus I im Organismus gebildet werden oder aber es verläuft diese Umwandlung so langsam, daß sie nicht die zum Wachstum erforderliche Menge Cystin liefert. Versuchstiere: Ratten. (Journ. biol. Chemistry **79**. 413—21. Okt. 1928.) Ohle.

Beulah D. Westerman und **William C. Rose**, *Die Oxydation von Disulfidsäuren im tierischen Organismus.* (Vgl. vorst. Ref.) Die an Ratten ausgeführten Verss. ergaben daß die *Dithiodiglykolsäure*, *β-Dithiodipropionsäure* u. *α-Dioxy-β-dithiopropionsäure* im Organismus leicht oxydiert werden, gleichgültig ob sie per os oder subcutan zugeführt werden, obgleich die genannten Säuren vom Organismus nicht als Cystinersatz verwendet werden können. Der Schwefel wird in Form von H_2SO_4 ausgeschieden. (Journ. biol. Chemistry **79**. 423—28. Okt. 1928. Urbana, Univ., Illinois.) Ohle.

C. Eykman, *Über die Vorgeschichte der Vitaminlehre.* Kurzer geschichtlicher Rückblick, im besonderen über die eigenen Erfahrungen des Vfs. bei der Aufklärung der Beri-Beri-Krankheit in Ostindien. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde **72**. II. 5571—78. 10/11. 1928. Utrecht.) Groszfeld.

Pietro di Mattei, *Untersuchung über die Fütterung von Meerschweinchen mit vitaminfrei gemachtem Pflanzenmaterial und über das sogenannte Vitamin C.* Meerschweinchen mit autoclavierten oder gekochten Kohlblättern, oder mit Trockengemüse gefüttert, gehen ein. Zusatz von vitaminreichem Orangensaft ist nutzlos. Tod der Tiere beruht nicht auf Avitaminose. (Arch die Fisiologia **25**. 105—45. 1927. Sep.) Taubmann.

Bünger und **Sudholt**, *Beitrag zur Kenntnis der Ziegenmilchanämie.* Die Verss. zeigten, daß die sog. Ziegenmilchanämie der Säuglinge durch Mangel an Vitamin C in der Ziegenmilch bedingt ist. Der Geh. an C-Vitamin ist bei Stallhaltung am geringsten, bei Weidegang etwas höher, Beifütterung von Citronensaft oder Karotten steigert ihn sehr schnell. Pasteurisieren vermindert den Geh. stark, Aufkochen vernichtet ihn fast vollkommen. (Landwirtschl. Jahrbch. **68**. Erg.-Bd. I. 217—18. 1928. Kiel.) Grimme.

Leopold J. Busse, *Kritische Bemerkungen zu dem Aufsatz von Karl Gillern, Viktor Hussa und M. A. Schirmann: „Ultraviolettbestrahlte Milch als Antirachitikum."* Vf. wendet sich gegen die Feststellungen von Gillern, Hussa u. Schirmann (vgl. C. **1928**. II. 1005). Bei einer Beurteilung der Heilwrkg. ultraviolett bestrahlter Milch darf nicht die echte „Höhensonnenmilch" nach Dr. Scholl u. die von den Wiener-Molkereien vertriebene bestrahlte Milch als gleichwertig angesehen werden. (Milchwirtschaftl. Ztrbl. **57**. 299—305. Okt. 1928. Hanau a. M., Quarzlampengesellschaft.) Frank.

S. Dobrowolska, *Harnsäureoxydation unter dem Einfluß von Wasserstoffacceptoren.* Bei p_H = 8 und darunter reagiert *Methylenblau* in Ggw. von Harnsäure nicht. Dagegen zersetzt es 50% anwesender Harnsäure bei p_H über 8 u. 37° in einer Konz. von 1 : 5000 innerhalb 6 Tage. CO_2 entweicht dabei, woraus auf die Bldg. von *Allantoin* geschlossen wird. Unter Übergang der S-S-Gruppe in die S-H-Gruppe oxydiert *Thioglykolsäure* (0,1%) in Ggw. von Luft 30% einer Harnsäurelsg. von 0,5‰ innerhalb 24 Stdn. bei einer Temp. von 37° (50% in 48, 85% in 72 Stdn.). Kleine Cu-Mengen fördern die Oxydation (0,5 ccm, 0,1% $CuSO_4$ auf 100 ccm). Ebenso steigert Methylenblau die Oxydationswrkgg. der S-Verb., während KCN eine starke Hemmung verursacht. Es scheint möglich, daß bei der Uricolyse in vivo die Thioglykolsäure eine Rolle spielt. (Compt. rend. Soc. Biologie **99**. 1022—23. 5/10. 1928. Warschau, Labor. de Biochem. de l'Univ.) Oppenheimer.

Fr. Strieck, *Untersuchungen über den Gesamtstoffwechsel und die spezifisch-dynamische Eiweißwirkung bei nephrektomierten Hunden.* Nach Ausschaltung der Nierentätigkeit entweder durch Exstirpation oder durch Ureterenunterbindung bei Hunden sinken die Werte für den Grundumsatz (maximal bis 25%), während die nach Eiweißzufuhr ermittelten Werte ebenso wie die sekundären spezif.-dynam. Wrkgg. (nach Rubner) ständig von Tag zu Tag ansteigen. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **136**. 349—59. Nov. 1928. Würzburg, Med. u. Nervenklin. der Univ.) Mahn.

Emil Abderhalden und **Kurt Franke**, *Versuche über den Abbau von d- und l-Alanin und von Glycyl-dl-alanin und dl-Alanylglycin durch den Organismus des Hundes.* Hunden, die aus experimentellen Gründen so gefüttert wurden, daß sie eine schwach positive

Stickstoffbilanz aufwiesen, wurde enteral u. parenteral *d-* u. *l-Alanin* zugeführt. Während d-Alanin zu 100% abgebaut wurde, da der Amino-N des Harnes nicht erhöht wurde, wohl aber die Zunahme an ausgeschiedenem Harnstoff ungefähr der zugeführten d-Alaninmenge entsprach, waren die Ergebnisse mit l-Alanin durchaus nicht einheitlich. Ein Teil des l-Alanins wurde unverändert im Harn ausgeschieden, das sich in Form seines β-Naphthalinsulfoderiv. u. seines Esters aus dem Harn isolieren ließ. Der Ester wurde nach der bekannten Methode dargestellt. Identifiziert wurde das l-Alanin nach der Verseifung durch Best. der Drehung u. des N-Geh. In einigen Fällen schien es, als ob ein Teil des l-Alanins im Organismus acetyliert worden wäre, doch ließ sich ein ganz reines Acetylderiv. nicht isolieren. Andererseits wurde ein Teil des l-Alanins vom Organismus verwertet, da einmal der Amino-N des Harns nicht proportional erhöht wurde, andererseits die Harnstoffausscheidung zugenommen hatte. Ebenso war die Auswertung der Verss. mit l-Alanin bei subcutaner oder intraperitonealer Zufuhr nicht eindeutig. Wurde ja außerdem noch der Stickstoffwechsel durch Aminosäurezufuhr erheblich gesteigert. Die Verss. mit *Glycyl-d,l-alanin* u. *d,l-Alanylglycin* ergaben, daß die Dipeptide mit d-Alanin im Organismus abgebaut wurden, während von denen mit l-Alanin ein Teil im Harn ausgeschieden wurde. Es gelang wohl, aus dem Harn durch Veresterung u. Kondensation der gewonnenen Ester 2,5-Dioxopiperazine darzustellen, aber die Methode erlaubte nicht, quantitative Rückschlüsse zu machen. Ferner wurde noch eine Beobachtung mitgeteilt, daß die Drehung wss. Lsgg. von α-Aminosäuren durch Zusatz von Pb-Acetat umgedreht u. stark erhöht wurden, während der Zusatz von Pb-Acetat zu wss. Lsgg. von Dipeptiden deren Drehung nur etwas erhöhte; dadurch wäre vielleicht eine Unterscheidung von beiden Verbb. gegeben. (Fermentforsch. **10**. 39—49. 1928. Halle, Physiol. Inst. d. Univ.) Mahn.

H. Simchowitz, *Tetanie und Milchsekretion.* Klin. Bericht über einen Fall, bei dem unter dem Einfluß der Tetanie die Milchsekretion in Gang kam. (Klin. Wchschr. 7. 2112—13. 28/10. 1928. Berlin, Krankenh. d. jüd. Gemeinde.) Frank.

Edwin Martin Case und **Douglas Roy Mc Cullagh**, *Pankreasextrakte in Beziehung zur Milchsäurebildung im Muskel.* (Vgl. Mc Cullagh, C. **1928**. II. 72.) Der hemmende Faktor wird durch 2 Min. langes Erhitzen im sd. Wasserbad zerstört, diffundiert nicht durch Kollodiummembranen u. wird durch Schwermetalle nicht gefällt, hat also dieselben Eigg. wie *Amylase*. Auch die Verteilung in verschiedenen Geweben ist die gleiche. Das Muskelenzymsystem wird selbst durch den Indicator nicht beeinflußt. Da verschiedene Konzz. des Substrats (*Stärke*) Veränderungen der hemmenden Wrkg. des Pankreas hervorrufen, scheint die Wrkg. an der Stärke stattzufinden. Der pankreat. Faktor wird ebenso wie Amylase durch Maltose, aber nicht durch Galaktose, Rohrzucker oder Fructose in seiner Aktivität beeinträchtigt. Das ampholyt. Vermögen verschiedener Präparate u. ihre Fähigkeit, Esterifizierung u. Milchsäurebldg. zu hemmen, entsprechen einander u. werden durch Hitze im gleichen Umfange zerstört. Die Bldg. von Milchsäure aus Glucose wird durch den Pankreas nicht verhindert. *Tokadiastase* u. *Malzdiastase* geben denselben Effekt. Bei *Glykogen* als Substrat wird dieselbe Hemmung beobachtet wie bei Stärke. (Biochemical Journ. **22**. 1060—70. 1928. Cambridge, Biochem. Lab.) Krüger.

H. Laugier und **S. Nouel**, *Kontraktion und hypertonische Lösungen.* Die Kontraktion des Muskels, die auch nach Aufhören eines Reizes anzuhalten pflegt, wird durch vorherige Behandlung des Muskels mit hyperton. Lsgg. wesentlich in ihrer Dauer verlängert. (Compt. rend. Soc. Biologie **99**. 594—96. 1928. Paris, Sorbonne.) Wad.

P. Carnot und **Z. Gruzewska**, *Die Ausscheidung von Nukleoproteiden durch die Galle.* In der Galle sind stets (C. **1927**. II. 590) Nucleoproteide (*Cholenucleine*) nachzuweisen. Zur Darst. wird die Galle mit dem gleichen Vol. Chlf.-Alkohol versetzt u. der Nd. mit Ä. gewaschen. In feuchtem Zustand löst sich der Nd. in verd. Alkalien leicht auf. — Durch große $NaHCO_3$-Gaben sinkt der Geh. der Galle des Hundes an Cholenucleinen von etwa 1 auf 0,3%. (Compt. rend. Soc. Biologie **99**. 598—600. 1928.) Wadehn.

N. Putschkow und **W. Krassnow**, *Über den Einfluß der Nebennieren auf die harnstoffbildende und Barrierefunktion der Leber.* Bei Fehlen der Nebennieren sind bestimmte Störungen des Stickstoffumsatzes vorhanden: Zunahme von Aminostickstoff in Blut u. Harn, Abnahme des Harnstoffs. Die Ursache dieser Veränderung ist eine Störung der Leberfunktion, die nur noch in geringem Maße die Amine u. die Aminosäuren abfängt u. weniger Harnstoff produziert. Die Anhäufung der Amine

dürfte die Ursache des Todes nach Nebennierenentfernung sein. Extrakt frischer Nebennieren verhindert die Wrkgg. Der wirksame Stoff ist nur in der Nebenniere u. von großer Labilität. (Pflügers Arch. Physiol. **220**. 44—55. 30/6. 1928. Kasan, Staatl. Univ. Physiol. Lab.) Meier.

Oskar Baudisch und **David Davidson**, *Natürliche Mineralwässer im Lichte der modernen Forschung. Die katalytische Wirkung der Saratogaquellen.* Die *Saratoga*-quellen entfalten eine erheblich stärkere katalyt. Wrkg. als die europäischen Quellen, u. behalten diese Wrkg. auch, wenn während des Einfüllens in Flaschen jede Spur von Luft-O_2 ferngehalten wird; unter dieser Voraussetzung ändert Erwärmung u. Belichtung nur die Dispersion der Kolloide, ohne aber die katalyt. Wrkg. selbst abzuschwächen. Letztere ist abhängig von den im W. gel. Fe-Komplexen, nicht von gel. oder gasförmigem CO_2; sie geht verloren bei Ggw. von Luft-O_2 u. bei Belichtung durch Bogenlampen. (Arch. of internal Medicine **40**. 496—520. Okt. 1927. Sep. New York, Rockefeller-Inst. f. medizin. Forschung.) Splittgerber.

Marcel Florkin, *Untersuchungen über die Krampfwirkung von Bariumchlorid auf die glatte Muskulatur.* Untersucht wurde die Wrkg. an einem Muskelpräparat des Froschmagens (Rana temporaria), das von der Schleimhaut befreit war. Verwendet wurden Konzz. $^5/_{10\,000}$—$^{40}/_{100}$ von $BaCl_2$ in Ringerscher Lsg. Es ergab sich, daß eine Konz. $^1/_{100}$ eine maximale Wrkg. ergab, u. sich durch weitere $BaCl_2$-Mengen nicht steigern ließ. Wohl aber ließ sie sich noch durch eine gesätt. Chlf.-Lsg. in Ringerscher Lsg. u. durch eine wss. NH_3-Lsg. ($^1/_{1000}$) steigern. (Arch. Int. Physiol. **30**. 148 bis 151. 1928. Lüttich, Physiol. Inst. Léon Fredericq.) Mahn.

Mario Montagnani, *Beitrag zur Pharmakologie des kolloidalen Schwefels. II. Antianaphylaktische Wirkung.* (I. vgl. C. **1927**. II. 954.) Bei Kaninchen, die mit Pferdeserum sensibilisiert sind, läßt sich der Ausbruch des anaphylakt. Shoks durch Vorbehandlung mit kolloidalem Schwefel verhindern. Oxydationsprodd.. des Schwefels sind nicht oder wenig wirksam. (Arch. internationales de Pharmacodynamie et de Thérapie **33**. 85—113. 1927. Sep.) Taubmann.

Francesco Giuffrida, *Über die Verteilung des intratracheal eingeführten kolloidalen Goldes im Körper.* Das sowohl intratracheal, als intravenös einverleibte kolloidale *Au* wird hauptsächlich durch den Magendarmkanal eliminiert. In beschränktem Grade beteiligt sich daran auch die Niere. Bei intravenöser Einführung des Au wird nur eine ganz geringe Menge desselben in der Lunge gefunden, bei intratrachealer dagegen findet eine relativ beträchtliche Zurückhaltung u. Deponierung von Au in der Lunge statt. (Biochimica e Terapia sperimentale **14**. 1927. 3 Seiten Sep.) Ott.

Angelo Rabbeno, *Pharmakologische Untersuchung über einige Pyrrolderivate. I. Wirkung des α-Acetylpyrrols beim Frosch. α-Acetylpyrrol* wirkt als Narcotikum am gesamten Organismus u. am isolierten Nerv u. Muskel. Wrkg. 2—5-mal stärker als die des Pyrrols. (Boll. della Soc. medico-chirurgica di Pavia **2** 349—67. 1927. Sep. Boll. della Soc. Italiana die Biologia sperimentale **2**. 830—34. 1927. Sep.) Taubm.

—, *Gravitol. Gravitol*, salzsaures Salz des Diäthylaminoäthyläthers des 2-Methoxy-6-allylphenols, mit secaleartiger Wrkg., ist unbegrenzt haltbar, von konstanter Zus., u. daher stets gleichmäßiger Wrkg. Anwendung in der Gynäkologie (oral, subcutan, intravenös). (Pharmaz. Ber. **3**. 144. 1928.) A. Müller.

—, *Racem-Ephedrin „Höchst"*. Synthet. erhaltenes Ephedrin, racem-Ephedrin „Höchst" — das natürliche Alkaloid aus Ephedra vulgaris helvetica ist linksdrehend —, ist salzsaures α-Phenyl-β-[methylamino]-propanol, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH \cdot CH_3 \cdot HCl) \cdot CH_3$, F. 188°. Die Identitätsrkk. erstrecken sich auf den Nachweis des Benzolringes als Benzaldehyd, des Cl, der Bldg. des Pikrats: gelbe Krystallblättchen, F. 145°; außerdem werden noch Reinheitsprüfungen angegeben. Die Wrkg. des racem-Ephedrin „Höchst" ist eine adrenalinähnliche. Hauptindicationsgebiet: vor allem Asthma. (Pharmaz. Ber. **3**. 141—43. 1928.) A. Müller.

M. Sserejski, *Einfluß der Narkose auf die chemische Zusammensetzung des Gehirns.* (Journ. exp. Biologie und Medizin **1927**. 28—33 [russ.]. Sep. — C. **1927**. II. 714.) Goinkis.

R. Bargy und **J. Gautrelet**, *Neue Untersuchungen über die physiologische Wirkung der Chloralose.* Beim n. Tier verändert das Narkoticum *Chloralose* prakt. nicht die Reizbarkeit des vago-sympath. Systems; die Alkalireserve u. p_H des Blutes bleiben unverändert, der arterielle Blutdruck sinkt nicht. (Compt. rend. Soc. Biologie **99**. 700—05. 1928.) Wadehn.

—, *Avertin, das rektale Basisnarkoticum.* Kurze Abhandlung über Darst. u. Eigg. von *Avertin* (Tribromäthylalkohol) u. seine Verwendung als Narkotikum. (Pharmaz. Ber. 3. 151—53. 1928.) A. Müller.

E. Käer und **S. Loewe**, *Die Wirkungsvariationen in Veronal-Pyramidongemischen bei der experimentellen Prüfung an Kaninchen.* XI. Mitt. *über Kombinationswirkungen.* In Analogie zu früheren Verss. — Voluntal-Pyramidonkombination u. Veronal-Pyramidonkombination an Meerschweinchen — wurden in der vorliegenden Arbeit an Kaninchen die Wrkgg. von Veronal-Pyramidonkombinationen experimentell untersucht. Die Präparate wurden per os durch die Schlundsonde verabreicht. Die Ergebnisse zeigten, daß einerseits die narkot. Wrkgg. der Veronalkomponente durch die Pyramidonzusätze u. umgekehrt die erregenden Wrkgg. der Pyramidonkomponente durch die Veronalzusätze antagonist. verändert werden. Gleichzeitig werden auch die zum Tode führenden Giftwrkgg. der Kombination durchgehends bei jedem Mischungsverhältnis antagonist. variiert. Im Gegensatz zum Meerschweinchen werden die erregenden Wrkgg. des Pyramidons beim Kaninchen nicht synerget., sondern antagonist. beeinflußt gefunden. In den übrigen Wirkungsvariationen besteht zwischen Meerschweinchen u. Kaninchen qualitativ Übereinstimmung, während quantitativ ein bedeutender Unterschied im Entgiftungsmechanismus vorhanden ist, denn dieser erreicht beim Kaninchen das Ausmaß eines absol. Antagonismus (= Potenzierung). (Der Schmerz **1**. 11—27. 1928. Sep. Dorpat, Pharmakol. Univ.-Inst.) Mahn.

Blessing, *Die Schmerzlinderung vor und nach operativen Eingriffen in der Mundhöhle. Compral*, eine Kombination von *Voluntal* u. *Pyramidon*, hat sich nach Vf. als ein vortreffliches, ungiftiges Analgetikum in der zahnärztlichen Praxis erwiesen. Die hypnot. Wrkg. des Voluntals wird durch die erregende Pyramidonwrkg. aufgehoben, u. wurde selbst bei großer Dosis (3 g Compral) nicht beobachtet. Ausreichende Einzelgabe 0,25—0,5 g. (Pharmaz. Ber. **3**. 123—24. 1928. Heildelberg.) A. Müller.

Gyokujo Kihara, *Gewöhnung an die diuretische Wirkung des Kaffeins.* Nach mehrmonatlicher Behandlung von Kaninchen mit steigenden Dosen Coffein tritt eine Herabsetzung der diuret. Wirksamkeit ein. Die Ursache ist in Veränderungen in der Niere u. der Wasserregulation zu sehen. (Proceed. Imp. Acad., Tokyo **4**. 418—22. Juli 1928. Tokio, Pharmakol. Inst.) Meier.

Pietro di Mattei, *Teilweiser Antagonismus zwischen Calcium und Apomorphin.* Die Erregbarkeit des Brechzentrums durch Apomorphin wird durch Calcium vermindert. (Bolletino della Soc. Italiana di Biologia sperimentale **2**. 3 Seiten. 1927. Sep.) Taubmann.

O. di Lullo, *„Paaj" — eine durch rote Quebrachorinde (Schinopsis lorentzii) verursachte Dermatitis.* Bei der mit Allgemeinsymptomen einhergehenden Hauterscheinung „Paaj" (ind. Name) scheint es sich um eine Überempfindlichkeitsrk. zu handeln. Mit alkoh. Extrakt oder mit einem wss. Destillat der Blätter des an Tannin reichen, „unglaublich" alt werdenden Baumes ließen sich beim Hunde durch Einreiben leichte Krankheitserscheinungen hervorrufen. (Compt. rend. Soc. Biologie **99**. 1000—01. 5/10. 1928.) Oppenheimer.

A. Laue, *Ein wirksames Mittel zur Bekämpfung der Oxyuriasis.* Zur Beseitigung der Oxyuren (Madenwürmer), aber auch der Askariden (Spulwürmer), u. vereinzelt von Bandwurm, hat Vf. mit gutem Erfolg *Butolan* (p-Oxydiphenylmethancarbaminsäureester) angewandt. Unangenehme Nebenwrkgg. (Appetitstörungen, Nierenschädigung, Durchfall usw.) wurden nicht beobachtet. (Pharmaz. Ber. **3**. 130—31. 1928. Mexiko.) A. Müller.

G. Schulz, *Das Salvarsan und seine Derivate.* Vf. beschreibt die histor. Entw. der Salvarsantherapie, ausgehend vom Atoxyl (p-Aminophenylarsinsäure) bis zur Darst. des Salvarsans, das Ehrlich-Hataasche Arsenpräparat Nr. 606. (Pharmaz. Ber. **3**. 146—50. 1928. Frankfurt a. M.) A. Müller.

K. Ullmann, *Über Arsenspeicherung und -gewöhnung, Arsenfestigkeit im Verlaufe von Serienbehandlungen, Arsenkuren.* Übersichtsreferat. (Wien. med. Wchschr. **78**. 1389—95. 27/10. 1928.) Frank.

S. Stern, **S. Rapoport** und **A. Scharikowa**, *Über die chemische Regulation der Herztätigkeit. Beziehung zwischen der Einwirkung verschiedener Gewebsextrakte auf die Coronarzirkulation und die Herztätigkeit.* Es wurden Auszüge aus tier. Organen bereitet, indem fein zerschnittenes Gewebe $^1/_2$ Stde. in Ringer-Locke-Lsg. belassen wurde. — Diese Auszüge wurden an Katzenherzen geprüft. (Compt. rend. Soc. Biologie **99**. 689—91. 1928. Moskau, Inst. d. physiol. Univ.) Wadehn.

Dumitresco-Mante und **D. Hagiesco**, *Wirkung der intravenösen Injektion von Gallensalzen auf den Pulsschlag beim Menschen.* Wiederholte Injektionen von 0,2—0,5 g *glykocholsaurem Na* wurden beschwerdelos vertragen u. hatten keinen nennenswerten Einfluß auf Puls u. Blutdruck. *Taurocholsaures Na* machte in Mengen von 0,2—0,3 g intravenös injiziert Ohrensausen u. andere Beschwerden. In einigen Fällen war Verlangsamung des Herzschlags zu beobachten u. Ansteigen des Blutdrucks. (Compt. rend. Soc. Biologie **99**. 913—14. 1928.) WADEHN.

René Hazard und **Fernand Mercier**, *Über die Herz-Gefäßwirkung des Acetylcholins beim atropinisierten Hunde.* Es gelingt beim atropinisierten Hunde, dessen Vagus auf elektr. Reizung nicht mehr reagiert, durch hinreichend große Dosen von Acetylcholin (1 mg auf 1 kg Tier) die für das Acetylcholin typ. vagale Phase — das Absinken des Blutdruckes bei verlangsamtem Herzschlag — hervorzurufen. Das Acetylcholin dürfte den Vagus zeitweilig deblockieren. (Compt. rend. Soc. Biologie **99**. 696—700. 1928.) WADEHN.

Emil Bürgi und **T. Gordonoff**, *Über die kombinierte Anwendung der Digitalispräparate mit den campherähnlich wirkenden Substanzen Coramin, Cardiazol und Hexeton. Digitalis* läßt sich mit Erfolg in Kombination mit *Coramin* event. auch mit *Cardiazol* anwenden. Der Effekt ist ein überadditiver. In dieser Kombination läßt sich die Digitalisdose verringern, ohne daß der therapeut. Effekt herabgesetzt wird. Für die kombinierte Anwendung mit Coramin eignen sich sowohl digitoxinhaltige als auch digitoxinfreie Digitalispräparate. (Klin. Wchschr. **7**. 2098—99. 28/10. 1928. Bern, Univ.) FRANK.

Heinz Kohlhoff, *Experimentelle Untersuchungen über Coramin.* Die Wrkg. von Coramin auf die Körperstellungs- u. Labyrinthreflexe von Kaninchen ist rein erregend. Die Atmung wird vertieft u. beschleunigt. Treten bei größeren Dosen von Coramin Krämpfe auf, so sind stets die Stellreflexe gelähmt, die aber nach Ablauf der Krämpfe rasch zurückkehren. Coramin wurde hierbei intravenös oder intramuskulär verabreicht. Bei subcutaner oder peroraler Verabreichung tritt die Wrkg. sehr rasch ein; um die gleiche Wirkungsstärke wie bei intravenöser Verabreichung zu erhalten, ist die 3- bzw. 6-fache Dosis erforderlich. Durch Unterbindung des Pylorus u. peroraler Verabreichung des Coramins ließ sich gleichfalls eine Wrkg. erzielen, so daß Coramin bereits vom Magen aus resorbiert wird. Wie am intakten Tiere treten auch Krämpfe auf, wenn das Großhirn u. das Mittelhirn bis zu den hinteren Vierhügeln entfernt ist. Selbst das Rückenmarkstier zeigt ton. Krämpfe u. Laufbewegungen nach Coramin. Leichte u. mittlere Grade bei Paraldehyd- oder Chloralhydratnarkosen gelang es, durch Coramin vorübergehend zu unterbrechen. Bei tiefer Narkose war Coramin wirkungslos. Dauernde Unterbrechung der Narkosen durch mehrfache Injektion in kurzen Intervallen war nicht möglich. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **136**. 331—48. Nov. 1928. Leipzig, Med. Univ.-Klin.) MAHN.

Albert Hirschbruch, *Analgit und sein Indicationsbereich.* Klin. Bericht über gute Erfolge mit *Analgit* bei Behandlung von Neuralgie u. den verschiedenen rheumat. Affektionen. (Münch. med. Wchschr. **75**. 1848—49. 26/10. 1928. Berlin.) FRANK.

Simon Wenkart, *Erfahrungen mit Coffeocitrin. Coffeocitrin*, eine Kombination aus Coffein mit der Acetyl-Salicylkomponente, bewährte sich bei Behandlung akuter Infektionskrankheiten, besonders bei Grippe. (Wien. med. Wchschr. **78**. 1409. 27/10. 1928. Wien.) FRANK.

L. Nattan-Larrier und **P. Lépine**, *Versuche zur Behandlung der experimentellen Trypanosomiasis mit Atoxyl zusammen mit Tetanusanatoxin.* Mit Trypanosomen infizierte Ratten starben nach durchschnittlich 5 Tagen, mit Atoxyl behandelte nach 10 u. mit Atoxyl + Tetanusanatoxin behandelte nach 12,5 Tagen. (Compt. rend. Soc. Biologie **99**. 557—59. 1928.) WADEHN.

Ludwig Spitzer, *Über Fluortherapie mit Enzympräparaten.* Vf. erzielte mit den Enzympräparaten „Dr. RÖHM" (Wundstreupulver u. Wundsalben) gute Erfolge bei Behandlung von nicht gonorrhoischen Fluor. (Wien. med. Wchschr. **78**. 1408—09. 27/10. 1928. Wien.) FRANK.

Hans Weigand, *Über die Behandlung der Dekubitalulzera an Portio und Scheide mit Thiosept.* Klin. Bericht über gute Erfolge bei Behandlung der Dekubitalulzera an Portio u. Scheide mit *Thiosept* (Herst. Tiroler Ölwerke) einem aus Ölschiefergestein hergestellten hellbraunen Öl. (Münch. med. Wchschr. **75**. 1842—44. 26/10. 1928. Würzburg, Univ.) FRANK.

Marcel Garnier, E. Schulmann und **J. Marek**, *Die Gewöhnung an Uranylnitrat.* Es gelingt, durch Injektion steigender Mengen von Uranylnitrat, Hunde u. Katzen gegenüber dieser Substanz giftfest zu machen, so daß sonst tödliche Dosen ohne Beschwerden — bis auf eine stets auftretende Albuminurie — vertragen werden. (Compt. rend. Soc. Biologie **99**. 707—09. 1928.) Wadehn.

C. P. Waite und **W. P. Yant**, *Mikroskopische Pathologie bei Meerschweinchen nach Aufenthalt in Äthylbromiddampf.* Hohe Konzz. Äthylbromid in der Luft rufen akutes Lungenödem hervor, geringere ca. 0,3—2,5%, in der Luft bewirken nach längerem Einatmen akute parenchymatöse Nephritis. (Publ. Health Reports **43**. 2276 bis 2282. 31/8. 1928. Pittsburgh, Unit. States Bureau of Mines Experiment Stat.) Meier.

J. Dadlez, *Über die Giftigkeit des Benzaldehyds und des Salicylaldehyds beim Menschen.* Benzaldehyd ist wenig giftig. 4 g sind am Kaninchen, 10—15 g beim Hund letal. Aus einem Vergiftungsfall wird geschlossen, daß 40 ccm Salicylaldehyd per os am Menschen tödlich sein dürften. Für Benzaldehyd wird die tödliche Dosis für den Menschen auf 50—60 ccm geschätzt. (Compt. rend. Soc. Biologie **99**. 1038 bis 1039. 5/10. 1928. Lwow, Inst. médico-légal.) Oppenheimer.

Josiah C. Peacock, *Antivenin (Nearctic Crotalidae).* Antivenin ist ein Antitoxin gegen Bisse der Klapperschlange, Kupferschlange, Mokassinschlange, alle drei der Familie der Crotalidae (Vipern) angehörend. Es ist ein spezif. Antitoxin, d. h. es wirkt nur gegen Bisse der genannten Schlangen. Das Anwendungsgebiet ist örtlich begrenzt auf Nord-Mexiko, U. St. u. Kanada (daher die Bezeichnung „nearctic"). Herst.: Man läßt gefangen gehaltene Schlangen in eine in geeigneter Weise über einen Kessel gespannte Membran aus Pergament oder Gummi beißen u. fängt das Gift in dem Kessel auf. Das getrocknete Gift, das lange haltbar ist, wird zur Injektion für Pferde zubereitet. Die zu injizierenden Giftmengen werden allmählich bis zur ca. 1000-fachen Menge der sehr kleinen Anfangsgabe gesteigert. Den auf diese Weise immunisierten Tieren zapft man Blut ab u. bereitet daraus in üblicher Weise das Serum, das das Antitoxin enthält, u. normiert es (vgl. die Bereitung des Diphtherieserums). (Journ. Amer. pharmac. Assoc. **17**. 750—60. 1928.) A. Müller.

Hidetake Yaoi, Hiroshi Tamiya und **Waro Nakahara**, *Cytochrom in Tumorgeweben.* (Vgl. C. **1928**. II. 693.) Cytochrom findet sich im Rous-Sarkom nur in Spuren, im Flexner-Jobling-Ratten- u. im Bashford-Mäusecarcinom in mittleren Mengen, im Fujinawa-Rattensarkom in beträchtlichen Mengen. Es wird eine Beziehung zwischen dem O_2-Bedürfnis u. dem Cytochromgeh. vermutet. (Proceed. Imp. Acad., Tokyo **4**. 433—35. Juli 1928. Tokyo, Imperial Univ. Inst. for Infectious Diseases.) Meier.

Hidetake Yaoi und **Hiroshi Tamiya**, *Über das Atmungspigment, Cytochrom, bei Bakterien.* Es werden zahlreiche Bakterienstämme auf ihren Cytochromgeh. untersucht. Das Spektrum der Cytochromlsg. ist nicht immer das gleiche bei den verschiedenen Bakterien. Es scheint eine Parallelität zwischen dem Geh. an Cytochrom u. dem Sauerstoffbedürfnis der Bakterien vorzuliegen. (Proceed. Imp. Acad., Tokyo **4**. 436—39. Juli 1928.) Meier.

Waro Nakahara und **Eiichi Somekawa**, *Vitamine und Tumorwachstum.* I. *Das Fehlen von Vitamin B im Hühnersarkomgewebe.* Wird Tauben zu Vitamin B-freier Kost Sarkomgewebe zugefüttert, so schützt dieses in 10-facher größerer Menge als Lebergewebe die Tiere nicht vor der Avitaminose. (Proceed. Imp. Acad., Tokyo **4**. 440—43. Juli 1928. Tokyo, Inst. of Phys. and Chem. Res.) Meier.

André de Coulon, *Die Krebs erzeugende Fähigkeit von Urteer, dem verschiedene chemische Stoffe zugesetzt worden sind.* Urteer allein vermag nicht Krebs zu erzeugen, wohl aber, wenn ihm bestimmte Stoffe zugesetzt werden. Besonders krebserzeugend erwies sich *Carbazol.* (Compt. rend. Soc. Biologie **99**. 865—67. 1928. Lausanne, Centre anticancéreux romand.) Wadehn.

Dean Kennedy Brundage, Importance of respiratory diseases as a cause of disability among industrial workers. Washington: D. C. Gov't Pr. Off., Supt. of Doc. 1928. (8 S.) 8°. (Public Health Service.) pap. 5 c.

F. G. Chander and **W. Burton Wood**, Lipoidol in the diagnosis of thoracic disease. London: Oxford Univ. Pr. 1928. 8°. 10 s. 6 d. net.

Arthur E. Hertzler, The Technic of local anaesthesia. 4th ed. London: Kimpton [illegible] (284 S.) 4°. 25 s. net.

Kraemer, Scientific and applied pharmacognosy. 3rd. ed., rev. by **E. L. Newcomb** and [illegible] London: (Wiley) Chapman & Hall 1928. (932 S.) 8°. 37 s. 6 d. net.

John Pryde, The ABC of vitamins. London: Hamilton 1928. (128 S.) 8°. 2 s. 6 [illegible]

F. Pharmazie. Desinfektion.

Hermann Thoms, *Die pharmazeutische Wissenschaft in ihrer Stellung zur pharmazeutisch-chemischen Industrie.* (Apoth.-Ztg. **43**. 995—96. 1928. Berlin.) A. MÜLLER.

H. Waldeck, *Salvia officinalis.* Mitteilungen über Anbau u. Verwendung von Salbei u. seine Bedeutung als Heilpflanze u. als Handelsware. (Pharmaz. Zentralhalle **69**. 709—15. 8/11. 1928. Dresden.) L. JOSEPHY.

I. G. Oberhard, *Vereinfachung der Herstellungsvorschriften für Liquor Ferri oxychlorati und albuminati.* Eine einfachere Vorschrift als die des D. A.-B. VI zur Herst. von *Eisenoxychloridlsg.* wurde vom Vf. folgendermaßen ausgearbeitet: 360 Teile offizineller $FeCl_3$-Lsg. (10% Fe) werden gut gekühlt u. in kleinen Portionen unter Umrühren eine k. Mischung von 270 Teilen 10%ig. NH_3-Lsg. mit 270 Teilen W. zugegeben; der entstehende Nd. wird immer wieder gel. — Die so erhaltene *Eisenoxychloridlsg.* mit NH_4Cl-Geh. wird unter Umrühren zu einer k. Mischung von 90 Teilen 10%ig. NH_3-Lsg. u. 1500 Teilen W. gegeben; der Nd. wird chloridfrei ausgewaschen u. mit 40 Teilen $FeCl_3$-Lsg. (10% Fe) peptisiert. Die Mischung wird nach einigen Stdn. auf dem Wasserbad bis zur völligen Lsg. erwärmt u. auf einen Fe-Geh. von 3,5% bzw. eine D. von 1,045 eingestellt. — Nimmt man statt der 40 nur 16—18 Teile $FeCl_3$-Lsg. zur Peptisation, so hält das Präparat auch die Probe des D. A.-B. VI auf unzulässige Menge HCl. Es muß vor Staub u. NH_3-Dämpfen sorgfältig geschützt werden. — Die vom Vf. angegebene Vorschrift zur Herst. von *Eisenalbuminatlsg.* beruht auf der Hydrolyse von verd. $FeCl_3$-Lsg. beim Erhitzen nach den Gleichungen: $FeCl_3 + H_2O \rightleftharpoons FeOCl + 2\,HCl$ u. $FeCl_3 + 3\,H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + 3\,HCl$. Es werden 40 g $FeCl_3$-Lsg. (10% Fe) mit 2 l W. in säurefestem Gefäß gekocht bis zur dunkelrotbraunen Färbung. Nach dem Abkühlen auf 50—55° wird eine Lsg. von 75 g Eiweiß in 2 l abgekochtem W. von 50° hinzugefügt unter starkem Umrühren u. mit 15%ig. NaOH-Lsg. neutralisiert. Der Nd. wird gewaschen, auf völlige Chloridfreiheit geprüft u. bis auf ein Restgewicht von 745 g abgepreßt. Lsg. des Nd. sodann in 3 g NaOH Lsg. (15%ig.) u. Zufügen von 2 g aromat. Tinktur, 100 g Zimtwasser u. 150 g A. Beim Neutralisieren mit NaOH ist ein Überschuß zu vermeiden, da sich in ihm der Fe-Albuminatnd. wieder löst. (Pharmaz. Ztg. **73**. 1262—64. 10/10. 1928. Leningrad.) L. JOS.

W. Knoll, *Über die chemischen Veränderungen der Jodtinktur beim Lagern.* Vf. prüft an Hand vergleichender Unterss. — unter Berücksichtigung verschiedener Vorschläge zur Erhöhung der Haltbarkeit der Jodtinktur — das Verh. von Jodtinkturen verschiedener Zuss. mit u. ohne KJ-Zus., u. kommt zu dem Ergebnis, daß Tinkturen mit einem KJ-Geh. von 1,75% (Heeresarzneiheft) oder 2,8—3,0% (D. A.-B. 6) lagerbeständig sind; dabei ist die Verwendung von 70%ig. oder 90%ig. A. ohne Einfluß. Auch ein geringere Zus. von $NaHCO_3$, entsprechend der Zus. der KJ-Tabletten, ist auf die Haltbarkeit der Tinktur ohne Einfluß. (Apoth.-Ztg. **43**. 1324—25. 31/10. 1928. Berlin, Gruppensanitätsdepot 1 des Reichsheeres.) A. MÜLLER.

Axel Jermstad, *Über die Haltbarkeit des Opiumpulvers.* Der von verschiedenen Autoren beobachtete Morphinverlust im Opiumpulver findet nach dem Vf. kaum statt bei zweckmäßiger Aufbewahrung des Präparates. Im Laufe von 10 Jahren ging ein Opiumpulver von 11,26 auf 10,94%, ein anderes von 16,20 auf 15,82% zurück, was Vf. durch Aufnahme von Feuchtigkeit erklärt. Vf. empfiehlt daher die Kontrolle des Wassergeh. u. event. Nachtrocknen des Opiumpulvers. (Pharmaz. Zentralhalle **69**. 693—94. 1/11. 1928. Oslo, Pharmakolog. Inst. d. Univ.) A. MÜLLER.

W. Peyer und **H. Imhof**, *Falsche Asa foetida.* Die Unters. von 3 Sorten Gummiharz aus Afghanistan, bezeichnet „Asa foetida Ghan Men", „Asa foetida Siaband" u. „Asa foetida", durch die Vff. ergab, daß die 3 Drogen überhaupt nicht von Ferularten stammen. (Apoth.-Ztg. **43**. 1265. 17/10. 1928. Halle a. S., Wissenschaftl. Abt. der Fa. CAESAR & LORETZ.) A. MÜLLER.

Constantine Leventis, Phoenix, Arizona, V. St. A., *Heilserumgewinnung.* Man behandelt Tiere, z. B. Esel, mit einem Antigen, z. B. *Tuberkulin* oder *Mallein*, injiziert ihm das Serum einer anderen Tierart oder des Menschen u. gewinnt aus dem behandelten Tier das Serum in üblicher Weise. Man kann auf diese Weise auch *polyvalente Seren* gegen die verschiedenen *Pneumokokkenstämme* herstellen. (**A. P. 1 676 995** vom 27/1. 1927, ausg. 10/7. 1928.) SCHÜTZ.

Constantine Leventis, Phoenix, Arizona, V. St. A., *Drüsenserum.* Man überträgt die bzgl. Drüse auf das Gewebe von solchen Tieren, z. B. *Eseln*, welchen die durch

die Drüse hervorgebrachten Stoffe fehlen, injiziert dem Tier menschliches Serum, worauf in üblicher Weise aus dem Tier das Heilserum gewonnen wird. (**A. P. 1 676 996** vom 20/6. 1927, ausg. 10/7. 1928.) Schütz.

Parke, Davis & Co., Detroit, Michigan, V. St. A., *Immunisierungsprodukt.* Man extrahiert auf geeigneten Nährböden gewachsene Bakterien, z. B. *Typhusb., Gonokokken, Streptokokken* u. dgl., mit einem geeigneten Lösungsm. nicht länger als 15 Min., ohne jedoch die Zellen zu zerstören (wodurch Toxine gel. werden könnten), worauf das die Antigene enthaltende Extrakt von den Bakterien, z. B. durch Zentrifugieren, getrennt wird. (**E. P. 293 401** vom 31/1. 1927, ausg. 2/8. 1928.) Schütz.

Louis Berman, New York, V. St. A., *Parathyreoidinhaltiges Produkt.* Man extrahiert *Nebenschilddrüsen* mit einer wss. Lsg. von HPO_3, neutralisiert das Prod. u. entfernt die Proteine. (**A. P. 1 680 660** vom 11/8. 1925, ausg. 14/8. 1928.) Schütz.

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), Berlin, *Gewinnung von Keimdrüsenhormonen aus pflanzlichen Organismen.* Die „lipoidlöslichen" (vgl. Doisy u. Mitarb. C. **1925**. I. 684) Bestandteile aus pflanzlichen Organismen werden mit organ. Lösungsmm. extrahiert, die rohen Extrakte von den Hauptverunreinigungen durch Konzentrierung u. Behandlung mit W. oder wasserlöslichen organ. Lösungsmm. befreit u. die so erhaltenen Lsgg. oder Trockenrückstände mit A. extrahiert. Die Extrakte enthalten *Hormone*, die in ähnlicher Weise, wie die aus tier. Keimdrüsen, Placenten u. dgl. gewonnenen Zubereitungen auf die Sexualorgane n. u. kastrierter Tiere wirken. — Z. B. Man zieht zerkleinerte *Rhabarberpflanzen* mit der doppelten Menge A. oder Methylalkohol aus, fällt die filtrierte u. eingeengte Lsg. wiederholt mit Ä., dampft zur Trockne u. extrahiert mit Ä. In ähnlicher Weise werden Extrakte aus *Maiblumeneiskeimen, Kartoffeln, Äpfeln, Kirschen, Petersilienwurzeln oder Hefe* gewonnen. (**E. P. 271 492** vom 19/5. 1927, Auszug veröff. 13/7. 1927. D. Prior. 20/5. 1926 u. **E. P. 277 302** [Zus.-Pat.] vom 19/5. 1927, Auszug veröff. 2/11. 1927. D. Prior. 11/9. 1926.) Hoppe.

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), Berlin, *Herstellung von wasserlöslichen Keimdrüsenhormonen.* Die aus Keimdrüsen in beliebiger Weise erhaltenen Hormonzubereitungen werden in Ggw. von W. mit alkal. Erden behandelt u. letztere als Carbonate ausgefällt. — Z. B. Zu einer Lsg. von 3 Teilen *Hormonöl* (erhältlich z. B. nach E. P. 261356; C. **1927**. II. 1052) in 100 Teilen A. läßt man 500 Teile h. konz. $Ba(OH)_2$-Lsg. unter Rühren einfließen, erhitzt 2 Stdn. zum Sieden, leitet CO_2 ein, filtriert vom $BaCO_3$ ab u. bringt die klare wss. Hormonlsg. auf die gewünschte Konz. In ähnlicher Weise u. mit gleichem Erfolge kann $Ca(OH)_2$ oder $Sr(OH)_2$ angewendet werden. (**E. P. 276 994** vom 29/8. 1927, Auszug veröff. 26/10. 1927. D. Prior. 4/9. 1926.) Hoppe.

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), Berlin, *Herstellung von Hormonen aus Sexualorganen.* Die frischen Organe werden mit Methylalkohol extrahiert, wodurch im Gegensatz zu anderen Lösungsmm. völlig wasserlösliche, leicht zu reinigende Extraktionsrückstände erhalten werden. — Z. B. frische zerkleinerte *Ovarien, Placenten* oder ähnliche Organe werden mit der 1,5fachen Menge CH_3OH 5 Stdn. bei ca. 60° gerührt. Die abzentrifugierte u. abgepreßte Fl. wird zur Trockne verdampft u. der wasserlösliche Rückstand mehrmals mit Methylalkohol extrahiert. Der CH_3OH hinterläßt beim Verdampfen hochakt. *Öl.* (**E. P. 265 116** vom 6/1. 1927, Auszug veröff. 23/3. 1927. D. Prior. 26/1. 1926.) Hoppe.

Jules Perret, Aubonne, Schweiz, *Salbe*, geeignet zum Einfetten der Haare u. Hufe von Pferden, bestehend aus Olivenöl, Schweineschmalz, weißer Seife, weißem Pech u. reinem Wachs. (**Schwz. P. 126 922** vom 4/10. 1927, ausg. 1/8. 1928.) Engeroff.

Max Gottlieb, Deutschland, *Mundwasser.* In einem Mundwasser enthaltenden Behälter werden Gase, besonders CO_2, entwickelt, um das bzgl. Mundwasser mit genügenden Mengen des Gases zu imprägnieren, worauf die Fl. in den zum Spülen dienenden Behälter tritt, indem der Austritt der Fl. durch ein Ventil geregelt wird. (**F. P. 640 176** vom 2/8. 1927, ausg. 7/7. 1928. D. Priorr. 3/8. 1926 u. 18/3. 1927.) Schü.

Wilhelm Lechler, München, *Vorrichtung zur Erhitzung durchziehender Gase oder Dämpfe* mit einem als Verkleidung um die Gas- bzw. Dampfleitung angeordneten isolierten elektr. Heizkörper, dad. gek., daß das Heizelement als Mundstück ausgebildet u. mittels Handgriffes an die bewegliche Schlauchleitung für den Gas- oder Dampfstrom angeschlossen ist. — Eine beliebige Anzahl der leichten Vorr. kann von einer gemeinschaftlichen Quelle aus gespeist werden, sie eignet sich besonders für

Desinfektionsapparate. (D. R. P. 468 230 Kl. 21 h vom 28/8. 1925, ausg. 8/11. 1928.) Kühling.

Akt.-Ges. chemischer Werte (Erfinder: **Otto Ornstein**), Berlin, *Herstellung von Lösungen stark keimtötender Wirkung*, 1. dad. gek., daß man zu Lsgg. von Säuren, Basen oder Salzen, deren Konz. kleiner als $^1/_{50}$-n. ist, 0,85% NaCl zugibt. — 2. dad. gek., daß man an Stelle von NaCl äquivalente Lsgg. von KCl, $CaCl_2$, $NaHCO_3$ u. dgl. allein oder in Gemischen verwendet. (D. R. P. 463 333 Kl. 30 i vom 5/12. 1924, ausg. 26/10. 1928.) Kühling.

[russ.] **Novosalvarsan.** Das russische Neosalvarsan „914". Moskau: „Gosmedtorgprom" 1928. (44 S.)

D. Schenk, Pharmazeutisch-chemisches Praktikum. Herstellung, Prüfg. u. theoret. Ausarbeitg. pharmazeutisch-chem. Präparate. 2. verb. u. erw. Aufl. Berlin: J. Springer 1928. (VI. 223 S.) 8°. M. 10.—; Lw. M. 11.—.

G. Analyse. Laboratorium.

J. Laskin, *Eine Mikrobürette neuer Konstruktion.* An eine n. Mikrobürette mit $^1/_{100}$ ccm-Teilung ist am oberen Ende ein U-förmig gebogenes Rohr angeschlossen, dessen anderes Ende mittels Siegellack mit einer Mutter verbunden ist, in die eine ziemlich große Schraube paßt. Durch Hereindrehen der Schraube in das Rohr wird aus der Bürette ein entsprechendes Vol. der Fl. getrieben, das bei geeigneter Wahl der Größenverhältnisse beliebig klein gehalten werden kann. Abdichtung der Schraube gegen eindringende Außenluft erfolgt durch einige Tropfen Hg. Abbildung im Original. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimischeskoi Promyschlennosti] **5**. 869—70. Aug. 1928.) Röll.

J. Lindner, *Titrierkolben mit Nebenbehälter zur Vermeidung des Übertitrierens.* Bei dem Titrierkolben (Hersteller: Ströhlein & Co., G. m. b. H., Düsseldorf) wird ein Teil der Fl. von einem Nebenbehälter aufgenommen u. durch Neigen des Kolbens am Ende des Titrierens mit der Hauptmenge wieder vereinigt. (Chem.-Ztg. **52**. 868 bis 869. 7/11. 1928.) Jung.

I. H. Lorenzen, *Etwas über Filtrieren.* Vf. empfiehlt zum Filtrieren 1. Kieselgur. Das Handelsprod. muß durch Auskochen mit verd. HCl (1 + 5) u. Auswaschen bis zur Cl-Freiheit gereinigt werden. Farblsgg. u. enzymhaltige Fll. (Pepsinwein) dürfen nicht mit Kieselgur filtriert werden (Absorptionswrkg.). 2. Holzschliff-freier Zellstoff. Nähere Anweisungen vgl. im Original. (Apoth.-Ztg. **43**. 1035. 1928. Berlin-Weißensee, Städt. Krankenhaus.) A. Müller.

A. Kulman, *Die neuesten Filtrierextraktionsapparate.* Beschreibung verschiedener Extraktionsapp.: mit Filtrierplatten von Schott u. Gen.; Extraktionsapp. nach Carlswerk; Modifikationen von Soxhlet nach Prausnitz mit eingeschmolzener Filterplatte aus Glas, nach Busch. Extraktionsapp. von Schott u. Gen. zur kontinuierlichen Extraktion großer Mengen. App. zur Extraktion von Fll. durch Fll. nach M. Wagenaar u. Modifikation dieses App. Beschreibung eines vom Vf. konstruierten App. zur quantitativen Extraktion, beruhend auf der Abnahme des Gewichts der Substanz, die in absol. trockenem Zustande vor u. nach der Extraktion gewogen wird. (Oel-Fett-Ind. [russ.: Masloboino Shirowoje Djelo] **1928**. Nr. 8. 7—11. Aug. Moskau.) Goinkis.

Georg Beetz, *Ein billiger Universalheber.* Bei dem Heber (Hersteller Gustav Müller, Ilmenau, Thür.) wird das Ansaugen durch Anblasen einer seitlich angebrachten Pumpe bewirkt. Skizze im Original. (Chem.-Ztg. **52**. 868. 7/11. 1928. Berlin-Tempelhof.) Jung.

W. Ssemenow, *Laboratoriumsapparat für die Vakuumdestillation.* Der App. gestattet die kontinuierliche Vakuumdest. großer Fl-Mengen in kurzer Zeit, wobei die einzelnen Fraktionen ohne Unterbrechung der Dest. abgezogen werden können. Abbildung u. Beschreibung vgl. Original. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimischeskoi Promyschlennosti] **5**. 722. Juli 1928.) Röll.

—, *Destillationsaufsätze und -kolben mit Häckeschem Tropfhals.* Durch seine zentral nach innen gerichtete unten ausgeschrägte Ausgestaltung werden etwaige Gummi- u. Korkstopfenteile in den Destillationskolben zurückgeführt u. so eine Verunreinigung des Destillates verhindert. Abbildungen. (Apoth.-Ztg. **43**. 1212. 1928.) A. Müller.

Ernö Lászlò, *Neues Viscosimeter mit doppelreihigem Radiatorensystem.* Verbesserung des Engler-Viscosimeters durch ein doppelreihiges Radiatorensystem

zur gleichmäßigen Wärmeverteilung. Hersteller: Emil Dittmar & Vierth, Hamburg, Spaldingstr. 160. (Chem.-Ztg. **52**. 869. 7/11. 1928. Budapest.) Jung.

W. Bleyberg, *Über Abkürzung der Viscositätsbestimmung auf dem Engler- und dem Holdeviscosimeter.* Die bisher in der Literatur angegebenen Umrechnungsfaktoren zur Abkürzung der Viscositätsbest. lassen sich mittels einer einfachen Differentialgleichung für jedes beliebige Vol. aus der anfänglichen Druckhöhe h_0 u. dem Querschnitt des Ölbehälters πR^2 leicht genau berechnen, vorausgesetzt, daß die Viscosität des Öles so groß ist, daß das Poiseuillesche Gesetz streng gültig bleibt, also prakt. bei Viscositäten über 10° E. — Die abgeleitete Umrechnungsformel lautet dann für das Engler-Viscosimeter $f\,200/V = \frac{0{,}2486}{2{,}6617 - \log(458{,}9 - V)}$ u. für das Holde-Viscosimeter: $f\,100/V = \frac{0{,}4470}{2{,}1920 - \log(155{,}6 - V)}$. Hierbei bedeutet V das um die ausgeflossene Menge (200, 100, 50 ccm usw.) verminderte Anfangsvolumen V_0 des in seiner ganzen Höhe als Zylinder mit dem Querschnitt πR^2 gedachten Viscosimeters. (Petroleum **24**. 1416—17. 1/11. 1928. Berlin, Techn. Hochschule.) Naphtali.

D. Holde, *Metallviscosimeter zur gleichzeitigen Prüfung von drei Ölen.* Die Entw. des App. aus dem einfachen Metallviscosimeter, die Abkürzung der Verss. u. vergleichende Verss. auf den einfachen u. dreifachen Metallviscosimetern nach Holde, Engler u. dem Vogel-Ossag-App. werden an Hand von Abb. u. Tabellen ausführlich dargestellt, die bei diesen Verss., in die auch ein Holde-Viscosimeter der Physikal. Techn. Reichsanstalt einbezogen wurde, erhaltenen Resultate werden bzgl. der Höhe der Fehlergrenzen diskutiert. (Petroleum **24**. 1412—16. 1/11. 1928. Berlin.) Naphт.

Karl Schaum, *Photometrische Studien.* VI. (?) *Über Reflexionsspektroskopie.* (VI. vgl. C. **1927**. II. 2380.) 1. *Ermittlung von Reflexionsspektren* (nach Verss. von **Kurt Roos** u. **Albert Hahn**). *Zinnober, Chromgelb, Scheeles Grün* u. *Ultramarin* werden in gut gepulvertem Zustand mit 3%ig. Gelatinelsg. angerührt. u. auf weißes Zeichenpapier aufgetragen. Mit dem König-Martensschen Photometer werden die Reflexionsspektren dieser Präparate aufgenommen, sowie die von solchen Präparaten, die zwecks Erhöhung der Leuchtkraft mit 70% Glycerinlsg. unter Gelatinezusatz feucht gehalten wurden. Ferner wurden Ausfärbungen organ. Farbstoffe auf Wolle u. lebhaft gefärbte mittels Gelatine auf eine Unterlage aufgeklebte Blütenblätter untersucht. Im Original sind Reflexionskurven der folgenden Stoffe wiedergegeben: Chromgelb trocken, Chromgelb feucht, *Chinolingelb* auf Wolle, *Hydrazingelb L 3 G* auf Wolle, *Hydrazingelb SO* auf Wolle, Zinnober trocken, Zinnober feucht, *Rot* (*Mohn*), *Rot* (*Geranium*), *Orange P* auf Wolle, *Orange RN* auf Wolle, *Orange 3 RL* auf Wolle, *Orange* auf Wolle, *Crocein G* auf Wolle, Ultramarin trocken, Ultramarin feucht, *Brillantwollblau* extra auf Wolle, *Brillantwalkblau F. F. R. extra* auf Wolle. Während bisher für reflexionsphotometr. Zwecke fast ausschließlich solche Stoffe untersucht wurden, die im Sichtbaren Maxima oder Minima der Reflexion aufzuweisen haben, untersuchen Vff. Ausfärbungen, deren Spektren im Sichtbaren keinen derartigen ausgezeichneten Punkt besitzen, u. zwar die folgenden Azofarbstoffe: *Azobenzol, 4-Aminoazobenzol, 4-Oxyazobenzol, 4,4'-Diaminoazobenzol, 2,4-Dioxyazobenzol, 2,4-Diaminoazobenzolchlorhydrat* (*Chrysoidin*), *2,4-Dioxyazobenzol-4'-sulfosaures Na* (*Chrysoin*), *Azobenzol-4-sulfosäure, Azobenzol-4-sulfosaures Na, 4-Oxyazobenzol-4'-sulfosaures Na.* Dabei werden die Reflexionsspektren der Farbpigmente selbst, sowie verschieden starke Anfärbungen auf ungebeizten Substraten, wie Seide, Wolle, Baumwolle u. Papierfaser untersucht.

2. *Spektralphotometr. Unterss. an Azoverbb.* (nach Verss. von **Albert Lütje**). Zum Vergleich mit den Reflexionsspektren werden die Absorptionskurven der folgenden Azoverbb. in alkoh. Lsg. im Sichtbaren wiedergegeben: Azobenzol, 4-Oxyazobenzol, 2,4-Dioxyazobenzol, *m-Azophenol, p-Azotoluol, 4-Methoxyazobenzol, 2-Oxy-5-methylazobenzol*, 4-Aminoazobenzol, 2,2'-Diaminoazobenzol, 4,4'-Diaminoazobenzol. Im allgemeinen ist ein ähnlicher Verlauf der Reflexions- u. Absorptionskurven festzustellen.

3. *Lichtempfindlichkeit von Farbstoffspiegeln* (nach Verss. von **Karl Moritz Ohr**). Bei der Unters. von durch schnelles Verdampfen alkoh. Lsgg. erhaltenen Farbstoffspiegeln wird eine Lichtempfindlichkeit etwa von der Größenordnung der Empfindlichkeit von Auskopierpapieren festgestellt. Die Lichtwrkg. ist an die Ggw. von O_2 gebunden. Untersucht wurden Spiegel von *Fuchsin, Malachitgrün* u. *Reflexblau 8 G.* Die spektrale Reflexion wurde photograph. teils nach einmaliger Spiegelung, teils nach der Reststrahlmethode bestimmt. Vff. stellen einen Parallelismus bei der spektralen Ver-

änderung von *Benzopurpurin*lsgg. durch Belichtung einerseits, durch Elektrolytflockung andererseits fest: in beiden Fällen tritt eine Verminderung der Absorption ein. Die Photozerstäubung der Mikronen des Benzopurpurins wird ultramkr. untersucht. Nach diesen Verss. nehmen Vff. an, daß bei der Lichtwrkg. auf die Farbstoffspiegel außer der Photooxydation auch Flockung u. Zerstäubung eine Rolle spielen können. Bei der Unters. der Strömungsdoppelbrechung an Benzopurpurinsolen werden bei Ggw. von viel Rohrzucker Nachwrkgg. beobachtet. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. **26**. 97—110. Okt. 1928. Gießen, Physik.-chem. Inst.) Lesz.

Theodor Heczko, *Die Anwendbarkeit der Emichschen Filterstäbchen für die potentiometrische Maßanalyse.* (Vgl. C. **1928**. II. 275.) Vf. beschreibt einen einfachen regulierbaren Widerstand aus einem Mensurglas, Capillarrohr u. Kupferdrähten mit 0,1-n. $CuSO_4$-Lsg. Ferner teilt er die Herst. einer Vergleichselektrode mittels eines Emichschen Filterstäbchens (Lehrbuch der Mikrochemie. 2. Aufl. 85. [1926]) mit. Er benutzte dieselben zur Titration von $FeSO_4$, $VOSO_4$ u. K_4FeCy_6 mit $KMnO_4$, von $ZnSO_4$ mit K_4FeCy_6-Lsg. u. von $AgNO_3$ mit $NaCl$-Lsg. Es wurden vorzügliche Resultate erzielt. (Ztschr. analyt. Chem. **75**. 183—90. 1928. Loeben, Montanist. Hochschule.) Winkelm.

Erich Müller und **Herbert Kogert**, *Vereinfachte Methode für die potentiometrische Maßanalyse.* (Vgl. C. **1928**. II. 1912.) Die Methode, unter Ausschaltung einer besonderen Normalelektrode 2 drahtförmige Indicatorelektroden aus gleichem Motall zu benutzen, von denen sich die eine innerhalb, die andere außen um eine Glascapillare herumgewunden befindet, u. das Ganze als Doppelelektrode in die Untersuchungslsg. zu tauchen, wurde an weiteren Beispielen erprobt. Es wurde 1. $Pb(NO_3)_2$-Lsg. mit K_4FeCy_6 bei 70° u. mit Pt-Drähten, 2. HCl mit $NaOH$ bei 18°; Elektroden: Pt-Drähte + Chinhydron, 3. KJ- u. KCl-Lsg. mit $AgNO_3$ bei 18° u. Ag-Drähten als Elektroden titriert. Dabei wurden nahezu die gleichen Werte erhalten wie mit einer Normalelektrode. Folglich kann man der neuen Anordnung allgemeine Anwendungsmöglichkeit zusprechen. (Ztschr. analyt. Chem. **75**. 235—39. 1928. Dresden, Techn. Hochschule.) Winkelmann.

Erich Müller und **Herbert Hentschel**, *Schnellmethode zur gemeinsamen Bestimmung von Silber und Cadmium auf potentiometrischem Wege.* (Vgl. auch vorst. Ref.) *Ag* u. *Cd* lassen sich in einer Lsg. potentiometr. bestimmen, wenn man zunächst das Ag mit $NaBr$ an einer Ag-Elektrode u. anschließend das Cd mit Na_4FeCy_6 an einer Pt-Elektrode titriert u. zwar bei 75°. Ein Überschuß von NaBr beeinträchtigt die Cd-Best. nicht. Dagegen darf man kein KBr anwenden. Zum Schluß geben Vff. eine Übersicht über die potentiometr. Schnellmethoden zur Best. von Ag + Zn, Ag + Pb, Ag + Cd, Ag + Zn + Pb u. Ag + Pb + Cd in Tabellenform an. (Ztschr. analyt. Chem. **75**. 240—44. 1928.) Winkelmann.

B. Ormont, *Über die gravimetrische Titration und deren Anwendung für mikrochemische Bestimmungen.* Vf. zergliedert die quantitative Analyse in 1. *Gewichtsanalyse*, 2. *Titrationsanalyse* u. diese in a) *gravimetr.*, b) *volumetr. Titration*. Er macht Angaben über die Genauigkeit u. Fehlerquellen der gravimetr. Titration, bei welcher man zu einer gewogenen Menge der zu titrierenden Fl. die Maßfl. bis zum Umschlagspunkt zusetzt u. dann das Gewicht der verbrauchten Lsg. feststellt. Sodann werden nähere Angaben über die Methodik u. experimentelle Beispiele gebracht (mikrogravimetr. Titration von *Salzsäure* mit *Soda* u. von *arseniger Säure* mit *Jod*lsg.). (Ztschr. analyt. Chem. **75**. 209—28. 1928. Moskau.) Winkelmann.

—, *Ein neuer Wasserstoffionindicator.* Der elektr. betriebene App. (*L* u. *N* Indicator) wird an Hand einer Abbildung nach Einrichtung u. Handhabung besprochen. Der ungefähre Spielraum für p_H ist 1—9, über $p_H = 9$ ist die H-Elektrode durch eine Chinhydronelektrode zu ersetzen. (Laboratory **1**. 52—54. 1928.) Rühle.

N. Saizew, *Versuche mit neuen Indicatoren.* Azofarbstoffe mit *N-Phenyl-1-naphthylamin-8-sulfonsäure* als Kupplungskomponente haben Indicatoreigg. u. lassen sich zum Teil als solche verwenden. Der Farbstoff aus diazotiertem *Benzidin* u. 2 Moll. N-Phenyl-1-naphthylamin-8-sulfonsäure gibt ein rosagefärbtes NH_4-Salz, das in Säuren nach Blau umschlägt. Der analoge Farbstoff mit diazotiertem *N-Acetyl-p-phenylendiamin* schlägt erst mit stärkeren Säuren um u. ist sehr gut für die Titration von *Anilin* mit HCl zu verwenden. Die Einführung von *Naphthionsäure* gibt einen nur für starke Säuren empfindlichen Farbstoff, während die Kombination von *H-Säure* mit N-Phenyl- (oder -Tolyl)-1-naphthylamin-8-sulfonsäure (= *Sulfonsäureblau R* bzw. *B*) einen Indicator für OH-Ionen ergibt. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlennosti] **5**. 722—23. Juli 1928.) Röll.

Elemente und anorganische Verbindungen.

H. Leysaht, *Die Bestimmung des Schwefels in zinnhaltigen Kupferlegierungen.* In dem von Bauer u. Deiss (Probenahme u. Analyse von Eisen u. Stahl 209. [1922]) beschriebenen App. benutzte Vf. statt der Vorlage, die man gewöhnlich zum Auffangen von entweichendem H_2S nimmt, ein kurzes Kugelrohr, welches mit wenigen ccm W. gefüllt wurde, um mitgerissene Säuretropfen zurückzuhalten. Daran wurde eine Art Saugflasche *F* geschlossen, in die das Einleitungsrohr bis fast zum Boden hineinreichte. Vom Hals dieser Flasche führte noch ein Glasrohr in ein Gefäß *G*. F u. *G* wurden mit *Cadmiumacetat*lsg. beschickt. In den Entwicklungskolben wurden nun 5 g Säure gebracht, ein eingeschliffener Tropftrichter aufgesetzt, durch denselben *HBr* (1,49), die mit wenig $ZnCl_2$ versetzt war, gegeben u. erhitzt. Der übergehende H_2S wurde in *F* quantitativ als *Cadmiumsulfid* zurückgehalten. Dieses wurde titrimetr. bestimmt oder mit $CuSO_4$-Lsg. in *CuS* umgesetzt u. gewogen. Eine solche S-Best. gibt genaue Werte u. kann in ca. $^1/_2$ Stde. beendet sein. (Ztschr. analyt. Chem. **75**. 169—82. 1928. Berlin-Dahlem.) Winkelmann.

G. Testoni, *Über die volumetrische Bestimmung der Schwefelsäure.* In die H_2SO_4-Best. nach Raschig führt Vf. als Indicator PbO_2-Suspension ein, die mit dem von ihm statt des Chlorids vorgezogenen Benzidinacetat (10 g Benzidin in 100 ccm Eg., auf 1 l verd.) unter lebhafter Blaufärbung reagiert. Statt PbO_2 kann auch $K_2S_2O_8$ verwendet werden. Die Best. wird am besten mit in PbO_2-Suspension getauchten u. dann an der Luft getrockneten Filtrierpapierstreifen als Tüpfelmethode ausgeführt, u. führt zu recht genauen Werten. (Annali Chim. appl. **18**. 408—14. Sept. 1928. Bari.) R. K. Müller.

E. H. Riesenfeld und **G. Sydow**, *Beitrag zur quantitativen Bestimmung der Polythionate.* Trithionat reagiert mit Cuprisalzen nach dem Schema: $S_3O_6'' + Cu'' + 2\,H_2O \rightarrow CuS + 4\,H' + 2\,SO_4''$. In Ggw. von Ba-Ionen bleibt jedoch, wie die Vff. erstmalig beobachten, diese Rk. ganz aus, u. es findet quantitative Oxydation des Trithionats zu Sulfat statt, worauf eine neue Best.-Methode des Trithionats begründet wird. Für je 1 g Trithionat wird die Lsg. mit 30 ccm 10%ig. $CuCl_2$-Lsg., 100 ccm 10%ig. $BaCl_2$-Lsg. u. 20 ccm HCl (D. 1,12) eine Stde. zum Sieden erhitzt. Tetrathionat, Thiosulfat u. Sulfit wirken störend, da sie teilweise auch oxydiert werden. Die Summe aller Polythionate läßt sich ebenfalls durch Oxydation zu Sulfat u. zwar mit Hilfe von Jod in Ggw. von $NaHCO_3$ in schwach saurer Lsg. bestimmen. Die Rk. verläuft quantitativ, wenn das Rk.-Gemisch im Bombenrohr 1 Stde. auf 100° erhitzt wird oder bei Zimmertemp. über 48 Stdn. stehen bleibt. Die Oxydation verläuft am schnellsten beim Trithionat, am langsamsten beim Tetrathionat. Die Ggw. von Ba-Ionen ist in diesem Fall ohne Einfluß. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **175**. 74—79. 1928. Berlin, Univ.) E. Josephy.

Fr. Hein, **K. Hoyer** und **K. Klar**, *Eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Halogen oder Schwefel in geringen Mengen organischer, speziell chromhaltiger Substanzen.* Die zu untersuchende Substanz (ca. 20 mg) wird in einen Tiegel nach Pringsheim (Ztschr. analyt. Chem. **51**. [1912] 141) eingewogen, mit soviel Zuckerpulver versetzt, daß die Beschickung 0,2 g ausmacht, dann mit 2 bis 2,5 g *Natriumsuperoxyd* innig verrührt u. schließlich noch mit 2 g des Oxydationsmittels überschichtet. Nun setzt man den Tiegel in eine Porzellanschale, die soviel W. enthält, daß er zur Hälfte in der Fl. steht u. leitet die Verbrennung durch Einführen eines glühenden Nagels ein, wobei der Tiegeldeckel fest anzudrücken ist. Nach etwa 5—10 Min. kann der Tiegel umgelegt werden. Bedecken mit Uhrglas! Nach Beendigung der O_2-Entw. wird zum Sieden erhitzt, abfiltriert, mit HNO_3 angesäuert, mit 1—2 ccm H_2SO_3-Lsg. versetzt u. 2 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Darauf gibt man tropfenweise H_2O_2 hinzu, bis SO_2-Geruch verschwunden ist, dann 3 ccm konz. HNO_3 u. versetzt die auf 15—20° abgekühlte Lsg. mit einem gemessenen Überschuß von 0,02-n. $AgNO_3$-Lsg. u. einigen ccm Ä. Zurücktitriert wird mit 0,02-n. Rhodanammonlsg. u. Eisenalaun als Indicator. In ganz ähnlicher Weise läßt sich vorst. Aufschluß auch zur Best. von *S* in kleinen Mengen chromhaltiger organ. Substanz benutzen. (Ztschr. analyt. Chem. **75**. 161—64. 1928. Leipzig, Univ.) Winkelmann.

B. Uebler, *Wasserbestimmung in Brom. Bestimmung kleiner Brommengen neben Chlor.* Br enthält bei Sättigung mit W. 0,05% Feuchtigkeit. Zur *Best.* des *W.* in *Br* absorbiert der Vf. das W. in P_2O_5 nach Wildermann, ändert aber die Arbeitsweise

so ab, daß durch die entstehende Phosphorsäure Br in nicht austreibbarem Zustand nicht zurückgehalten wird. Die Vorr., aus welcher das Verf. zu ersehen ist, besteht aus folgenden Teilen, deren dichte Verb. — bei den beweglichen Teilen durch mit Kollodium überzogene Glasschliffe — wesentlich ist: 1. Waschflasche mit konz. H_2SO_4, zum Trocknen der Luft u. Kontrolle des Luftstromes; 2. U-Rohr mit $CaCl_2$; 3. U-Rohr mit P_2O_5; 4. Fresenius'sche Vorlage (500 ccm) mit eingeschliffenem Glasstöpsel für die Aufnahme des Br; wird in Wasserbad erhitzt, gegen Ende der Best. bis 60°; 5. u. 6., U-Rohre mit langen Glasstopfen an der Seite der Saugpumpe, gefüllt mit P_2O_5 bis zur Hälfte, hängen bis über die Glaswollpfropfen in W. von 90—100°; für 5—6 Bestst. brauchbar; 7. U-Rohr mit $CaCl_2$; 8. große Woulff'sche Flasche leer, 9. große Flasche mit NaOH; 10. Saugpumpe. Verluste durch Verdampfung von Br beim Eingießen in 4. sind bei Einwage von über 100 g zu vernachlässigen. Geringfügige Gelbfärbung des P_2O_5 schadet nicht. Kennt man das Gewicht von 4, läßt sich mit der Best. des W. eine Best. des Destillationsrückstandes verbinden. — Zur *Best.* kleiner Mengen *Br* neben *Cl* löst man 50 g der Probe in einem Kolben mit 100 ccm W. unter Erwärmen (bei *Endlaugen* nimmt man 50 ccm + 50 ccm W., bei entbromten Endlaugen 100 ccm unverd.), fügt 10 ccm H_2SO_4 1 : 1 zu, läßt 10 ccm einer 2%ig. $KMnO_4$-Lsg. zulaufen, beschickt eine Vorlage mit 60 ccm 5%ig. NaOH u. 6 ccm Perhydrol, erhitzt den Kolben, bis die Lsg. gelinde siedet, dest. so lange, bis die braunen Dämpfe durch den Kühler vollständig in die Vorlage gelangt sind (bei 130—140° Badtemp. 15—20 Min.), kocht den Inhalt der Vorlage im Becherglas, bis alles H_2O_2 zerstört ist, läßt erkalten u. fällt nach schwachem Ansäuern mit HNO_3 die Halogene mit 50 ccm $^1/_5$-n. $AgNO_3$-Lsg. Ist *a* die angewandte Menge Probe (g oder ccm), *b* die gewogene Menge Halogensilber, so ist ($AgNO_3$ als AgCl berechnet $50 \cdot 0{,}14\,334/5 = 1{,}4334$ g) der Bromgehalt $x = (b \cdot 1{,}4334) : a \cdot 179{,}76$. (Mitt. Kali-Forschungs-Anst. **1928**. 3—6. Berlin.) Bloch.

A. Portnow und **W. Skworzow**, *Bestimmung minimaler Mengen von Wismut.* Auf Grund ihrer Unterss. empfehlen Vff. zur Best. minimaler Mengen von Bi die colorimetr. Methode: Zerstörung der organ. Substanzen, Lösen des Prod. nach der Zerstörung in HCl, Abdampfen des Überschusses von HCl auf dem Wasserbad, Überführung des dabei gebildeten $BiCl_3$ in $K_2BiJ_5 \cdot 4\,H_2O$ u. dann colorimetr. Best. des Bi. Das bei der Überführung von $BiCl_3$ in $K_2BiJ_5 \cdot 4\,H_2O$ entstehende freie Jod wird nach Vff. am besten durch Schütteln mit $CHCl_3$ entfernt. Zugabe von Glycerin zur Lsg. von $K_2BiJ_5 \cdot 4\,H_2O$ beugt im bedeutenden Maße der Ausscheidung von freiem Jod vor, da dabei die Dissoziation aufgehalten wird. Bei der Herst. der Lsg. von $K_2BiJ_5 \cdot 4\,H_2O$ muß Säureüberschuß vermieden werden. Auch muß die Lsg. vor Licht geschützt werden. Die Zerstörung organ. Substanzen nach Fresenius u. Babo, wie es von manchen Autoren (Autenrieth u. Meyer, C. **1924**. II. 220) empfohlen wird, halten Vff. für zu umständlich. Das zweckmäßigste ist nach Vff. die Zerstörung mittels Verbrennung vorzunehmen. Nach Vff. ist die Empfindlichkeit der beschriebenen Methode —0,0025 mg in 1 ccm. (Pharmaz. Journ. [russ.] **1928**. 534—39. Okt. 1928. Odessaer Chem.-Pharmazeut. Inst.) Goinkis.

Organische Substanzen.

Sadahiko Hanai, *Eine mikroanalytische Methode zur Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen.* Kubota hatte beobachtet, daß der aktivste Teil von reduziertem *Ni* organ. S-Verbb., z. B. Thiophen, in H_2-Atmosphäre quantitativ zers. u. dabei, unter Übergang in NiS, den S vollständig an sich zieht. Der Vf. gründet auf dieses Verh. eine *Mikrobest. des S* in organ. Verbb. unter Benutzung der Pregl'schen Anordnung. Man schiebt einige mg Substanz im Pt-Schiffchen in ein Rohr von 10 mm äußerem Durchmesser u. 400 mm Länge hinter reduziertes Ni, welches im Rohr selbst durch Einw. von H_2 auf 10—15 g NiO (aus Ni-Oxalat) bei 250° dargestellt wurde, verdrängt die Luft vollständig durch H_2, der aus Zn + HCl entwickelt u. durch NaOH-Lsg., konz. H_2SO_4, über h. Cu u. NaOH geleitet wird, erhitzt den vorderen Teil des Rohres bis 200°, bringt die kleine Drahtrolle u. den Brenner gegen das Schiffchen hin, verflüchtigt die Substanz u. führt sie mittels sorgfältig geregeltem H_2-Strom über den Katalysator u. läßt nach vollständiger Verdampfung erkalten. Dann löst man den gesamten Inhalt des Rohres in H_2-Atmosphäre in konz. HCl, leitet das Gemisch von $H_2S + H_2$ in ammoniakal. Cd-Lsg. (20 g $CdCl_2$ + 400 ccm H_2O + 600 ccm wss. NH_3 vom spezif. Gew. 0,96), filtriert, oxydiert CdS mittels Jodlsg. (aus 0,08-n. $KMnO_4$-Lsg., titriert mittels Na-Oxalat, + KJ-Lsg. aus 30 g KJ +

10 g $NaHCO_3$ + 1000 ccm H_2O) u. titriert das überschüssige Jod mit 0,02-n. Thiosulfatlsg. zurück:
$\%\ S = [S/Na_2C_2O_4] \times a \times [(T_1 - T_2)/T_1] \times 100\,P = 23{,}93 \times a \times [(T_1 - T_2)/T_1\,P]$, worin P das Gewicht der Substanz, a das von 10 ccm der Permanganatlsg. oxydierte Gewicht Na-Oxalat, T_1 ccm Thiosulfatlsg., verbraucht für die Oxydation derjenigen Jodmenge, die bei Einw. von 10 ccm Permanganatlsg. auf KJ entsteht, T_2 ccm Thiosulfatlsg., verbraucht für diejenige Jodmenge, welche bei der Einw. von 10 ccm Permanganatlsg. auf KJ entsteht u. unverändert bleibt, also nicht zur Oxydation von CdS nötig ist. — Die Brauchbarkeit des Verf. wurde erwiesen an CS_2, Thiophen, Thioessigsäure, Phenylthiocyanat, Ba-Salz u. Äthylester der Benzolsulfosäure, Chininsulfat, Thialdin u. Thiodiphenylamin. (Bull. Inst. physical chem. Res. [Abstracts], Tokyo 1. 86—88. 9/9. 1928.) Bloch.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Milton T. Hanke, *Bestimmung des Tyrosingehalts von Proteinen.* (Vgl. C. **1926**. I. 2612.) Die früher angegebenen Zahlen für den Tyrosingeh. der Proteine sind um 0,3—0,6% zu niedrig. Dieser Fehler wird nicht dadurch bedingt, daß Tryptophan die colorimetr. Best. des Tyrosins stört, sondern dadurch, daß ein geringer Teil des Tyrosins bei der Abtrennung des Histidins mit Ag_2O mitgefällt wird. *Tryptophan* stört die *Tyrosinbest. mit diazotierter Sulfanilsäure* erst dann, wenn es in größerer Menge vorhanden ist als Tyrosin. Das ist jedoch nicht der Fall, wenn die Hydrolyse mit Mineralsäuren ausgeführt wird, da hierbei fast das gesamte Tryptophan der Zerstörung anheimfällt. — Das Tyrosin kann aus dem rohen Eiweißhydrolysat quantitativ als *Tyrosinquecksilberchlorid* gefällt werden. Die Millonsche Rk. in der Ausführungsform von Folin u. Ciocalteu gibt sehr genaue Tyrosinwerte, wenn die Bestst. mit dieser Tyrosinfraktion ausgeführt werden. Die rohen Eiweißhydrolysate scheinen noch außer Tyrosin u. Tryptophan eine oder mehrere Substanzen zu enthalten, die sowohl mit diazotierter Sulfanilsäure als auch mit Millonschem Reagenz reagieren. Mit letzterem werden durchweg höhere Werte gefunden. Diese Substanz verschwindet bei der Fällung mit $HgCl_2$. Sie ist weder im Nd. noch im Filtrat mehr vorhanden. Der Tyrosingeh. eines gegebenen Proteins scheint nicht völlig konstant zu sein. So wurden für verschiedene Proben von Casein ein Tyrosingeh. von 4,85 u. 5,45% gefunden. Die Unterschiede dürften zurückzuführen sein einerseits auf die Art der Herstellung der Proteine, andererseits auf das Alter der Präparate sowie auf die Art der Trocknung. So gaben alte Präparate von Casein u. Eialbumin kleinere Tyrosinwerte wie frisch dargestellte Präparate. Ebenso liefern Präparate, die bei 110° getrocknet sind, niedrigere Tyrosinwerte als solche, die im Vakuum bei gewöhnlicher Temp. entwässert wurden. (Journ. biol. Chemistry **79**. 587—609. Okt. 1928. Chicago, Univ.) Ohle.

Fischer, *Über Eiweißstoffe und Reststickstoff und deren Nachweis im Blut und Harn.* Vf. beschreibt den Eiweißabbau im Magen-Darmkanal, stellt Betrachtungen an über die Bldg. des Harnstoffs im Organismus u. über das Auftreten der Albuminurie, u. gibt dann genaue Anweisungen für den qualitativen Nachweis von Eiweiß u. dessen quantitative Best. Ferner werden beschrieben die Reststickstoffbest. im Blut u. Blutserum (Mikrobest., genaue Angabe der erforderlichen Lsgg. u. Beschreibung der Ausführung) u. der Nachweis größerer Mengen Harnstoff im Blut. Definition des Begriffes „Reststickstoff". (Süddtsch. Apoth.-Ztg. **68**. 693—95. 19/10. 1928. Nürnberg.) A. Müller.

E. Kaufmann, *Mikroschnellbestimmung des Blutzuckers.* Kurze Zusammenfassung der C. **1926**. I. 452. II. 280 referierten Arbeiten. (Pharmaz. Ber. **3**. 154. 1928. Köln, Med. Klinik Augusta-Hospital d. Univ.) A. Müller.

Jean Roche, *Anwendung der Methode von Nicloux auf die Kohlenstoffbestimmung im enteiweißten Blut.* (Vgl. Nicloux, C. **1927**. II. 1495.) Die Genauigkeit beträgt etwa 5%. (Compt. rend. Soc. Biologie **99**. 714—16. 1928. Straßburg, Inst. de chim. biol. de la Fac. de Méd.) Wadehn.

Jean Roche, *Einige Bestimmungen des Kohlenstoffs im enteiweißten Gesamtblut, Serum und Blutkörperchen.* Die erhaltenen C-Werte werden mit dem Rest-N in Beziehung gesetzt, ohne daß bei den wenigen ermittelten Angaben bindende Schlüsse zu ziehen sind. (Compt. rend. Soc. Biologie **99**. 716—18. 1928. Straßburg, Inst. de chim. biol. de la Fac. de Méd.) Wadehn.

Aufrecht, *Über das Reduktionsvermögen von Harn.* Die Annahme von Schlecht (C. **1928**. I. 2277. 2975), wonach indicanreiche Harne Fehling- u. Nylanderlsg. reduzieren trifft nicht zu. Die reduzierende Wrkg. des Indicans kann erst nach längerem Kochen mit Mineralsäure eintreten, infolge Aufspaltung zu Indigblau u. Indigglucin (eine Zuckerart). Die stärkste reduzierende Wrkg. in zucker- u. eiweißfreien Harnen Harnen kommt den Purinkörpern, besonders der Harnsäure u. ihren Salzen zu. Nach Ausfällung dieser Stoffe aus den konz. Harnen mittels gesätt. NH_4Cl-Lsg. reduziert das Filtrat nicht mehr. Auch Kreatinin wirkt auf Metalloxyde reduzierend, jedoch erst nach anhaltendem Kochen. Die Anwendung der Gärprobe wird empfohlen, bei deren negativem Ausfall die Red. von Fehling u. Nylander sicher nicht von Zucker herrührt. (Pharmaz. Ztg. **73**. 729. 1928.) A. Müller.

Gerhard Maue, *Indican bei Harnuntersuchungen.* Die von Schlecht (vgl. C. **1928**. I. 2975) beobachtete Red. von Nylander- u. Fehling-Lsgg. führt Vf. auf das Vorhandensein von *Indoxylglucuronsäure*, einer *gepaarten* Glucuronsäure, die anscheinend schon durch Alkalien hydrolysierbar ist, zurück. Auftreten einer gepaarten Glucuronsäure im Harn nach Arzneimitteln wie Chloralhydrat, Phenol, Terpene u. deren Derivv., Naphthalin, Pyrazolonderivv. Die gepaarten Glucuronsäuren drehen links; bei Säurehydrolyse spalten sie rechtsdrehende Glucuronsäure ab. — Zu dem von Aufrecht (vgl. vorst. Ref.) beobachteten Red.-Vermögen von n. Harn gegenüber alkal. Kupferoxyd- u. Bi-Tartratlsg. bemerkt Vf., daß die geringen Metallausscheidungen nicht stören u. sich erst nach langem Stehen zeigen. Ferner macht Vf. aufmerksam, daß es sich bei dem Indican im Harn nicht um Pflanzenindican, sondern um Harnindican in Form von indoxylschwefelsaurem K handelt, das kein Glykosid ist. Die bei der Rk. nach Jaffé oder Lassar-Cohn durch HCl in Freiheit gesetzte Indoxylschwefelsäure geht bei vorsichtigem Oxydieren über in Indigoblau, das mit blauer Farbe in Chlf. l. ist: $2\,C_8H_6(O\cdot SO_2\cdot OH)N + 2\,O = C_{16}H_{10}O_2N_2 + 2\,H_2SO_4$. (Pharmaz. Ztg. **73**. 791—92. 1928. Kiel.) L. Josephy.

Carl Otto, *Über das Reduktionsvermögen von Harn.* Zu den Mitt. von Aufrecht (vgl. vorvorst. Ref.) bemerkt Vf., daß Harnsäure u. ihre Salze wohl Fehling, jedoch nicht Nylander-Lsg. reduzieren. (Pharmaz. Ztg. **73**. 792. 1928.) L. Josephy.

Karl Ebert, *Beobachtungen beim Gebrauch von Gärungssaccharometern.* Vf. mahnt zur Vorsicht beim Gebrauch der Lohnsteinschen App. Für den qualitativen Nachweis minimaler Zuckermengen empfiehlt er das Schummsche Gasmeßröhrchen (Hersteller: Emil Dittmar & Vierth, Hamburg). (Pharmaz. Ztg. **73**. 1007. 1099. 5/9. 1928. Fähr-Vegesack.) A. Müller.

Fritzenberg, *Beobachtungen beim Gebrauch von Gärungssaccharometern.* Es werden die Angaben von Ebert (vgl. vorst. Ref.) bzgl. des Lohnsteinschen Gärungssaccharometers bestätigt: je stärker die Lsg., desto größer der Fehler. (Pharmaz. Ztg. **73**. 1099. 5/9. 1928. Budwathen.) A. Müller.

Karl Friedrich, *Gärungssaccharometer.* Bei Prüfung seines Lohnsteinschen App. erhält Vf. je nach Herkunft der verwendeten Hefe verschiedene Ergebnisse. Wegen ungleichmäßiger Gärkraft der Hefen ist eine Einstellung des Saccharometers gar nicht möglich. Einigermaßen einwandfreie Resultate sind nur im Parallelvers. des zu untersuchenden Urins mit einer Traubenzuckerlsg. bekannter Konz. zu erhalten. Vf. empfiehlt deshalb, Harnzucker besser titrimetr. oder polarimetr. zu bestimmen. (Pharmaz. Ztg. **73**. 1230—31. 3/10. 1928. Emden.) A. Müller.

James Murray Luck, *Die Oxydation von Dixanthydrylharnstoff, eine Mikromethode zur Harnstoffbestimmung.* (Vgl. Kiesh u. Luck, C. **1928**. II. 1131.) 5 ccm des Phosphorwolframsäurefiltrats von Blut werden im Zentrifugenglas mit 5 ccm Eisessig u. 0,5 ccm einer 10%ig. methylalkoh. Lsg. von Xanthydrol versetzt, nach 1 Stde. abzentrifugiert, abgegossen, mit 5 ccm einer gesätt. Lsg. von Dixanthydrylharnstoff in Methylalkohol gewaschen, zentrifugiert, abgegossen, kurz getrocknet. Darauf werden 8 ccm einer 50%ig. H_2SO_4 zugegeben, in Porzellanschale gespült u. bei 70—75° mit $^1/_{20}$-n. $KMnO_4$ titriert. Die Säurekonz. muß dabei 10%ig sein. 1 ccm der $^1/_{20}$-n. $KMnO_4$ entspricht 0,093 mg Harnstoff. — Zur Harnstoffbest. im Harn verd. man den Harn 100-fach, benutzt davon 1 ccm + 4 ccm W., setzt wiederum 5 ccm Eisessig u. 0,5 ccm der methylalkoh. Lsg. von Xanthydrol zu. — Der Fehler beträgt etwa 0,5%. (Journ. biol. Chemistry **79**. 211—19. 1928. Californien, Stanford Univ. Chem. Dept.) F. Müller.

T. Addis, *Ein Fehler in der Ureasemethode zur Bestimmung von Harnstoff.* Die Hypothese von Behre (C. **1923**. IV. 766) über die Störung der Harnstoffbest. wird

bestritten. Wahrscheinlich stammt der zuviel gefundene Harnstoff aus einer Einw. von *Arginase* auf in Proteinen gebundenes *Arginin*. (Proceed. of the Soc. for exp. Biology and Medicine **25**. 365—68. Sep. 1928. Stanford Univ.) Hesse.

N. Waljaschko und **W. Roswadowski**, *Zur Frage über die Extraktion von Strychnin bei gerichtschemischer Untersuchung.* Das Strychnin wird aus der mit Weinsäure bis zur deutlich sauren Rk. angesäuerten Lsg. mit $CHCl_3$ extrahiert. Die Prüfung auf Strychnin muß in den Rückständen vom Abdampfen des sauren Chloroformextraktionsgutes unmittelbar oder nach Reinigung durch Lösen in angesäuertem W., Alkalisieren der Lsg. u. Extraktion durch Ä. oder $CHCl_3$ ausgeführt werden. Bei der Extraktion nach Gadamer mittels Ä. u. $CHCl_3$ aus saurer u. nachher alkal. Lsg. u. der Unters. des äth.-alkal. Extraktionsgutes ist es möglich, daß in strychninhaltigen Objekten kein Strychnin gefunden wird. (Pharmaz. Journ. [russ.] **1928**. 532—34. kt. Charkow, Inst. f. Wissenschaftl.-Gerichtliche Expertise.) Goinkis.

E. Lehr, *Zur Brauchbarkeit des Indolnachweises nach Kovács.* Nachprüfung der Rk. von Kovács an indolbildenden u. nicht indolbildenden Bakterien (Coli- bzw. Paratyphus). Vergleich mit dem Verf. von Zipfel in Tryptophannährboden. Das geprüfte Reagens (5%ig. p-Dimethylamidobenzaldehydlsg. in salzsaurem Amylalkohol) bewährte sich bei allen starken Indolbildern, besonders nach Wachstum in Tryptophanbouillon, aber auch in gewöhnlicher Brühe. Bei schwachen Indolbildnern läßt die Rk. auch bei Benutzung der Tryptophanbouillon gelegentlich im Stich. Das Verf. ist dem früher bekannten nicht überlegen. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. I. Abt. **108**. 209—12. 1928. Potsdam, Vet.-Unters.-Amt.) Schnitzer.

E. Knaffl-Lenz, *Bericht über die Arbeiten und Vorschläge der internationalen Konferenzen, welche von der Hygieneorganisation des Völkerbundes behufs Vereinheitlichung der biologischen Wertbestimmung von Heilmitteln veranstaltet wurden.* 1. Herzmittel (Digitalis, Strophanthus, Scilla). 1. Als internationaler Standard soll ein Digitalisblätterpulver aus Digitalis purpurea von der Stärke wie das Standardpräparat der Edinburgher internat. Konferenz dienen. Es wird durch Mischung von 10 verschiedenen bei 55—60° sachgemäß getrockneten Blätterpulvern hergestellt. Die Auswertung erfolgte zuerst durch R. Magnus. Die Wirksamkeit wird jetzt jährlich durch Bijlsma in Utrecht kontrolliert. Das Präparat wird verschiedenen Ländern zur Auswertung ihrer eigenen Standardpräparate in verschlossenen Ampullen aus braunem Glas zur Verfügung gestellt. — Die Prüfung erfolgt an der Katze, u. im Vergleich damit am Meerschweinchen u. am Hund. — Der Wassergeh. des Blätterpulvers darf höchstens 3% betragen. — 2. Als Extraktionsmethode werden Infuse (Kalt- oder Warm-) oder A.-Extraktion zugelassen, doch müssen die zu eichenden Pulver oder Präparate in gleicher Weise wie das Standardpräparat extrahiert werden. — 3. Biolog. Eichungsmethoden: a) Froschmethode mit 4 Stdn. Beobachtungsdauer (Warmextrakt mit absol. A.) oder kleinsttödliche Dosis in zeitloser Prüfung am Frosch. b) Intravenöse Infusion bei der Katze nach Magnus-Hatcher, am Meerschweinchen oder am Hund.

Die Abweichungen sollen bei der Froschmethode 15% nicht übersteigen. — Als internationale Einheit gilt die, die der Wirkungsstärke von 0,1 g des internationalen Standardpräparats entspricht. — 4. *Strophanthus*-Präparate sollen auf wasserfreies *Ouabain* bezogen werden. — Die Eichung von *Scilla*-Präparaten wird angestrebt.

II. Extrakte aus dem Hinterlappen der Hypophyse. Als internationales Standardpräparat gilt das durch Acetonextraktion hergestellte Trockenpräparat von Voegtlin. Genaue Angaben finden sich in der 10. Ausgabe der Amer. Pharmakopoe. Die pressor., die oxytox. (Uterus-) u. die antidiuret. Wrkg. beruhen auf verschiedenen Substanzen. Die Prüfung am isolierten virginellen Meerschweinchenuterus wird empfohlen. Nicht spezif. auf den Uterus wirkende Substanzen werden durch 1 Stde. Behandlung des Extrakts bei Zimmertemp. mit n. NaOH u. abermalige Prüfung nachgewiesen. — Man kann auch mit der Histaminwrkg. am Meerschweinchenuterus vergleichen. — Es sollen auf 10 Einheiten oxytox. Wrkg. nicht mehr unspezif. Stoffe vorhanden sein, als 0,1 mg Histamin entsprechen. Als internationale Einheit wird die Wrkg. von 0,5 mg des Standardpulvers angesetzt.

III. Schilddrüsenpräparate. Sie brauchen im allgemeinen nicht biolog. ausgewertet zu werden. Der J-Geh. kann als Maßstab für den Geh. an spezif. wirksamen Substanzen u. für den therapeut. Wert angesehen werden. Um künstlichen Zusatz von J zu erkennen, wird die Prüfung der Resistenzerhöhung gegenüber Acetonitril an männlichen Mäusen nach Reid Hunt empfohlen u. als internationaler Standard ein Trockenpräparat aus gesunder Schilddrüse mit 0,2% J empfohlen.

IV. Nebennierenpräparate. Sie sollen gegen reine krystallisierte Substanzen (Adrenalin, Suprarenin, Epinephrin, aus Nebennieren oder synthet.) geprüft werden am anästhisierten u. atropinisierten oder am dekapitierten Säugetier mit Hinsicht auf die Höhe der Blutdrucksteigerung.

V. Insulin. Internat. Standardpräparat aus England: 0,15 mg = 1 Einheit. Prüfung am hungernden Kaninchen auf Blutzuckerabfall oder an weißen Mäusen auf Krampfdosis. Als „Mausdosis" gilt die Menge, welche bei der Hälfte der Mäuse Krämpfe oder Kollaps bei 30° Außentemp. hervorbringt.

VI. Mutterkornpräparate. Die spezif. Alkaloide (*Ergotoxin, Ergotamin*) stellen das wirksame Prinzip im Mutterkorn in seiner Wrkg. auf den Uterus dar. *Histamin* kann diese Wrkg. beschleunigen. In den üblichen Dosen guter Mutterkornpräparate sind im allgemeinen nicht mehr als 0,2 mg Histamin enthalten. Diese Menge kommt für den therapeut. Wert nicht in Betracht. — Eichung am ausgewachsenen Uterus nichtträchtiger Kaninchen. Vorprüfung mit Adrenalin. Beobachtung der Hemmung der Adrenalinwrkg.

VII. Farrnkrautpräparate werden an Regenwürmern oder kleinen Fischen auf Gehalt an Filicin geeicht.

VIII. Für Chenopodiumöl hat sich noch keine biolog. Eichmethode finden lassen.

IX. Vitamine. Der Geh. von Lebertran an Vitamin A läßt sich nicht nur im Rattenvers., sondern colorimetr. nach Rosenheim mit Arsen- oder Antimontrichlorid anscheinend mit der gleichen Genauigkeit feststellen.

X. Arsenobenzolpräparate. Als Standardpräparat sollen Neosalvarsan (Kolle) u. Sulpharsphenamin (Voegtlin) für Prüfung der Giftigkeit u. therapeut. Wirksamkeit dienen. — Das Standardpräparat soll mehrere Tage auf 60° erhitzt unverändert bleiben, im Vakuum über P_2O_5 getrocknet, gewichtskonstant in einem neutralen trockenen Gas abgefüllt u. bei nicht über 0° aufgehoben werden. Die Infektion der Versuchstiere kann mit Trypanosomen oder Spirochäten erfolgen. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **135**. 259—332. 1928. Wien.) F. Müller.

Karl Merck, *Die Arzneimittelprüfung in Apotheke und Fabrik.* (Apoth.-Ztg. **43**. 997—1000. 1928. Darmstadt.) A. Müller.

Ph. Horkheimer, *Über einfache biologische Prüfungsmethoden von Arzneimitteln. Adstringierende Stoffe* verbinden sich mit dem Hämoglobin gewaschener roter Blutkörperchen, wobei Zusammenballung eintritt, Vf. stellt die Fehlergrenze der nach dem Verf. von Kobert erhaltenen Resultate fest; diese lagen mit verschiedenen Adstringenzien innerhalb 15%. Bei Saponinen wird die kleinste Menge eines hämolysierend wirkenden Stoffes bestimmt, die ein bestimmtes Quantum roter Blutkörperchen eben noch völlig löst. *Herzmittel* sind am Frosch nach Focke u. Houghton zu prüfen, desgleichen Strychnin, *Schlafmittel* an Kaulquappen. Zur Best. von *Mutterkornpräparaten* eignet sich am besten die Hahnenkamm-Methode. (Süddtsch. Apoth.-Ztg. **68**. 543—44. 1928. Nürnberg.) A. Müller.

Fr. Graf, *Vorschlag für das D. A.-B. 7.* Man kann an den Geh. der *Drogenpulver* an *äth. Ölen* nicht dieselben Anforderungen stellen, wie an die unzerkleinerte Droge. Vf. schlägt vor, für die Pulver ebenfalls einen Mindestgeh. an äth. Öl festzusetzen. (Pharmaz. Ztg. **73**. 1167. 19/9. 1928.) Harms.

A. Lauffs, *Zur Bestimmung des Kaliumjodids in Tinctura Jodi D. A.-B. 6.* Vf. schlägt vor, den KJ-Geh. der Tinctura Jodi zu bestimmen: a) durch Wägung des nach dem Erhitzen verbleibenden weiß- oder weißgraufarbigen Rückstandes, oder b) unter Vernachlässigung der Wägung des Rückstandes nach Auflösen desselben in W. maßanalyt. mit $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$ nach Volhard. Genaue Angaben vgl. Original (Tabelle). (Apoth.-Ztg. **43**. 1223. 6/10. 1928. Düsseldorf.) A. Müller.

W. A. Knight, *Liquor arsenicalis, B.P.* Der B.P.C. setzt an die Stelle des „Liquor arsenicales, B. P." den „Liquor Acidi Arsenicosi". Nach Ansicht des Vfs. ist das aber unbegründet; denn die Oxydation von $KAsO_2$ zu K_3AsO_4 im Liq. arsenicalis B.P. — der einzige Nachteil gegenüber dem B.P.C.-Präparat — läßt sich ausschalten, wenn man eine 10%ig. Lsg. von As_2O_3 (bereitet mit K_2CO_3 oder $KHCO_3$) aufbewahrt u. aus dieser nur eine für wenige Wochen oder Monate reichende Menge Liq. arsenicalis herstellt. Eine reine wss. Lsg. von $KAsO_2$ unterliegt nicht der Oxydation; diese ist vielmehr an die Ggw. der zusammengesetzten Lavendeltinktur gebunden. Ein vorgeschriebenes leichtes Ansäuern des Liq. arsenicalis mit verd. HCl würde sowohl den

Liquor Arsenici Hydrochloricus B.P., als auch den Liq. Arsenicosi B.P.C. überflüssig machen. (Pharmac. Journ. **121**. 396—97. 27/10. 1928.) A. Müller.

Eugen Susser, *Quantitative Bestimmung von Campher in Campherspirituslösungen.* Das Prinzip der Methode beruht darauf, daß Campher mit Salol eine Molekularverb. (ölige, gelbe Fl., schwerer als W.) bildet. Vf. wendet einen Überschuß von Salol an; das nicht verbrauchte Salol läßt sich quantitativ abtrennen; die Differenz ergibt die mit Campher verbundene Salolmenge (a)·Berechnung: % Campher $= a \cdot 71{,}06$/g Campherspiritus. (Die Zahl $71{,}06 = 100 \cdot$Mol.-Gew. des Campher/Mol.-Gew. Salol). (Pharmaz. Zentralhalle **69**. 499—500. 1928. Moskau.) A. Müller.

E. Schulek und **A. Stasiak**, *Zur Bestimmung des Jodgehaltes der Schilddrüsenpräparate.* Nach Winterfeld u. Roederer (vgl. C. **1928**. I. 1309) soll sich nach ihrem Verf. kein Nitrit bilden. Vff. können das jedoch nicht bestätigen; sie zerstören vielmehr die organ. Substanz mit KOH, entfernen etwa gebildetes Nitrit mit Traubenzucker oder besser mit Cl-W. Das gebildete Jodid oxydieren sie mit Br-W., bzw. Bromid-Bromat (zweckmäßiger), nehmen den Überschuß an Br mit Phenollsg. fort u. titrieren nach Zusatz von KJ in 20%ig. H_3PO_4 das ausgeschiedene J mit $^1/_{100}$-n. $Na_2S_2O_3$. (Pharmaz. Zentralhalle **69**. 513—14. 1928. Budapest, Kgl. Ung. Staatl. Hygien. Inst.) A. Müller.

C. Stellbaum, *Die Prüfung von Bismutum subnitricum auf Calciumsalze.* Beanstandungen von Bism. subnitric.-Präparaten wegen zu hohen Ca-Geh. veranlaßten Vf. zur Nachprüfung der NH_4-Oxalatmethode des D. A.-B. 6. Es stellte sich heraus, daß das Ca aus dem Filtrierpapier stammte u. die Bism. subnitric.-Proben Ca-frei waren. (Pharmaz. Ztg. **73**. 1363. 31/10. 1928.) A. Müller.

Co. Française pour l'Exploitation des Procédés Thomson-Houston, Frankreich, *Graduieren von Quarzglasgegenständen, besonders Thermometern.* Die zu graduierenden Gegenstände werden in h. Öle getaucht, welche beim Erhitzen polymerisieren, einige Zeit darin gelassen, dann an den zum Aufbringen der Graduierung bestimmten Stellen leicht gerizt u. mit h. verd. HF behandelt. Nach Entfernung der Ölschicht kann die Graduierung mittels Emulsionen farbiger Metalloxyde gefärbt werden. (**F. P. 33169** vom 1/3. 1927, ausg. 18/8. 1928. A. Prior. 2/3. 1926. Zus. zu **F. P. 610192**; **C. 1927. I. 1630.**) Kühling.

Siemens & Halske Akt.-Ges., Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Alfred Schack**, Düsseldorf, und **Mathias Wenzl**, Starkrade, *Durchflußpyrometer zur Messung wahrer Gastemperaturen*, 1. dad. gek., daß der Zwischenraum zwischen der Lötstelle des Thermoelements bzw. dem Ende des Thermometerschutzrohres u. dem Außenrohr mit Füllkörpern ausgefüllt ist, welche dem Gas eine große Heizfläche darbieten, hohe Wärmeübertragungszahlen besitzen u. den Gasstrom in mehrere Teilströme zerlegen. — 2. dad. gek., daß die Füllkörper aus Röhrchen oder anderen sich in Längsrichtung des Zwischenraumes erstreckenden stabähnlichen Körpern bestehen. — Die Meßfehler der bekannten schnellarbeitenden Thermoelemente u. die sie prakt.unbrauchbar machende Trägheit der bekannten genau messenden Instrumente werden vermieden. (**D. R. P. 467953** Kl. 42 i vom 9/7. 1926, ausg. 3/11. 1928.) Kühling.

Union Apparatebauges. m. b. H., Karlsruhe, *Einrichtung zur fortlaufenden Messung und Aufzeichnung der Gasdichte mittels eines registrierenden Mikromanometers*, dessen beweglicher Schenkel an den Boden eines offenen Meßrohres angeschlossen ist, aus dessen Öffnung die Gassäule ins Freie strömt, 1. dad. gek., daß das Meßrohr mit seiner Mündung nach unten gerichtet ist. — 2. Einrichtung nach Anspruch 1, dad. gek., daß 2 Meßrohre vorgesehen sind, von denen das eine, nach oben offene, an den einen Schenkel, das andere, nach unten offene, an den anderen Schenkel des Manometers angeschlossen ist. — Die Beschädigung der Meßvorr. durch zerstörend wirkende Gase wird vermieden. (**D. R. P. 467755** Kl. 42 l vom 11/11. 1923, ausg. 31/10. 1928.) Kühling.

Svenska Aktiebolaget Mono (Erfinder: **Olof Rodhe**), Stockholm, *Gasanalysierapparat* mit pendelnder Flüssigkeitssäure unter Benutzung der Absorptionsfl. als Sperr- u. Pumpfl., dad. gek., daß die Absorptionsfl. mittels einer Pumpe in ein geschlossenes, teilweise mit Hg gefülltes Gefäßsystem gedrückt wird, dabei das Hg in den Gefäßen hochtreibt u. nach Entfernung des Quecksilberverschlusses in den Meß- u. Absorptionsraum strömt, von wo aus sie in das Vorratsgefäß zurückläuft, zum Zweck, ein Abfangen des Gases ohne Berührung mit der Absorptionsfl. zu ermöglichen. —

Es ist stets wirksame Lsg. im Absorptionsraum vorhanden. (**D. R. P. 466 553** Kl. 421 Aom 29/8. 1925, ausg. 31/10. 1928.) Kühling.

Berichte des Verbandes der Laboratoriums-Vorstände an deutschen Hochschulen. H. 24. Berlin-Charlottenburg: Selbstverlag d. Verbandes (; Buchh. A. Seydel Nachf. in Komm.) 1928. (IV, 315 S.) gr. 8°. nn. M. 10.—.

Dennis Brook Briggs, Chemical analysis: qualitative and quantitative. London: Sidgwick & J. 1928. (144 S.) 8°. 6 s.

W. Mansfield Clark, Determination of hydrogen ions; 3rd. ed. Baltimore: Williams & Wilkins 1928. (717 S.) 8°. Lw. $ 6.50.

Ernst Ober, Qualitative Analyse unter Berücks. ihrer wichtigsten theoret. Grundlagen. 5. neubearb. Aufl. Leipzig: Joh. Ambr. Barth 1929 [Ausg. 1928]. (86 S.) kl. 8°. = Breitenstein Repetitorien. Nr. 36. nn. M. 3.70; Pp. nn. M. 4.50.

F. P. Treadwell and **William T. Hall,** Analytical chemistry. (Based on the text of F. P. T.; trans., enl., and rev. by **W. T. Hall.**) Vol. 2. Quantitative analysis. 7th. ed. London: (Wiley) Chapman & Hall 1928. (862 S.) 8°. 25 s. net.

John A. Wilkinson, Calculations in quantitative analysis. New York: Mc Graw-Hill 1928. (143 S.) 12°. Lw. $ 1.75.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Nachtweh, *Elektrofilter in der chemischen Industrie.* Beschreibung u. Schilderung der Anwendung bei der Herst. reiner H_2SO_4 u. bei der Zurückgewinnung wertvoller Metallstaubteilchen. (Chem. Fabrik **1928**. 582. 593. 645. 7/11.) Jung.

Paul H. Müller, Deutschland, *Lösen oder Verflüssigen von Stoffen.* Man bringt die zu lösenden Stoffe in einem Behälter unter u. läßt die Lösefl. hindurchfließen. Die Fl. wird dann durch einen geeigneten App. geschickt, woselbst sich die festen Stoffe abscheiden u. mit der zirkulierenden Fl. mischen u. mit dieser in das Lösegefäß zurückkehren. (**F. P. 642 417** vom 14/10. 1927, ausg. 28/8. 1928.) Kausch.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Lösungen.* Das zu lösende Prod. (*J, S, $KMnO_4$, H_2CrO_4, Harze, Wachse, Farbstoffe, Campher* usw.) löst man in mindestens einem mit W. mischbaren Fettsäureester eines mehrwertigen A., von dem mindestens eine OH-Gruppe verestert ist (*Glycerinformiat*). (**Schwz. P. 127 241** vom 19/4. 1927, ausg. 16/8. 1928.) Kausch.

Arthur W. Allen, Berkeley, Californ., *Klare Salzlösungen oder dgl.* Man setzt zu unreiner Soole eine hinreichende Menge kleiner Krystalle einer in W. l. Substanz, die unl. in der Fl. ist bei der Konzentrationstemp., u. filtriert das Gemenge, wobei die zugesetzten Krystalle als Filter dienen. (**A. P. 1 687 703** vom 24/11. 1925, ausg. 16/10. 1928.) Kausch.

André Chabannais, Frankreich, *Herstellung kolloider Lösungen oder Emulsionen,* dad. gek., daß man Lsgg. oder Emulsionen von Derivv. der Metalle oder der Metalloide von organ. Stoffen (Salze von Säuren, Ester, Arsine oder andere organ. Stoffe) mit W. in Lsgg. oder Emulsionen überführt, wobei diese Salze oder organ. Stoffe sich, gegebenenfalls mehr oder weniger schnell, mit ihren Bestandteilen untereinander verändern. — Man emulgiert z. B. eine neutral reagierende Mischung, bestehend aus 20% Harzseife, 15% Petroleum, 30% W., 5% A. u. 30% einer 50%ig. Kupferresinatlsg. in Petroleum, in 10 Teilen W. Die Emulsion wird alk., das Kupferresinat zerfällt in seine Bestandteile (Harzsäure einerseits, Kupferhydrat andererseits), u. die Zersetzungsprodd. bleiben in der Emulsion suspendiert. Die Verfahrensprodd. werden in der *Landwirtschaft* verwandt als *insekticide Mittel,* gegen *kryptogame Krankheiten* zum *Schutze von Hölzern* u. *Textilien.* Man kann die Erzeugnisse auch den Mischungen tox. Überzüge einverleiben. (**F. P. 643 037** vom 27/10. 1927, ausg. 8/9. 1928.) Enger.

Kichisaburo Yamashita, Kitatoshimagori, Japan, *Abscheidung kolloidaler Stoffe aus Flüssigkeiten.* Das Verf. des E. P. 231430; C. **1925**. II. 589 wird ganz allgemein auf die Trennung von kolloiden Stoffen von Fll. ausgedehnt. (**Can. P. 266 689** vom 19/12. 1924, ausg. 14/12. 1926.) Radde.

Filtration Engineers Inc., V. St. A., *Trennen fester suspendierter Stoffe von Flüssigkeiten.* Beschrieben wird ein *Trommelfilter,* das durch ein oder mehrere nebeneinander angeordnete endlose Bänder aus Metall, Leinen, Hanf, Jute u. a., die jedoch nicht als Filter, sondern nur zur Verstärkung des abgeschiedenen feuchten Filter-

kuchens u. zu dessen Weitertransport dienen, mit einer Trockentrommel in Verb. steht. Eine geeignete, an Hand von Zeichnungen erläuterte, z. B. rechenförmige Vorr., die mit ihren Zinken in die Zwischenräume zwischen den einzelnen Bändern hineinpaßt, bewirkt an Stelle der sonst üblichen, das Filtertuch beschädigenden Schaber das Abstreifen des trockenen Filterkuchens. Der App. ermöglicht kontinuierliches Arbeiten. (F. P. 638 478 vom 11/6. 1927, ausg. 25/5. 1928. A. Priorr. 12/6. u. 27/7. 1926.) Radde.

Associated Lead Manufacturers, Ltd., England, *Apparate zum Abscheiden von Staub aus Gasen oder Dämpfen.* Der App. besteht aus der Kombination einer Anzahl rohrförmiger u. senkrecht angeordneter Filtersäcke, die sich nach oben kon. verjüngen. (F. P. 644 083 vom 18/11. 1927, ausg. 2/10. 1928.) Kausch.

Carbide and Carbon Chemicals Corp., V. St. A., *Wiedergewinnung von wertvollen Stoffen* wie Ä. aus Luft. Man läßt den Ä. durch eine feste M. absorbieren, treibt ihn aus u. kondensiert die erhaltenen Dämpfe. Dabei treibt man die schwer kondensierbaren Gase (wie Luft) vor dem Erhitzen des Absorptionsmittels aus u. führt diese Gase nicht durch den Kondensationsapp. (F. P. 643 322 vom 3/11. 1927, ausg. 14/9. 1928.) Kausch.

L'Air Liquide (Soc. An. pour l'Étude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude), Paris, *Poröse Masse zum Füllen von Aufbewahrungsbehältern von unter Druck stehenden Gasen*, insbesondere von gel. C_2H_2, bestehend aus Holzkohlestücken. (F. P. 644 235 vom 26/4. 1927, ausg. 4/10. 1928.) Kausch.

Deutsche Glühfadenfabrik Rich. Kurtz & Dr. Ing. Paul Schwarzkopf G. m. b. H., Berlin-Halensee, *Trocknen von Gasen.* Das zu trocknende Gas wird einer porösen Wand entlang geleitet, die mit ihrer, der Gasströmung abgewandten Seite mit konz. H_2SO_4 in Berührung steht. (Schwz. P. 127 515 vom 16/4. 1927, ausg. 1/9. 1928. D. Prior. 20/4. 1926.) Kausch.

Chemische Fabrik Groß-Weißandt G. m. b. H. und **Paul Seidler**, Weißand, *Herstellung großer Krystalle* nach den Patenten 463184 u. 467 184, dad. gek., daß man den zu krystallisierenden Lsgg. getrocknete bzw. wasserfreie Extrakte aus Holz, holzartigen Stoffen, Pflanzen oder Pflanzenteilen zusetzt. (D. R. P. 467 788 Kl. 12 k vom 15/11. 1927, ausg. 31/10. 1928. Zus. zu D. R. P. 463 184; C. 1928. II. 1138.) Kühling.

Coal Oil Extraction, Ltd., London, übert. von: **W. Runge**, New Jersey, *Verdampfer.* In dem Fl.-Verdampfer, in dem die Heizflächen durch die Fl. hindurchbewegt werden, bestehen die Heizflächen aus einer Anzahl einzelner Heizelemente, die mit einer gemeinsamen Heizquelle in Verb. stehen. (E. P. 296 430 vom 3/8. 1928, Auszug veröff. 24/10. 1928. Prior. 2/9. 1927.) Kausch.

British Thomson-Houston Co., Ltd., London, übert. von: **H. L. Watson**, Lynn, V. St. A., *Wärmeisolatoren.* Geglühter Quarzsand wird mit einem organ. Stoff, z. B. gel. Schellack, gemischt, die Mischung geformt u. langsam auf etwa 1750° erhitzt, wobei nacheinander das Lösungsm. verdampft u. der organ. Stoff in Gas verwandelt wird, welches sich in voneinander getrennten, sehr kleinen Bläschen in der M. verteilt. Die Erzeugnisse sind flüssigkeitsdicht. (E. P. 295 628 vom 25/7. 1928, Auszug veröff. 10/10. 1928. Prior. 15/8. 1927.) Kühling.

Studien-Gesellschaft für Gas Industrie m. b. H., Deutschland, *Absorption und Entwässerung von Gas, insbesondere für die Kälteindustrie.* Das dabei zu verwendende SiO_2-Gel wird zuvor bis auf den Kp. des zu absorbierenden Gases oder eine diesem naheliegende Temp. durch Vergasung verflüssigter Gase abgekühlt. (F. P. 644 367 vom 22/11. 1927, ausg. 6/10. 1928. D. Priorr. 24/11., 1/12. u. 27/12. 1926.) Kausch.

Mannesmann Kälte-Industrie Akt.-Ges., Berlin, *Kältemaschine, die nach dem Absorptionsprinzip arbeitet.* (D. R. P. 467 792 Kl. 17a vom 20/10. 1925, ausg. 31/10. 1928.) Kausch.

James Robert Paul, Charlotte, North Carolina, *Antigefriermittel*, bestehend aus $^1/_2$ Pfund $Na_2S_2O_3$, $^1/_2$ Pfund $CaCl_2$ u. 1 Teelöffel voll Weinsäure. (A. P. 1 689 153 vom 17/2. 1927, ausg. 23/10. 1928.) Kausch.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Kühl- und Sperrflüssigkeit von niedrigem Gefrierpunkt*, bestehend aus einem Gemisch, das mindestens einen Monalkyläther eines zweiwertigen A. (Polyglykol-, Glykolmonoalkylester) enthält. (Schwz. P. 127 369 vom 2/3. 1927, ausg. 1/9. 1928. D. Prior. 5/3. 1926.) Kausch.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Fortlaufende Durchführung exothermer Reaktionen.* Um die dabei auftretende überschüssige Wärme abzuführen,

nicht man dem Rk.-Prod. einen indifferenten, festen Körper bei. (**Schwz. P. 127 245** vom 29/4. 1927, ausg. 16/8. 1928. D. Prior. 10/7. 1926.) Kausch.

Metallbank und Metallurgische Gesellschaft Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Behandeln von Gasen oder Gasgemischen mit Kontaktsubstanzen.* Das Gas wird mit dem Kontaktstoff durch direkte elektr. Entladungen in Berührung gebracht. (**F. P. 644 181** vom 21/11. 1927, ausg. 3/10. 1928. D. Prior. 24/11. 1926.) Kausch.

H. T. Bucherer, München, *Durchführung chemischer Reaktionen* zwischen Gasen u. Fl. (z. B. *Behandlung organ. Stoffe mit Cl_2, fl. S mit Luft, fl. Basen mit gasförmigen Säuren*). Man zerstäubt die Fl. mit einem Zerstäuber, in dem das Gas rasch über das Mundstück des Flüssigkeitszuführungsrohres strömt. (**E. P. 296 376** vom 30/8. 1928, Auszug veröff. 24/10. 1928. Prior. 30/8. 1927.) Kausch.

Arthur Fürth, Die Werkstoffe für den Bau chemischer Apparate. Leipzig: O. Spamer 1928. (VIII, 220 S.) gr. 8°. = Chemische Technologie in Einzeldarst. Allgem. chem. Technologie. M. 18.—; Lw. M. 20.—.

Pierce Mason Travis, Mechanochemistry and the colloid mill, including the practical applications of fine dispersion. New York: Chemical Catalog Co. 1928. (191 S.) 8°. Lw. $ 4.—.

Enzyklopädie der technischen Chemie. Hrsg. von **Fritz Ullmann**, 2. Aufl. Lfg. 9. Bd. 2. (S. 481—640) Berlin, Wien: Urban & Schwarzenberg 1928. 4°. M. 8.—.

II. Gewerbehygiene; Rettungswesen.

N. Vigdortschik, *Nochmals zur Frage der Streckerschwäche der Hand bei Saturnismus. (Erwiderung an Koiransky und Teleky.)* (Vgl. auch Koiransky, C. **1928**. I. 2282.) Polemik gegen die Zweifel an der Genauigkeit der Apparate des Vf. Der Ergograph von Teleky (C. **1928**. I. 2526) besitzt nach Ansicht des Vf. keine Vorzüge gegenüber seinem eigenen Apparat. (Zentralblatt Gewerbehygiene Unfallverhüt. **15**. 274—79. Sept. 1928. Leningrad, Inst. z. Studium d. Berufskrankheiten.) F. Müller.

J. J. Bloomfield und **William Blum**, *Gesundheitsschäden bei Chromplattierung.* Bei Arbeitern, die mit dem elektrolyt. Belegen mit Chrom beschäftigt sind, fanden sich in 50% der Fälle Entzündungen der Nasenschleimhaut, in einigen Fällen Nasenwandperforation. Krankheiten von Lungen u. Darm wurden nicht gefunden. Ausreichende Ventilation verhindert diese Schädigungen. Angaben über Ventilation u. Luftunters. in solchen Arbeitsräumen. (Publ. Health Reports **43**. 2330—47. 7/9. 1928. United States Public Health Service.) Meier.

D. D. Mc Leen, *Unfallverhütung in der Lederindustrie.* Vf. behandelt die Gefahren, die dem in der Lederindustrie Beschäftigten durch Milzbrand, Chemikalien u. Maschinen drohen u. gibt Vorschriften zu ihrer Abwehr. (Hide and Leather **76**. Nr. 16. 32—34. 20/10. 1928.) Stather.

J. Brandl, *CO_2-Schaum im Feuerlöschwesen.* Vf. gibt eine kurze Übersicht über Apparaturen u. Anwendbarkeit von Schaumlöschverff. (Kolloid-Ztschr. **46**. 145—48. Okt. 1928. München.) Cohn.

Alfred Lowitsch, Deutschland, *An Sauerstoff angereicherte Luft.* Die anzureichernde Luft wird innerhalb eines zylindr. Behälters der Einw. einer Anzahl an den Wänden des Behälters befestigter Elektromagnete ausgesetzt. An den Behälterwänden sammelt sich Luft, welche mehr O_2 als Luft gewöhnlicher Zus. enthält, in den mittleren Teilen stickstoffreichere Luft. Die Trennung erfolgt durch Abführen außerhalb bzw. innerhalb eines Einsatzrohres. (**F. P. 643 823** vom 14/11. 1927, ausg. 24/9. 1928.) Kühling.

Adolf Kahl, Zürich, *Reinigung von Luft in beheizten Räumen.* Man bringt in dem durch die Beheizung entstehenden Luftstrom mindestens einen zum Absaugen von Staub geeigneten Körper an. (**Schwz. P. 126 541** vom 25/5. 1927, ausg. 16/6. 1928.) Kausch.

Excelsior Feuerlöschgeräte Akt.-Ges. und **Hans Burmeister**, Berlin, *Verfahren und Apparat zur Erzeugung eines Feuerlöschmittels* mittels W., wenigstens zweier Stoffe, die bei Einw. aufeinander ein Gas ergeben, u. eines Schaumbildners, dad. gek., daß man die aus wenigstens einer Vorratskammer entnommenen Chemikalien, die in dem zur Erreichung eines neutralen Schaumes notwendigen gegenseitigen Verhältnis Anwendung finden, kontinuierlich einem nicht durch den Vorratsbehälter geleiteten

Wasserstrahl zusetzt, welcher sie an sich reißt u. auf den Brandherd leitet. (Schwz. P. **126 506** vom 7/4. 1926, ausg. 16/6. 1928. D. Prior. 8/5. 1925.) M. F. MÜLLER.

[russ.] **J. Awinowitzki**, Die Gasmasken, ihre Einrichtung und Anwendung. Moskau, Ossoaviachim" 1928. (61 S.) Rbl. 0.18.

A. D. Stewart and T. Crawford Boyd, Public health laboratory practice. London, Oxford Univ. Pr. 1928. (316 S.) 8°. 12 s. 6 d. net.

III. Elektrotechnik.

T. S. Fuller, *Die weniger häufigen Elemente in der elektrischen Industrie.* Die augenblickliche Verwendung der einzelnen Elemente des period. Systems in der elektr. Industrie wird kurz besprochen. Viele weniger bekannte Elemente finden in kleinen Mengen wichtige Anwendungen. (Mining and Metallurgy **9**. 451—53. Okt. 1928. Schenectady [N. Y.], General Electric Co.) WILKE.

J. Svéda, *Über Wolfram und dessen Anwendung in der Glühlampenindustrie.* In seiner Abhandlung gibt Vf. zuerst einen geschichtlichen Überblick über die Entstehung der elektr. Glühlampen u. bespricht dann ausführlich die Fortschritte der techn. Entw. der Wolfram-Glühlampenindustrie von den Anfängen bis zur Ggw. (Časopis Československého Lékárnictva **8**. 275—81. 15/10. 1928.) GÜNTHER.

Gramophone Co., Ltd., Hayes, und **S. Whyte**, Redhill, England, *Elektrolytisches Verfahren.* Zwecks Herst. von Sprechmaschinenwalzen werden Metall-, wie Kupfermatrizen, z. B. durch Eintauchen in eine $AgNO_3$ u. NaCN enthaltende Lsg. mit einer Haut von Ag oder dergl. bedeckt, der Überzug fast vollständig abgerieben u. die Matrize dann elektrolyt. mit einer leicht ablösbaren Schicht eines anderen Metalles belegt. Statt der Metall- können auch Wachsmatrizen verwendet werden. Diese werden zunächst mit Kupfer- oder Kupfergraphitpulver eingestäubt u. dann wie vorher weiter behandelt. (**E. PP. 295 767** vom 24/5. 1927, ausg. 13/9. 1928 u. **296 459** vom 2/5. 1927, ausg. 27/9. 1928.) KÜHLING.

Jules Eloi Desjardins, Frankreich, *Elektroden für elektrolytische Gleichrichter.* Die Elektroden bestehen aus 90—96% Si u. 10—4% Fe. Es können auch noch 0,5—2,5% Sn beilegiert werden. Die Elektroden sind durch gute Wrkg. u. Haltbarkeit ausgezeichnet. (**F. P. 642 915** vom 22/10. 1927, ausg. 6/9. 1928.) KÜHLING.

A. Helbronner und **E. Dutt**, Paris, *Galvanische Batterien.* Als Depolarisatoren bei nassen u. Trockenelementen werden unl. Salze der $Fe(CN)_6H_3$, z. B. das Zink-, Kupfer- oder Silbersalz dieser Säure verwendet. Die Salze werden für sich oder mit Kohle, Koks oder Graphit gemischt benutzt. Die Elektroden bestehen aus Cu, Kohle o. dgl. einerseits, Zn andererseits. Als Elektrolyt dienen $ZnCl_2$, NaOH, $CaCl_2$, oder Zinkalkalicyanide. (**E. P. 295 589** vom 13/8. 1928, Auszug veröff. 10/10. 1928. Prior. 11/8. 1927.) KÜHLING.

F. Stame, Rom, *Sammler.* Die negativen Elektroden von Sammlern, auf denen während des Ladens Zn, Ni, Ag o. dgl. niedergeschlagen wird, werden mit Gewebe oder anderem porigen Stoff überzogen, um Kurzschluß zu verhüten. (**E. P. 295 584** vom 13/8. 1928, Auszug veröff. 10/10. 1928. Prior. 13/8. 1927.) KÜHLING.

Willard Storage Battery Co., übert. von: **Willard L. Reinhardt**, Cleveland, V. St. A., *Sammlerplatten.* Negative Sammlerplatten werden nach der Formierung u. gegebenenfalls nach Eintauchen in die Lsg. eines Schutzstoffes, wie Leim, Cellulosester o. dgl. in einem flüchtigen Lösungsm. im umlaufenden Strome eines hocherhitzten inerten Gases oder Dampfes, vorzugsweise stark überhitzten Wasserdampfes getrocknet u. nach dieser Behandlung noch einige Zeit der Einw. eines Vakuums ausgesetzt. Der Schutzüberzug kann auch nach dem Trocknen aufgebracht werden. (**A. P. 1 688 399** vom 11/10. 1922, ausg. 23/10. 1928.) KÜHLING.

Western Electric Co., übert. von: **International Western Electric Co.**, New York übert. von: **James E. Harris**, Newark, V. St. A., *Elektronenröhren.* Die Glühkathoden der Röhren bestehen aus Cer, Lanthan u. gegebenenfalls Praseodym. (**Can. P. 266 972** vom 11/1. 1923, ausg. 21/12. 1926.) KÜHLING.

Canadian Westinghouse Co., Ltd., Hamilton, Kanada, übert. von: **John Wesley Marden**, East Orange, V. St. A., *Elektronen aussendende Fäden, Bänder u. dgl.* Die Metallfäden werden mit der Mischung des Halogenids eines Metalles von guter Elektronenaussendefähigkeit, wie $ThCl_4$ u. Aluminiumpulver überzogen. Beim Erhitzen

reagiert die Mischung unter Bldg. von metall. Th. (**Can. P. 267 484** vom 13/3. 1924, ausg. 11/1. 1927.) Kühling.

Rainbow Light Inc., übert. von: **Raymont Robert Machlett**, New York, *Leuchtröhren.* In die kegelförmig erweiterten Enden der mit seltenen Gasen, vorzugsweise Ne zu füllenden Leuchtröhren wird ein Alkalimetall, vorzugsweise Cs hineindest. Die Maßnahme bewirkt, daß die Röhren mit verhältnismäßig kleinen Elektroden betrieben werden können, daß die Röhren sich während des Gebrauches nicht erhitzen u. unter vergleichbaren Verhältnissen heller leuchten als die bekannten Leuchtröhren. (**A. P. 1 689 146** vom 20/10. 1926, ausg. 23/10. 1928.) Kühling.

IV. Wasser; Abwasser.

Rudolph E. Thompson, *Wasserhärte, ihre Wirkung und ihre Entfernung.* Nach Darlegung der durch hartes W. verursachten Schwierigkeiten (Kesselstein, Mehrverbrauch an Seife usw.), wird die in Amerika am meisten gebräuchliche Enthärtung durch Kalksoda oder mit Basenaustauschern beschrieben; empfohlen wird für WW. mit höherer Carbonathärte eine Kombination beider Methoden, da die Carbonathärte billiger mit Kalk als mit Permutit, die Nichtcarbonathärte dagegen billiger mit Permutit als mit Soda ausgeschieden wird. (Journ. Amer. Water Works Assoc. **20**. 479—86. Okt. 1928. Toronto, Ontario, Canada. Wasserwerk.) Splittgerber.

I. Mutti und **M. Basini**, *Über das Verhalten des Permutits im Enthärtungsprozeß von Wasser zur technischen Verwendung.* Vff. untersuchen den Basenaustausch zwischen Na-Permutit u. Ca- u. Mg-Salzen, um den Enthärtungsvorgang der Permutitfiltration aufzuklären. Wirken Ca- u. Mg-Salzlsgg. für sich auf Na-Permutit ein, dann werden Ca-Salze in höherem Maße ausgetauscht als Mg-Salze, entsprechend der Regel, daß Kationen von höherem At.-Gew. leichter ausgetauscht werden. Ca-Permutit entfernt $Mg^{\cdot\cdot}$ vollständig aus der Lsg., Na-Permutit nur unvollständig. Aus gemischten Lsgg. von Ca- u. Mg-Salzen wird von Na-Permutit mehr $Mg^{\cdot\cdot}$ als $Ca^{\cdot\cdot}$ ausgetauscht; Vff. vermuten, daß der primär entstehende Ca-Permutit in Austausch mit Mg-Salz tritt, wodurch der in Wahrheit größere Austausch des $Ca^{\cdot\cdot}$ gegen $Na^{\cdot}$ verschleiert wird. (Annali Chim. appl. **18**. 387—95. Sept. 1928. Bologna u. Mailand, T. H.) R. K. Mü.

L. L. Hedgepeth, **N. C. Olsen** und **William C. Olsen**, *Chlorierte Sulfate, ein neues Flockungsmittel.* Durch Zugabe von 1 Teil freien Chlors auf 7,8 Teile $FeSO_4$ u. Erzeugung eines p_H von 5,5—6,5 (gegebenenfalls durch weitere Zugabe von Kalk) lassen sich färbende oder sonst die Verwendung als Trinkwasser störende Bestandteile aus Oberflächenwässern sofort u. billig ausflocken. (Journ. Amer. Water Works Assoc. **20**. 467—72. Okt. 1928. Elizabeth City, N. C., Wasserwerk, bzw. Raleigh, N. C.) Spl.

Cyrus B. Wood, *Bernsteinsäurechlorimid zur Behandlung kleiner Mengen von Trinkwasser.* Ein haltbares Reagens zur Entkeimung kleiner Mengen von W. wurde im *Bernsteinsäurechlorimid* gefunden, wobei folgende Umsetzung eintritt:

$$(CH_2 \cdot CO)_2 : NCl + 2\,H_2O = (CH_2 \cdot CO)_2 \cdot OH \cdot NH_2 + HOCl.$$

(Journ. Amer. Water Works Assoc. **20**. 535—49. Okt. 1928. Washington, D. C. Sanitätsoffizierkorps der Armee.) Splittgerber.

Dana E. Kepner, *Chlorphenolgeschmack durch Verwendung von kreosotkonservierten Holzdaubenrohren.* Mit Kreosot konservierte Holzrohre dürfen nicht zur Fortleitung von gechlortem W. benutzt werden, da dann ein unangenehmer Chlorphenolgeschmack (vgl. Donaldson u. Furman, C. **1928**. I. 1217, u. Sperr, Fulweiler, Daniels u. Malleis, C. **1928**. II. 95) bemerkbar wird. (Journ. Amer. Water Works Assoc. **20**. 473—78. Okt. 1928. Denver, Colorado, Staatl. Gesundheitsamt.) Splittgerber.

Aktiebolaget Filtrum, Stockholm, *Apparatur zur Wasserreinigung*, insbesondere zum Entfernen von Ca-, Fe- u. Mn-Verbb., in period. Betriebe unter mechan. Kontrolle u. Regelung der Zuflußmengen des zu reinigenden W., wie auch der Regenerier- u. Waschfl. (**E. P. 293 033** vom 22/6. 1928, Auszug veröff. 22/8. 1928. Prior. 1/7. 1927.) M. F. Müller.

R. E. Hall, Pittsburg (V. St. A.), *Filter zur Wasserreinigung* für ölfreie Kesselspeisewasser etc. bestehend aus Silicaten oder anderen unl. Mineralien, die Fe, Mg oder Ca als bas. Anteile enthalten. Geeignetes Material ist z. B. gekörnte *Kupferschlacke*, *Mg-Silicate*, wie *Foresterit*, oder *Olivine*, *Pyroxene*, *Ilmenite* oder *Chromite*. Das Filtermaterial wird in gekörnter Form in dem Filterbehälter übereinandergeschichtet u. von dem zu filtrierenden W. in einfacher Richtung durchströmt. Es ist eine Ausführungs-

apparatur beschrieben, in der ein Auswaschen des Filtermaterials unter gleichzeitigem Durchrühren vorgesehen ist. (**E. P. 291 970** vom 28/6. 1927, ausg. 12/7. 1928.) M. F. Müller.

Wolcott C. Foster, Rutherford (New Jersey), und **Arthur S. Garrett**, Drexel Hill (Pennsylvanien), *Erhöhung der Wirksamkeit von Zeolithen bei der Wasserreinigung* durch Zusatz von Na_2CO_3 oder NaOH zu dem W. bevor es durch das Zeolithfilter passiert, u. zwar bis zur schwach alkal. Rk. (**A. P. 1 683 967** vom 17/1. 1924, ausg. 11/9. 1928.) M. F. Müller.

Frederick Robinson, Ontario (Canada), *Wasserenthärtungsmittel* bestehend aus 8 Teilen $K_2Cr_2O_7$, 7 Teilen NaOH u. 4 Teilen Na_2CO_3. (**Can. P. 266 868** vom 22/10. 1925, ausg. 21/12. 1926.) M. F. Müller.

Joseph W. Ellms, Water purification; new 2nd. ed. New York: Mc Graw-Hill 1928. (594 S.) 8°. Lw. $ 7.—.

V. Anorganische Industrie.

W. Iljinski und **W. Filippeo**, *Die Neutralisation der Salzsolen von Ssaki bei der Bromherstellung.* Durch Neutralisation der schwach alkal. Salzsolen läßt sich eine ganz bedeutende Ersparnis an Cl erreichen. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlennosti] **5**. 833—38. Aug. 1928.) Röll.

N. Awerkiew, *Über die Gewinnung von Jod der „roten Phyllophora" des Schwarzen Meeres.* Nach Vf. verfügt Rußland über fast unerschöpfliche Mengen dieser Algen. Allein im Schwarzen Meer östlich von Odessa nehmen sie eine Fläche von 7200 Quadratkilometern ein. Vf. schätzt den Jodgeh. auf 0,5—1%. Die Mittelproben der Asche verbrannter Algen gaben 0,52—0,56% Jod. In den Jahren 1915—1918 sind auf einer Jodstation aus diesen Algen über 1000 kg metall. Jod gewonnen. Zur Gewinnung sind 2 Methoden in Aussicht genommen: die wss. u. die alkoh. in speziell vom Vf. konstruierten Apparaten. Die trockene Dest. gibt 65% Jod weniger als das Veraschen. Der Nachteil bei der Gewinnung von Jod aus der „roten Phyllophora" ist das Vork. der Alge in großen Tiefen (bis 60 m tief) u. der hohe W.-Geh. der Algen. Das Trocknen der Algen geht aber sehr schnell vor sich, da sie federn u. dadurch sich nicht zu kompakten Massen zusammenballen. (Pharmac. Journ. [russ.] **1928**. 176—79. April) Goink.

W. Maljarewski und **W. Papkow**, *Die Herstellung von synthetischer Salpetersäure aus Stickstoffoxyden unter Druck.* Die Ausbeute bei der Darst. von HNO_3 aus Stickstoffoxyden, Luftsauerstoff u. W. läßt sich bedeutend erhöhen, wenn die Rk. unter Druck ausgeführt wird. Die Kompression auf den günstigsten Druck von ca. 10 at erfolgt im Gegensatz zum Verf. von Fauser (C. **1928**. II. 1250.) erst hinter dem Kontaktapp. zur Oxydation des NH_3, da sonst das Gleichgewicht dieser Rk. nach der NH_3-Seite zurückgedrängt wird. Die Kompression muß zur Verhinderung einer Kondensation von geringen Mengen schon gebildeter HNO_3 bei Tempp. über dem Taupunkt der Säure, d. h. etwa 250—300°, erfolgen. Nach erfolgter Kühlung werden die nitrosen Gase im Gemisch mit Luft durch eine Reihe von Absorptionskolonnen geleitet, die zur Ableitung der Reaktionswärme gekühlt werden müssen. Das Endgas besteht aus 98% N u. kann, nachdem seine Druckenergie zur Erzeugung von Kühlwasser oder zum Antrieb von Motoren ausgenutzt ist, zur Herst. von NH_3, Kalkstickstoff u. dgl. benutzt werden. Die resultierende HNO_3 ist 65%ig bei 95% Ausbeute. Der notwendige Absorptionsraum beträgt ca. 2,5 cbm für 1 t NH_3 pro Tag gegen ca. 200—250 cbm bei Durchführung des Verf. unter Atmosphärendruck. Berechnung einer Anlage zur Verarbeitung von 1 t NH_3 täglich s. Original. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlennosti] **5**. 682—89. Juli 1928.) Röll.

Georges Claude, *Über die Gewinnung von Krypton und Xenon aus der Luft und aus den in Wasser gelösten Gasen.* Frühere Verss. der Anreicherung von Kr u. X im fl. Sauerstoff durch Fraktionierung haben fehlgeschlagen, trotz des großen Unterschieds in den Kpp. Auffallend war, daß die Anreicherung von X nicht besser, als die des Kr war. Dies kann nur dadurch erklärt werden, daß bei so großen Verdünnungen irgendwelche Nebenerscheinungen — etwa mechan. Mitnehmen von Kr u. X durch den verdampfenden Sauerstoff — eine entscheidende Rolle spielen. Bei sehr langsamer Verdampfung war die Anreicherung eher geringer, als bei starkem Sieden. Gemeinsam mit Le Rouge u. Gomonet konstruiert Vf. eine App., in der fl. Sauerstoff über einer Reihe von Flächen hinabrieselt, verdampft u. durch die Fl. auf den höheren Flächen ausgewaschen wird. Die geringe Menge Fl., die die unterste Fläche erreicht, enthält

bei dieser Anordnung 40—50% der eingeführten Kr- u. X-Menge, in einer Konz. von ca. 0,1%. Die Hauptmenge O_2 wird darin mit überschüssigem H_2 verbrannt; es ergibt sich ein Gas mit 2% (Kr + X). Es wird an Kieselgel bei Temp. des fl. Sauerstoffs adsorbiert (Kohle ist aus Sicherheitsgründen zu vermeiden), u. dann fraktioniert verdampft. Die ganze App. arbeitet im Anschluß an die gewöhnliche Claudesche Luftfraktionierungsanlage. Ein App. für 800 cbm Luft stündlich liefert 10—11 l Kr u. 0,8—1 l X täglich. Die Tatsache, daß die Ausbeute nur ca. 50% beträgt u. beim X nicht besser ist, als beim Kr zeigt, daß die App. noch verbesserungsbedürftig ist, u. das mechan. Mitreißen von Kr u. X durch O_2 nicht ganz vermieden worden ist. Das Problem der techn. Darst. des Kr u. X ist aber als gel. zu betrachten. Eine höhere Ausbeute kann man bei Verwendung von Gasen aus W. erhoffen, da Kr u. X relativ stark l. sind. **Lepape** untersuchte auf Veranlassung des Vfs. die Gase aus Süßwasser u. fand dreimal mehr Kr u. X, als in der Luft. Sehr große Mengen Kr u. X darf man hoffen, bei der Verdampfung von W. aus tiefen Meeresschichten in den projektierten Wärmekraftmaschinen nach Claude u. Boucherot zu gewinnen. (Compt. rend. Acad. Sciences **187**. 581—85. 8/10. 1928.) Rabinowitsch.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Wasserstoffsuperoxyd.* Durch kathod. Red. von O_2, wobei man Kathoden aus unedlen Metallen (Blech aus Kruppschem V 2A-Stahl) mit glatter Oberfläche verwendet u. die Leitfähigkeit zum Katholyten durch solche Säuren (HNO_3) u. Salze erzeugt, die bei der Elektrolyse das als Kathode verwendete Material nicht angreifen. (**Schwz. P. 127 517** vom 20/5. 1927, ausg. 1/9. 1928. D. Prior. 22/5. 1926.) Kausch.

Christian Henrik Nielsen, Soerabaja, Holl. Ostindien, *Gasdichte Zuführung für den Schwefel an einem Schwefelofen.* Die Einrichtung besteht aus einer mit Dampfmantel versehenen Leitung mit einer Vorr., durch die bewirkt wird, daß der geschmolzene Schwefel gleichzeitig als Fl.-Verschluß für das SO_2 dient. Das Zuleitungsrohr soll auf etwa 115—120° gehalten werden, bei welcher Temp. der Schwefel dünnflüssig bleibt. (**Holl. P. 18 436** vom 1/7. 1925, ausg. 15/8. 1928.) Radde.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Philipp Siedler**, Frankfurt a. M.-Griesheim und **Eugen Schulte**, Frankfurt a. M.), *Dissoziation von Schwefeldampf*, dad. gek., daß als Gefäßmaterial oder Heizkörper für die Wärmeübertragung auf den zu überhitzenden S-Dampf SiC_2 benutzt wird. (**D. R. P. 468 506** Kl. 12 i vom 13/10. 1927, ausg. 13/11. 1928.) Kausch.

Erich Rothammel, Pforzheim, Baden, *Benutzung einer Gloverapparatur zur ausschließlichen Erzeugung von Schwefelsäure* nach D. R. P. 453508, 1. dad. gek., daß einem Denitrierapp. Gloverabgase über einen Druckerzeuger u. ein Rohr mit Regulierventil zugeführt werden. — 2. dad. gek., daß einem Denitrierapp. ein NO-Erzeuger vorgeschaltet u. mit ihm zu einer Arbeitsgruppe vereinigt wird. — 3. dad. gek., daß mit Hilfe geeigneter Rohre eine Arbeitsgruppe in Verb. mit einer Kühlvorr., Behältern u. einer Pumpe o. dgl. gebracht wird u. dadurch einen besonderen, von der übrigen Zirkulation ganz getrennten Säurezirkulationsring bildet. — 4. dad. gek., daß der NO-Erzeuger mit hierzu erforderlichen Nebenapparaturen, wie Leitungen, Kühlern, Reservoiren u. Pumpe, ebenfalls einen ganz in sich geschlossenen Säurezirkulationsring bildet. (**D. R. P. 467 587** Kl. 12i vom 11/1. 1928, ausg. 29/10. 1928. **Zus. zu D. R. P. 453808; C. 1928. I. 738.**) Kausch.

Soc. d'Electrochimie, d'Électrométallurgie et des Aciéries Electriques d'Ugine, Frankreich, *Kontaktgefäß für Gas-, besonders Ammoniaksynthesen.* Das Gefäß enthält gleichzeitig einen Behälter, in welchen die zu synthetisierenden Gasgemische gereinigt, einen zweiten Behälter, in welchem sie katalysiert werden u. eine (oder mehrere) Heizvorr. Gegegebenenfalls können beide Behälter Katalysatoren enthalten. (**F. P. 643 923** vom 16/4. 1927, ausg. 25/9. 1928.) Kühling.

Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstofaktieselskab, Norwegen, *Konzentration verdünnter Salpetersäure.* Die verd. Säure wird zum Sieden erhitzt u. der erzeugte, konzentriertere Säuredampf wird in einen wenig sd. konz. HNO_3 enthaltenden App. eingeführt. (**F. P. 644 174** vom 21/11. 1927, ausg. 3/10. 1928. N. Prior. 6/12. 1926.) Kau.

Claude G. Mines, Berkeley, Californ., *Phosphorchlorid.* Phosphatgestein wird mit NaCl in Ggw. von SiO_2 auf 1100—1400° erhitzt:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 8\,SiO_2 + 10\,NaCl = 2\,PCl_5 + 3\,CaSiO_3\,5\,Na_2SiO_3.$$

(**A. P. 1 688 503** vom 25/7. 1925, ausg. 23/10. 1928.) Kausch.

Max Yablick, Newark, N. J., *Kieselsäuregel*. Man setzt zu einer Lsg. eines l. Silicats eine hinreichende Menge eines NH_4-Salzes ($[NH_4]_2CO_3$) u. läßt koll.

$$H_4SiO_4 = SiO_2 \cdot 2\,H_2O$$

absetzen in Ggw. der alkal. Reaktionslsg., wäscht u. trocknet das Gel. (**A. P. 1 687 919** vom 10/3. 1922, ausg. 16/10. 1928.) Kausch.

C. Epner, Heidelberg, *Wasserstoff*. H_2 oder solchen enthaltende Gase erzeugt man durch Behandeln KW-stoffe enthaltender Gase (Koksofengas) mit einem elektr. (Wechselstrom-) Feld von hoher Wechselzahl u. Spannung. (**E. P. 296 428** vom 8/6. 1928, Auszug veröff. 24/10. 1928. Prior. 2/9. 1927.) Kausch.

International Precipitation Co., Los Angeles, übert. von: **Norman M. Mc Grane**, Long Beach, Californ., *Kaliumchlorid*. Um KCl aus Stoffen, die KCl u. K_2SO_4 sowie NaCl u. Na_2SO_4 enthalten, zu gewinnen, laugt man die Stoffe mit einem wss. Lösungsm. (W.) bei einer Überdrucktemp. (100—110°) aus, bis die Konzz. des NaCl u. Na_2SO_4 ihr Maximum erreichen, worauf man die erhaltene Lsg. vom festen Material trennt u. die Lsg. unter die Auslaugetemp. abkühlt (30°), so daß sich KCl ausscheidet. (**A. P. 1 688 873** vom 4/5. 1927, ausg. 23/10. 1928.) Kausch.

N. V. „Matechu", **Maatschappij tot Exploitatie van Chemische Uitvindingen**, s'Gravenhage, *Herstellung von reinem Kochsalz*. Das rohe Salz wird in dünnen Schichten in einer Reihe von konzentr. ineinander liegenden, drehbaren Siebtrommeln mit konz. Salzlsgg. gewaschen, wobei das frische Salz in die innerste Trommel gebracht u. nach dem Gegenstromprinzip zunächst mit bereits mit l. Verunreinigungen beladener, zum Schluß mit reiner Kochsalzlsg. in Berührung gebracht wird. (**Holl. P. 17 433** vom 6/8. 1923, ausg. 15/5. 1928.) Radde.

Charles F. Booth und **Arthur B. Gerber**, Anniston, Alabama und **Paul Logue**, Logue, Miss., *Trinatriumphosphat-Natriumchlorid* ($5[Na_3PO_4 \cdot 12H_2O] \cdot NaCl$). Man bringt H_3PO_4, Na_2CO_3 u. NaOH sowie NaCl u. W. zusammen. (**A. P. 1 688 112** vom 19/7. 1924, ausg. 16/10. 1928.) Kausch.

Walther A. Kuhnert, Los Angeles, Kalifornien, *Gewinnung von Natriumbicarbonat aus Salzlaugen*. Die z. B. durch Verdunsten an Soda angereicherten Salzlaugen (Salzsolen in Kalifornien) werden in mit Verteilungsvorr. versehenen Türmen mit CO_2-haltigen Gasen behandelt, wobei zwecks Erzielung großer u. leicht zu reinigender Krystalle die CO_2-Zufuhr so geregelt wird, daß die Temp. nicht über 45° steigt. Ist die Sodakonz. der Sole bis auf 8—10% gesunken, so kann die Zuleitungsgeschwindigkeit der CO_2 erhöht werden, ohne daß die Temp. zu stark ansteigt. Dabei findet Umwandlung des bereits ausgefällten Sesquicarbonats in Bicarbonat u. Abscheidung von weiterem Bicarbonat statt. Die Aufarbeitung des Bicarbonates erfolgt in der üblichen Weise u. läßt sich bei der grobkrystallinen Beschaffenheit desselben mit Leichtigkeit durchführen. (Vgl. auch A. P. 1618834; C. **1927**. I. 2591.) (**A. P. 1 674 474** vom 29/3. 1927, ausg. 19/6. 1928.) Radde.

Appareils et Evaporateurs Kestner, Frankreich, *Calciumnitrat*. Man mischt dem in den Turm oben einzuführenden Kalkstein von HNO_3 nicht angreifbare Blöcke bei, die für das Strömen von Fl. u. Gase Kanäle bilden. (**F. P. 33 438** vom 6/5. 1927, ausg. 28/9. 1928. **Zus. zu F. P. 623 220; C. 1927. II. 1295.**) Kausch.

Claude G. Miner, Berkeley, Californien, *Wasserfreie Aluminiumhalogenide und Stickstoffnebenprodukte*. Man läßt einen Halogenwasserstoff über ein Gemisch von Al_2N_2 u. Kohle (Ruß) bei 900° strömen:

$$Al_2N_2 + 8HCl + 2C + 2H_2 = Al_2Cl_6 + 2\,(CH_3 \cdot NH_2HCl).$$

(**A. P. 1 688 504** vom 28/6. 1926, ausg. 23/10. 1928.) Kausch.

Jean Alexander Bouthron und **Ture Robert Haglund**, Schweden, *Calciumaluminat enthaltende Erzeugnisse*. Al_2O_3, CaO u. SiO_2 enthaltende Rohstoffe, wie Bauxit, Ton u. dgl. werden, zweckmäßig unter Zusatz von Eisen- o. dgl. -schnitzeln oder den entsprechenden Oxyden, wie oxyd. Eisenerz, u. gegebenenfalls CaO oder CaO enthaltenden Stoffen reduzierend geschmolzen, wobei der Geh. der Erzeugnisse an CaO weniger als 20% betragen soll. Das vorhandene SiO_2 wird in Si bzw. FeSi verwandelt u. abgetrennt. Der Schmelze wird dann die zur Absättigung des Al_2O_3 noch fehlende Menge CaO zugegeben. (**F. P. 643 024** vom 26/10. 1927, ausg. 8/9. 1928. Schwed. Prior. 29/10. 1926.) Kühling.

René Daloze, Belgien, *Bleicarbonat*. $PbSO_4$ oder unreines PbO werden mit Lsgg. gemischt, welche überschüssiges Erdalkaliacetat u. neutrales Bleiacetat enthalten. Vom Unl., $CaSO_4$ bzw. den im rohen PbO enthaltenen Verunreinigungen, wird abgefiltert, das im Filtrat vorhandene $Pb(C_2H_3O_2)_2$ mittels einer Base in $Pb(OH)(C_2H_3O_2)$

verwandelt, letzteres abgefiltert u. mittels CO_2 zu Bleiweiß umgesetzt. (**F. P. 33 119** vom 10/3. 1927, ausg. 16/8. 1928. **Zus. zu F. P. 632029; C. 1928. I. 3468.**) Kühling.

Société Gamichon, Canette & Cie., Paris, *Drehofen zur technischen Herstellung von Bleioxyden*, der auf seiner Innenwandung mit längsgerichteten Ansätzen zur Mitnahme des Röstgutes versehen ist, 1. dad. gek., daß die Ansätze die Form breiter Schaufeln besitzen, die das Röstgut bei der Drehung des Ofens in Teilmengen ständig vom tiefsten Teil des Ofens in die Nähe seines höchsten Teiles mitnehmen u. von hier aus in freiem Fall als Regen dem unteren Teil des Ofens wieder zuführen. — 2. dad. gek., daß die Schaufeln des Drehofens in der Richtung der Ofendrehung schräg gestellt sind. — 3. dad. gek., daß die Schaufeln an ihrem inneren, freien Rande in der Richtung der Ofendrehung aufgebogen sind. (**D. R. P. 468 298** Kl. 12n vom 3/7. 1926, ausg. 13/11. 1928.) Kausch.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Phosphorwolframmolybdänverbindung*. Man red. Phosphorwolframmolybdänsäure der Formel: $3H_2O \cdot P_2O_5 \cdot 24(WO_3 + MO_3)$ u. scheidet das Reduktionsprod. aus der Lsg. ab. Die erhaltenen Krystalle sind in W. l. u. luftbeständig. (**Schwz. P. 127 250** vom 21/4. 1927, ausg. 16/8. 1928. D. Prior. 14/7. 1926.) Kausch.

Siemens-Schuckertwerke Akt.-Ges., Berlin-Siemensstadt, *Herstellung künstlicher Edelsteine*. Die gepulverte Ausgangssubstanz wird durch einen Gasstrom dem Schmelzapp. zugeführt u. dort geschmolzen. Zu diesem Zwecke richtet man einen Gasstrom auf eine Schicht des Pulvers. (**F. P. 644 592** vom 25/10. 1927, ausg. 10/10. 1928.) Kausch.

Das Kali. Tl. 2. Stuttgart: F. Enke 1928. 8°. = Enkes Bibliothek f. Chemie u. Technik. Bd. 8. 2. Die Chemie u. Mineralogie d. Kalisalze. Verf. von **Ernst Fulda.** [Umschlagt. Fulda: Das Kali. II.] (X, 400 S.) M. 27.—; Lw. M. 29.50.

Genormte Chemikalien. ‹Was ist handelsüblich?› Hrsg. von d. Chemisch-Metallurgischen Zeitschrift: Die Metallbörse. Oldenburg i. O. 1928: Gerh. Stalling [Berlin: Dr. Joachim Stern Verlag]. (145 S.) kl. 8°. nn. M. 5.—.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

F. Chemnitius und **R. Barfuss-Knochendöppel**, *Über die Konstitution des Goldresinates*. Die Elementaranalyse läßt auf eine bestimmte organ. Au-Verb. schließen; auf Grund ihrer Beobachtungen erkennen Vff. dem *Goldresinat* die Natur eines kolloiden *Auroaurisulfids* zu, das durch eine unbekannte Komponente des S-Balsams geschützt ist. (Chem.-Ztg. **52**. 857—59. 3/11. 1928.) Jung.

E. Zschimmer, *Die Kühlung der Glaswaren in Theorie und Praxis*. Vf. weist darauf hin, daß gut gekühlte Glaswaren dennoch Spannungen enthalten können. Es erscheint bei gewöhnlichen Gläsern durchaus nicht als notwendig, diese restlos zu beseitigen, es genügt vielmehr, sie gleichmäßig zu verteilen. Damit werden die Gläser allerdings „gehärtet", aber diese schwache Härtung schadet nicht, da sie ohne Gefährdung der Sicherheit die Festigkeit fördert. Es ist also durchaus richtig, wenn in der Praxis die Gläser im Kühlofen bei empir. bestimmten, oberhalb 100° liegenden Tempp. aus dem Ofen genommen werden. Nur für abnorm geformte Gläser, wie opt. u. Gläsern mit wechselnden Wandstärken usw., muß absol. Spannungsfreiheit gefordert werden, da es als ausgeschlossen gelten muß, in diesen Spannungen gleichmäßig zu verteilen. Vf. faßt seine Anschauung in die Worte zusammen: Kühlen heißt gleichmäßig härten. (Sprechsaal **61**. 869—72. 1/11. 1928.) Salmang.

R. K. Mc Berty, *Vergleichende Versuche über Tonerde und Feldspat als Quellen des Aluminiums im Glase*. Tonerdehydrat ist besser brauchbar als Tonerde wegen der leichteren Löslichkeit. Wenn alles Natron aus Soda stammt, ist es leichter l. als Feldspat, dieser ist aber leichter l. wenn viel Sulfat eingeschmolzen wurde. Tonerdehydrat hat noch den Vorteil gleichmäßigerer Zus. u. größerer Reinheit. In einer Nachschrift tritt **V. V. Kelsey** für die Verwendung des Feldspats ein. (Glass Ind. **9**. 215—17. Okt. 1928. Pennsylvania Salt Mfg. Co.) Salmang.

Franz Dobrovsky, *Metallüberzüge auf Porzellan*. Das sorgfältig entfettete Porzellan wird mit einer Anstrichmasse aus 5 Teilen Leinöl, 5 Terpentinöl, 250 gebranntem Elfenbeinschwarz, 180 Harz u. 420 feinst geschlämmtem Galvanographit auf den Stellen bestrichen, die galvanisiert werden sollen. Dann wird auf 80—100° erwärmt, bis die M. eingebrannt ist, auf Hochglanz poliert, mit Petroleum gewaschen

u. in Sägespänen getrocknet. Dann wird mit Kalkmilch entfettet u. im Bade galvanisiert. Zweckmäßig geht erst eine Verkupferung voraus. (Keram. Rdsch. **36**. 792—93. 18/10. 1928. Zuckmantel-Teplitz.) Salmang.

C. Prüssing, *25 Jahre Erzzement.* Die hervorragenden Eigg. des Erzzements, die z. T. die des Portlandzements übertroffen, werden besonders für Bauten in schädlichen Wässern hervorgehoben. Literaturzusammenstellung. (Zement **17**. 1496 bis 1500. 11/10. 1928.) Salmang.

L. Jesser, *Die Grenzkonzentration der Sorelzementbildung.* Der Mechanismus der Abbindung wurde dadurch untersucht, daß die M. zusammen mit einer Salzlsg. von bekannter Konz. in einem geschlossenen Rohr sich selbst überlassen wurde. Während der Sorelzementbldg. herrscht das Bestreben, die Konz. der absorbierten Lsg. herabzusetzen, aber sie ist an eine bestimmte Minimalkonz. der $MgCl_2$-Lsg. gebunden, deren Größe wieder eine spezif. Eig. des verwendeten kaust. Magnesits ist. Diese Grenzkonz. lag bei Handelsware bei 19—14° Bé. (Tonind.-Ztg. **52**. 1676—77. 17/10. 1928. Wien.) Salmang.

Peter Budnikow und **W. Leschoeff**, *Der Einfluß von Zusätzen von verschiedenen Modifikationen des schwefelsauren Calciums auf die mechanischen Beschaffenheiten des Portlandzements.* Ein hochwertiger Portlandzement wurde mit verschiedenen Mengen wasserfreien u. krystallisierten Gipses versetzt u. lagern gelassen. Die Zugfestigkeit war am besten bei 4% Gips u. bei 2% Anhydrit, die Druckfestigkeit bei 2% Gips u. 3% Anhydrit. (Zement **17**. 1526—29. 18/10. 1928. Charkow, Rußland, Technolog. Inst.) Salmang.

G. E. F. Lundell und **J. I. Hoffman**, *Analyse von Bauxit und von feuerfesten Stoffen mit hohem Tonerdegehalt.* Es wird eine Schiedsmethode u. eine Schnellmethode entwickelt, die sich grundsätzlich wenig von den gebräuchlichen Analysen unterscheiden. Wegen der Einzelheiten wird auf das Original verwiesen. (Dpt. Commerce, Research Papers Bureau Standards **1928**. Nr. 5. 14 Seiten Sep.) Salmang.

Edward Danner, Newark, V. St. A., *Vorrichtung zur ununterbrochenen Herstellung von endlosen Glasbändern* mit schrägen Leitflächen, auf denen das geschmolzene Glas in dünner Schicht herabfließt, um von dem unteren Rande der Leitfläche in einer Schicht abgezogen zu werden, 1. dad. gek., daß zu beiden Seiten der herabfließenden Schicht am unteren Rande der Leitfläche über diesen Rand hinausragende fingerartige Führungen angeordnet sind, welche die Ränder des Glasbandes nach Verlassen der Leitfläche weiter halten. — 2. dad. gek., daß die fingerartigen Führungen quer zur Stromrichtung der Glasschicht verstellt werden können. — Die Führungen können im Winkel zur Ebene der Leitflächen eingestellt werden. (**D. R. P. 468 316** Kl. 32 a vom 4/6. 1920, ausg. 10/11. 1928.) Kühling.

Thomas Stanley Curtis, V. St. A., *Keramische Massen.* Tonarmen, sehr fein gepulverten, wasserhaltigen Mischungen, wird Wasserglas zugesetzt u. die in Bewegung gehaltenen MM. in Formen gegossen. Durch Evakuieren werden Luftblasen entfernt u. die M. schließlich einem gewissen Druck ausgesetzt. (**F. P. 642 828** vom 20/9. 1927, ausg. 5/9. 1928. A. Prior. 16/11. 1926.) Kühling.

International Precipitation Co., übert. von: **Walter A. Schmidt**, Los Angeles, V. St. A., *Zement.* Der beim Naßverf. der Herst. von Portlandzement entweichende Ofenstaub wird gesammelt, mit W. gemischt, die Mischung einige Zeit stehen gelassen u. dann Rohschlamm beigemischt, welcher im Zementofen entwässert u. gebrannt werden soll. (**A. P. 1 688 882** vom 21/9. 1927, ausg. 23/10. 1928.) Kühling.

Asbestos Shingle, Slate & Sheathing Co., Pennsylvanien, übert. von: **Richard V. Mattison**, Ambler, V. St. A., *Zementerzeugnisse.* Geholländerte Mischungen von Zement, Asbest u. W. werden auf ein endloses Band aufgetragen u. mit einer trockenen Mischung von Zement u. einem oder mehreren Füllstoffen bedeckt. Die Maßnahmen werden wiederholt, bis die entstandene Schicht die gewünschte Dicke erreicht hat. Dann wird sie von dem endlosen Band entfernt, unter hydraul. Pressen einem starken Druck ausgesetzt u. dem Abbinden überlassen. Die Erzeugnisse besitzen große Härte u. Zugfestigkeit. (**A. P. 1 687 681** vom 1/10. 1924, ausg. 16/10. 1928.) Kühling.

Ivar Setterberg, Schweden, *Porige Ziegel.* Hitzebeständige Stoffe, wie Ton, Kaolin, Quarz, MgO, Ferrochrom u. dgl. werden gepulvert, mit W. u. einem unter den vorliegenden Bedingungen Gas entwickelndem Stoff, wie Ca, Al, CaC_2 usw., gemischt, nach Beendigung der Gasentw. geformt u. gebrannt. (**F. P. 643 764** vom 10/11. 1927, ausg. 22/9. 1928. Schwed. Prior. 26/11. 1926.) Kühling.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

Heine, *Schlickdünger von den städtischen Rieselfeldern.* Verss. mit Schlick aus den Klärbecken u. Zuleitungsgräben. Beide sind von fast neutraler Rk., haben 40—50% W. u. 0,78 bzw. 0,67% N. HNO_3 ist nachweisbar, auch die Katalaseprobe ist positiv. Die Düngerwrkg. bei Kohl war befriedigend, Nachwirkungsverss. sind im Gange. (Landwirtschl. Jahrbch. **68**. Erg.-Bd. I. 355—56. 1928. Berlin-Dahlem.) Grimme.

Heine, *Baggerschlick als Bodenmeliorationsmittel.* Aus einem See in der Nähe Berlins gelangten 2 Schlickproben zur Unters., ein dunkler mit 0,72% N u. 3,5% $CaCO_3$ u. ein heller mit 0,304% N u. 74,5% $CaCO_3$ (auf Trockensubstanz berechnet). Beide bilden in Verb. mit anderen Düngemitteln achtbare Bodenverbesserungsmittel. (Landwirtschl. Jahrbch. **68**. Erg.-Bd. I. 356—57. 1928. Berlin-Dahlem.) Grimme.

Densch, Hunnius und **Steinfatt**, *Versuche mit Rhenaniaphosphat.* Verss. mit Rhenaniaphosphat im Vergleich zu Superphosphat u. Thomasmehl, wobei sich Rhenaniaphosphat als hochwertiges, den anderen P_2O_5-Düngern ebenbürtiges Düngemittel bewährte. Auf einzelnen Bodenarten ist es dem Thomasmehl etwas überlegen. Superphosphat stand in allen Fällen, wenn auch mit geringem Abstand, an der Spitze. (Landwirtschl. Jahrbch. **68**. Erg.-Bd. I. 20—21. 1928. Landsberg [Warthe].) Grimme.

Densch und **v. Strotha**, *Versuche über die Einwirkung von Superphosphat auf den Nachbau.* Phosphatdüngung wirkt bei Kartoffeln äußerst günstig auf den Nachbau, es wurden Mehrerträge von durchschnittlich 21 u. 41 dz je 1 ha erzielt, wobei der Stärkegeh. noch um 0,4 bzw. 0,8% gesteigert war. Die P_2O_5-Düngung erbrachte im Durchschnitt einen Mehrertrag von 15 dz. (Landwirtschl. Jahrbch. **68**. Erg.-Bd. I. 27. 1928. Landsberg] Warthe].) Grimme.

Gerlach und **Seidel**, *Über die ertragssteigernde Wirkung des Stickstoffs.* Die Verss. ergaben, daß die ertragssteigernde Wrkg. einer bestimmten N-Menge desselben Düngemittels bei geringer W.-Gabe absol. u. relativ kleiner ist als bei größerer W.-Gabe. Der Wirkungswert c des N ist demnach nicht konstant, sondern abhängig von der Menge der Niederschläge. Die ertragssteigernde Wrkg. einer N-Menge desselben Düngemittels ist für die verschiedenen Pflanzenarten nicht gleich. Der Wirkungswert c ist somit für jede Pflanze anders. Hierdurch wird die Annahme Mitscherlichs, daß der Wirkungswert c unabhängig von der Nebendüngung, der Höhe der Ndd., der Pflanzenart usw. sei, widerlegt. (Landwirtschl. Jahrbch. **68**. Erg.-Bd. I. 299. 1928. Berlin.) Grimme.

Densch, Hunnius und **Steinfatt**, *Versuch über die Wirkung von Ammoniaksuperphosphat gegenüber schwefelsaurem Ammoniak und Superphosphat.* Die Verss. ergaben, daß im Ammoniaksuperphosphat während der Lagerung eine Umsetzung von $(NH_4)_2SO_4$ u. Superphosphat zu Ammonphosphat u. $CaSO_4$ stattfindet, wodurch die für das erste Pflanzenwachstum ungünstige Bodenrk. verringert wird. Die Jugendentw. der Pflanzen wird günstig beeinflußt u. dadurch auch die spätere Entw. (Landwirtschl. Jahrbch. **68**. Erg.-Bd. I. 21—22. 1928. Landsberg [Warthe].) Grimme.

Densch und **v. Strotha**, *Einfluß verschieden hoher Gaben von schwefelsaurem Ammoniak auf Ertrag und Stärkegehalt verschiedener Kartoffelsorten.* Bei sämtlichen ausprobierten Kartoffelsorten betrug die Höchstgabe, bei welcher noch Ertragssteigerungen erzielt wurden, 4 Dz. $(NH_4)_2SO_4$ je 1 ha. Eine Gabe von 8 Dz. brachte bereits Ertragsverminderung. Der Stärkegeh. wurde bei einer Gabe von 4 Dz. noch gesteigert, wenn auch die höchsten Stärkegehh. meistens schon mit 2 Dz. erreicht wurden. Bei 8 Dz. trat Stärkedepression ein. Späte Gabe ist ohne Schädigung, kann sogar unter Umständen den Stärkegeh. günstig beeinflussen. (Landwirtschl. Jahrbch. **68**. Erg.-Bd. I. 24—25. 1928. Landsberg [Warthe].) Grimme.

Densch und **v. Strotha**, *Vermag eine alljährlich wiederholte Stickstoffdüngung auf das Saatgut selbst und damit auf die Erträge und den Stärkegehalt der nächstjährigen Ernte einzuwirken?* Solange sich die N-Gaben in n. Grenzen bewegen, kommt ein ungünstiger Einfluß alljährlich wiederholter N-Düngung auf die Qualität des Saatgutes nicht in Frage. Man kann sogar meistens mit einer günstigen Einw. rechnen. Die diesjährigen Verss. ergaben bei einer Steigerung von 1 dz $(NH_4)_2SO_4$ je 1 ha auf 4 dz, bzw. 5 dz $NaNO_3$ Mehrerträge von 30 bzw. 19 dz Kartoffeln. (Landwirtschl. Jahrbch. **68**. Erg.-Bd. I. 25—26. 1928. Landsberg [Warthe].) Grimme.

Densch und **v Strotha**, *Versuch über die Wirkung von schwefelsaurem Ammoniak im Vergleich mit Natronsalpeter, über die Nachwirkung von Samenlupinen als Vorfrucht gegenüber Hafer und über die Wirkung einer Superphosphatdüngung bei Zuckerrüben.*

Als Versuchsboden diente humoser Sand mit ausreichendem CaO-Geh., der seit 1921 zur Hälfte keine P_2O_5 erhalten hatte. Es sollte geprüft werden, ob bzw. wann die erste P_2O_5-Rk. eintritt, u. ob durch Anwendung von $(NH_4)_2SO_4$ bzw. Leguminosenanbau eine stärkere Ausnutzung der Boden-P_2O_5 erzielt werden kann. Die Lupine erwies sich gegenüber Hafer als Vorfrucht sehr stark überlegen. Ein P_2O_5-Bedarf war nicht festzustellen. $NaNO_3$ übertraf in der Wrkg. das $(NH_4)_2SO_4$, obwohl im ersten Entw.-Stadium letzteres sehr gut abschneidet. (Landwirtschl. Jahrbch. 68. Erg.-Bd. I. 28—29. 1928. Landsberg [Warthe].) Grimme.

Freckmann, Brouwer, Staerk und **Siegert**, *Versuche über den Einfluß verschieden starker Niederschlagsmengen bei gleichzeitigen, verschieden hohen Stickstoffgaben auf den Ertrag und das Verhalten von Mähe- und Weideflächen.* Die N-Düngung hat sich in allen Fällen rentiert, durch künstliche Beregnung sind bedeutende Mehrerträge auch in niederschlagsreichen Jahren zu erzielen. (Landwirtschl. Jahrbch. 68. Erg.-Bd. I. 39—44. 1928. Landsberg [Warthe].) Grimme.

Freckmann, Brouwer, Staerk und **Siegert**, *Versuche über die Wirkung einer verschieden hohen mineralischen Stickstoffdüngung und deren Ausnutzung durch Zugabe von Kompost bzw. Stalldünger auf Ertrag und Verhalten eines Kleegrasbestandes.* Die Erntefeststellung ergab einen Mehrertrag von 5,14 dz je ha durch Kaliphosphatdüngung im Vergleich zu ungedüngt. Zwischen der Wrkg. von 20 u. 40 kg N zeigte sich ein auffallend geringer Unterschied, während mit 80 kg N weit über das Doppelte mehr erzeugt wurde. Diese Unterschiede erklären sich vor allem aus dem Verhältnis zwischen Klee u. Gras. Bei mittleren N-Gaben ist der Kleewuchs bedeutend herabgedrückt u. der Graswuchs noch nicht genügend gesteigert. Auf den früher mit Stallmist gedüngten Parzellen war die N-Wrkg. ca. doppelt so hoch. (Landwirtschl. Jahrbch. 68. Erg.-Bd. I. 47—48. 1928. Landsberg [Warthe].) Grimme.

Densch und **v. Strotha**, *Einfluß verschiedener Kalisalze auf 9 Kartoffelsorten.* Vergleichende Düngungsverss. mit Kainit, 40%ig. Kalisalz, K_2SO_4 u. schwefelsaurer Kalimagnesia. Im Stärkegehalte war im Durchschnitt aller geprüften Kartoffelsorten durch K_2O-Düngung eine geringe Depression von 15,1 auf 14,6% zu beobachten. Eine ungünstige Beeinflussung des Saatgutes findet nicht statt. (Landwirtschl. Jahrbch. 68. Erg.-Bd. I. 22—24. 1928. Landsberg [Warthe].) Grimme.

Densch und **v. Strotha**, *Einfluß der zu verschiedenen Zeiten verabfolgten Kaligaben auf Ertrag und Stärkegehalt der Kartoffeln.* Die Verss. zeigten, daß eine K_2O-Gabe den Stärkegeh. u. den Ertrag um so mehr herabdrückt, je später sie gegeben wird. Vff. empfehlen, die Kalidüngung bei Kartoffeln auf besseren u. Mittelboden schon im Herbste zu geben, besser noch zur Vorfrucht, bei leichten Böden spätestens im Laufe des Winters, am besten noch vor Weihnachten. (Landwirtschl. Jahrbch. 68. Erg.-Bd. I. 24. 1928. Landsberg [Warthe].) Grimme.

Densch und **v. Strotha**, *Versuche über die Beeinflussung des Nachbaues durch die vorjährigen Kalidüngungen.* KCl-Düngung äußert einen ungünstigen Einfluß auf den Nachbau bei Kartoffeln, während K_2SO_4-Düngung meistens Mehrerträge zeitigt. Auch der Stärkegeh. wird merklich herabgedrückt. Es erscheint nicht ratsam, für Saatkartoffeln KCl-Salze zu düngen. (Landwirtschl. Jahrbch. 68. Erg.-Bd. I. 26. 1928. Landsberg [Warthe].) Grimme.

Densch, *Versuch über die Ursachen der Kalkempfindlichkeit der gelben Lupine.* Anbau der Lupinen ohne CaO bzw. mit 20 dz CaO in Form von $CaSO_4$ oder $CaCO_3$. Die Kalkung hat übereinstimmend den Ertrag an Korn u. Stroh herabgesetzt, $CaSO_4$ wirkte jedoch stärker schädigend als $CaCO_3$. Für die Schädigung kommt somit weniger die alkal. Bodenrk., als die spezif. CaO-Wrkg. in Frage. Bei $CaSO_4$ traten die Schädigungen bedeutend früher ein als bei $CaCO_3$. Die Kalkung bedingt einen Abfall im N- u. P_2O_5-Geh. der jungen Pflanze, eine Steigerung des Geh. an l. Kohlenhydraten, wobei bei $CaSO_4$ das Fehlen von Glucose auffällt. Es scheint sich somit im allgemeinen um eine Erschwerung der P_2O_5-Aufnahme durch CaO zu handeln, als deren Folge eine Hemmung der Proteinbldg. u. Anhäufung von Zuckerstoffen. (Landwirtschl. Jahrbch. 68. Erg.-Bd. I. 33—34. 1928. Landsberg [Warthe].) Grimme.

Albert Guillaume, *Einfluß einiger Düngemittel und chemischer Stoffe auf die Erntegewichte und den Alkaloidgehalt bei der Kultur einer Leguminose: der Lupine.* Im Anschluß an die früheren Verss. (vgl. C. 1928. II. 793) wurde der Einfluß von CO_2-Gas geprüft u. gefunden, daß dieses zwar, wie zu erwarten den Erntebetrag aber nicht den Alkaloidgeh. bezogen auf die Pflanzentrockenmasse erhöht. Die tatsächlich erhaltene höhere Alkaloidausbeute ist lediglich eine Folge der allgemeinen Ernte-

erhöhung. (Bull. Sciences pharmacol. **35**. 495—99. 1928. Rouen, École de médecine et de pharmacie.) Groszfeld.

O. Engels, *Übt der Frost eine lösende Wirkung auf die Pflanzennährstoffe Phosphorsäure und Kali im Boden aus?* Vf. unterwirft 5 verschiedene Pfälzer Böden mit Wasserkapazitäten von 15 bis 44% in luftdicht abgeschlossenen Blechbüchsen dem Einfluß des Frierens u. Auftauens. Die Böden wurden in Wiederholungen bis zu 12mal 8 Stdn. in eine Kältemischung von 10—15° gestellt u. 16 Stdn. bei Zimmertemp. aufgetaut. Die „wurzellöslichen" Nährstoffe wurden mit der Keimpflanzenmethode nach Neubauer bestimmt. Nach 12maligem Frieren u. Auftauen ergab der Neubauervers. eine geringe Mehraufnahme an P_2O_5, im allgemeinen mit der „Schwere" des Bodens bis zu 0,75 mg ansteigend. Die Mehraufnahme an K_2O stand zur physikal. Bodenbeschaffenheit nicht in Beziehung; im schweren Lehm betrug sie 3,71 mg. Vf. zieht aus diesem Ergebnis einen die Fragestellung verneinenden Schluß, weil die Zunahmen zu dicht an der Fehlergrenze der Methode liegen. (Fortschr. d. Landwirtsch. **3**. 961—63. 1/11. 1928. Speyer, Ldw. Kreisvers.-Stat.) Trénel.

Reinhold, *Impfversuche, Saatgutbeizung, Saatgutstimulation, Reizdüngungsversuche, Bodendesinfektion.* Die wachstumsfördernde Wrkg. von Trockenuspulun konnte bei grünen Bohnen mehrmals festgestellt werden. Spinat ergab bei Vorquellen des Saatgutes mit Regenwasser erhebliche Mehrerträge. Bodendesinfektion mit Karbolineum erwies sich günstig zur Unkrautbekämpfung, auch scheint eine Ertragssteigerung damit Hand in Hand zu gehen. Versuchspflanzen Erbsen u. Kartoffeln. Schwefel eignet sich als Bodendesinfiziens, Kaliumdichromat desgl., doch muß es sehr lange vor der Saat gegeben werden. Chlorkalk, Kalkstickstoff wirken kaum Unkraut vernichtend, $KMnO_4$ u. $MnSO_4$ stimulierten nur in geringem Maße, desgleichen $Pb(NO_3)_2$ u. $FeSO_4$. (Landwirtschl. Jahrbch. **68**. Erg.-Bd. I. 400—06. 1928. Großbeeren.) Grimme.

Alexander Terényi, *Laboratoriumsuntersuchungen mit dem „Germisan-Kurz-Beizverfahren".* 0,5—1,5%ig. Germisanlsgg. in Mengen von 6—2 l auf 100 kg Saatgut angewendet, haben keinen schädlichen Einfluß auf die Keimfähigkeit des Weizens sowohl auf Filterpapier als auch im Boden. Ist das Saatgut nicht mit mehr als 0,1% Brandsporen infiziert, so ist die fungizide Wrkg. des Germisans befriedigend. (Fortschr. d. Landwirtsch. **3**. 972—73. 1/11. 1928. Budapest, Pflanzenbiochem. Inst.) Trénel.

Muth und **Voigt**, *Schwefelkohlenstoffstimulationsversuch im Freiland mit Senf.* Samenstimulation mit Dampf u. wss. Lsg. von CS_2 bewirkten eine auffallend kräftigere u. schnellere Entw. der Pflanzen. Die mit CS_2-Dampf behandelten Samen waren in bezug auf Wachstumsgeschwindigkeit, Blüte u. Reife allen anderen wesentlich voraus, während die mit wss. CS_2-Lsg. stimulierten Samen Pflanzen von beträchtlich verlängerter Vegetationszeit lieferten mit langer Grünzeit u. verzögerter Reife. (Landwirtschl. Jahrbch. **68**. Erg.-Bd. I. 428—29. 1928. Geisenheim.) Grimme.

E. Junge, *Versuche mit verschiedenen Beizmitteln bei Tomaten.* Als Beizmittel dienten *Uspulun*, *Sporosol* u. *Marulin*, die Beizung erfolgte teils trocken, teils flüssig. Die Verss. zeitigten je nach dem Saatgut verschiedene Ergebnisse, welche vielleicht auf verschiedenen Reifungsgrad zurückzuführen sind. Trockenbeize schädigt die Keimfähigkeit weniger als Naßbeize. (Landwirtschl. Jahrbch. **68**. Erg.-Bd. I. 497—99. 1928. Geisenheim.) Grimme.

Schander und **Friedersdorf**, *Hederichbekämpfungsversuche.* In Vergleich gestellt werden *Rhaphanit*, *Herbit* u. $FeSO_4$ auf Sommerweizen-, Hafer- u. Gerstenfehlern. In Bereitungsart u. Spritzfähigkeit steht Raphanit an 1. Stelle, in Wrkg. $FeSO_4$. Verbrennungserscheinungen bei Getreide sehr gering, bei Lupinen 4,5%ig. Raphanitlsg. tödlich, 2,5%ig. erzeugt Blattverbrennungen u. dadurch Wachstumshemmung. (Landwirtschl. Jahrbch. **68**. Erg.-Bd. I. 55. 1928. Landsberg [Warthe].) Grimme.

E. Junge, *Bekämpfung der Schildläuse mit Obstbaumkarbolineum.* Die *rote austernförmige Schildlaus*, welche vor allem Birnbäume befällt, läßt sich bei geeigneten Verhaltungsmaßregeln durch Spritzungen mit 10%ig. Obstbaumkarbolineum bekämpfen. *Benzapol* 10%ig. erwies sich als wirkungsvoll gegen *Blutläuse*, *Nicoquassia* gegen *Blattläuse*. (Landwirtschl. Jahrbch. **68**. Erg.-Bd. I. 492—93. 1928. Geisenheim.) Gri.

Gerhard Lindner, *Die Grundlagen der modernen Bodenuntersuchung.* Vf. beschreibt u. bespricht die Methoden zur Best. der K- u. P-Bedürftigkeit der Ackerböden nach den Verff. von E. Mitscherlich u. Neubauer-Schneider. (Ztrbl. Zuckerind. **36**. 1139—41. 1167—68. 20/10. 1928. Kleinwanzleben.) Trénel.

Gerlach und **Seidel**, *Über die Bestimmung des Düngebedürfnisses nach Mitscherlich.* Vergleichende Tropf- u. Parzellenverss. ergaben niemals Übereinstimmung zwischen

den gefundenen u. nach MITSCHERLICH errechneten Erträgen. Letztere waren stets wesentlich höher. Vff. erklären dies durch die höhere W.-Gabe im Topfvers., wodurch der Wirkungswert c des N erhöht wird. (Landwirtschl. Jahrbch. **68**. Erg.-Bd. I. 302—03. 1928. Berlin.) GRIMME.

B. A. Keen, *Bemerkungen zur Hydrometermethode für das Studium von Böden.* Hinweis darauf, daß die Methode von BOUYOUCOS (vgl. C. **1928**. II. 385) empir. ist u. qualitativen Wert hat. (Soil Science **26**. 261—63. Okt. 1928. Rothamsted Exp. Stat.) TRÉ.

Alfred Uhl, *Ein neuer, einfacher Apparat zur p_H-Messung.* Vf. tritt für die Best. der Bodenrk. auf dem Felde ein u. beschreibt ein tragbares Potentiometer, in dem die Stromlosigkeit durch ein Kopftelephon erkannt wird. Als Bodenelement verwendet Vf. die Anordnung von TRÉNEL, in der er als Diaphragma einen mit KCl-Lsg. getränkten Filtrierpapierstopfen benutzt. (Fortschr. d. Landwirtsch. **3**. 973—75. 1/11. 1928. Wien, Ldw.-chem. Vers.-Anst.) TRÉNEL.

Rhenania-Kunheim Verein Chemischer Fabriken Akt.-Ges., Deutschland, *Düngemittel.* Thomasschlacke, Rhenaniaphosphate u. andere, freies CaO enthaltende Glühphosphate, werden mit Ammoniumsalzen (u. gegebenenfalls Kaliumsalzen) u. einer Menge freier Säure oder sauren Salzes gemischt, welche das vorhandene CaO neutralisiert. Es werden Verluste an NH_3 vermieden. (**F. P. 643 782** vom 12/11. 1927, ausg. 22/9. 1928. D. Prior. 8/1. 1927.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Düngemittel.* KCl wird in K_2SiF_6 verwandelt, u. dieses mittels wss. NH_3 zerlegt. Die filtrierte, NH_4F u. KF enthaltende Lsg. wird mit $Ca(H_2PO_4)_2$, $CaHPO_4$ oder einer beim Aufschluß von Roh- oder anderen unl. Phosphaten mit HNO_3 oder Salpeterschwefelsäure erhaltenen Lsg. behandelt, CaF_2 abfiltriert u. das Filtrat eingedampft. Zwecks Umwandlung des KCl in K_2SiF_6 behandelt man ersteres mit CaF_2, SiO_2 u. HF oder man zersetzt Kaolin, Bauxit o. dgl. mit H_2SiF_6 u. das entstandene $Al_2(SiF_6)_3$ mit KCl. (**E. P. 295 477** vom 25/6. 1927, ausg. 6/9. 1928.) KÜHLING.

Soc. an. de Matériel de Construction, Frankreich, *Düngemittel*, bestehend aus Gemischen von Gips u. Verbb. des K. Die Kaliumverbb. können l. oder unl. sein; es können z. B. K_2SO_4, KCl, K_2CO_3, Kaliumphosphat, Phonolith, Feldspat o. dgl. angewendet werden. (**F. P. 641 658** vom 29/9. 1927, ausg. 8/8. 1928. Luxemb. Prior. 16/5. 1927.) KÜHLING.

Eugene Teppet, Frankreich, *Verwendung von Chloraten aller Art zur Unkrautvernichtung.* Das Verf. besteht darin, daß man den im Hauptpat. aufgezählten Stoffen hinzufügt: $NaClO_3$ oder $KClO_3$ oder andere Chlorate für sich oder mit anderen Stoffen vereinigt, insbesondere mit Na_2CO_3 oder K_2CO_3 u. mit $Na_2Cr_2O_7$ oder $K_2Cr_2O_7$, NaCl, $MgCl_2$, $NaHCO_3$ in geringen Mengen, die pflanzenvernichtend u. feuerlöschend wirken. (**F. P. 33 376** vom 10/12. 1926, ausg. 27/9. 1928. **Zus. zu F. P. 547 599; C. 1925. I. 567.**) ENGEROFF.

Marcel Lavrard, Frankreich, *Kupferbrühe für landwirtschaftliche Zwecke.* Man fügt zu $CuSO_4$ u. zu Na_2CO_3, wie es gewöhnlich verwandt wird, $KMnO_4$. Das Verhältnis von $CuSO_4$ u. folglich das von freiem Cu zu Na_2CO_3 ist erhöht. Die Mengenverhältnisse der Bestandteile in dieser „*Burgunderkupferbrühe*" sind folgende: 68,4% $CuSO_4$ krystallisiert, 26,2% Na_2CO_3, 6,4% $KMnO_4$. (**F. P. 644 188** vom 21/11. 1927, ausg. 3/10. 1928.) ENGEROFF.

E. Chancrin, Chimie agricole. 11e éd. revue et augmentée. Paris: Hachette 1928. (264 S.) 16°. Encyclopédie des connaissances agricoles.

Frank A. Ernst, Fixation of atmospheric nitrogen. London: Chapman & Hall 1928. (164 S.) 8°. (Industrial chemical monographs). 12 s. 6 d. net.

Ogle Hesses Sears, A nitrogen factory on every farm. Urbana Ill.: Univ. of Ill. (12 S.) 8°. (Agriculture experiment sta., circ. 326.)

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

R. T. Rolfe, *Die Geschichte der früheren Metallurgie.* III. *Der Beginn der Kupferzeit.* (II. vgl. C. **1928**. I. 2746.) (Metal Ind. [London] **33**. 341—43. 365—367. 12/10. 1928.) WILKE.

E. Wyndham Hulme, *Die Erfindung der Winderhitzung beim Hochofen.* Vf. polemisiert gegen die Mitteilung von BONE (C. **1928**. II. 1934), daß NEILSON vor 100 Jahren die Winderhitzung erfunden habe, weil bereits 1816 dem Rev. ROBERT

STIRLING das Regenerativprinzip des Erhitzens u. Kühlens von Fll. patentiert wurde. (Nature **122**. 728. 10/11. 1928. Littlehampton, 37 East Street.) BEHRLE.

William A. Bone, *Die Erfindung der Winderhitzung beim Hochofen.* Vf. vermag die Priorität von STIRLINGS E. P. 4081 von 1816 (vgl. vorst. Ref.) gegenüber NEILSON nicht anzuerkennen. (Nature **122**. 728. 10/11. 1928. South Kensington, Imp. Coll. of Science.) BEHRLE.

C. Stieler, *Saigerungserscheinungen und Probenahme.* An dem Beispiel einer Speise zeigt Vf., in welcher Weise verschiedene Methoden der Probenahme stark verschiedene Analysenwerte ergeben, da die Speise bei ihrer Erstarrung im Hüttenprozeß einer starken Saigerung unterlegen war. (Metall u. Erz **25**. 549—50. Nov. 1928. Berlin-Wilmersdorf.) LÜDER.

E. de Loisy, *Die Hochöfen, Bauart Burgers, mit metallischem gekühltem Schacht ohne Innenausmauerung.* Die Aufstellung eines Hochofens mit einem Schacht nach BURGERS in Rußland wird beschrieben. Die Tagesleistung des Hochofens betrug 207 t, der Koksverbrauch 1136 kg/t Eisen. (Rev. Métallurgie **25**. 557—62. Okt. 1928.) KALPERS.

F. C. Howard, *Die Kohlenstoffabscheidung nahe des Ofenendes.* In den techn. Abhandlungen 397 u. 391 des Bureau of Mines wurde die Gaszus. im Hochofen in Volumenprozenten bestimmt: oben 168°, 9,9% CO_2, 28,1% CO, 2,0% H_2 u. 60,0% N_2, 18,3 m über den Windformen 204° (10,3—27,0—1,87—60,8), 16,2 m über den Windformen 465,5° (12,1—26,5—1,69—59,7), 12,7 m 745° (9,0—28,6—1,64—60,7), 5,8 m 853° (1.1—33,6—0,8—64,5) u. Rest 1350° (0,6—34,1—0,79—65,1). Auf der Basis von 60 Mol. N_2 berechnet ist der Gesamt-C in dem Gas oben 38,0, dann 36,9—38,8 bis 37,2—32,2—31,4. Das Fallen des Gehaltes ist seltsam u. könnte verschiedene Ursachen haben. (Iron Age **122**. 271. 1928. Urbana [Ill.], Univ. Illinois.) WILKE.

—, *Das Talbot-Verfahren.* In einem Ofen mit großem Fassungsvermögen werden 100—300 t fl. Roh-Fe eingesetzt u. gefrischt. Nach dem Frischen wird durch Kippen des Ofens etwa $^1/_4$ der Charge in die Pfanne entleert. Darauf wird der Ofen wieder mit neuem fl. Roheisen aufgefüllt, nachdem zuvor Erz u. Kalk zugegeben wurden. Das Frischen des Roheisens verläuft nämlich bei höheren Tempp. rasch u. günstiger. In dem im Ofen verbleibenden hocherhitzten Bade hat man eine große Wärmereserve für die Rkk. beim Frischen des neuzugesetzten Roheisens. Ein vollständiges Fertigmachen im Ofen ist unwirtschaftlich; man frischt die Charge vor u. erledigt das Desoxydieren u. Rückkohlen in der Pfanne. Das Talbotverf. umgeht also den Schrotteinsatz. Mit Rücksicht auf die nicht immer gleichmäßige Beschaffenheit des fertigen Stahls ist die allgemeine Anwendung des Verf. in Deutschland bisher unterblieben. (Metallbörse **18**. 2107. 22/9. 1928.) WILKE.

R. Barat, *Verformungen der zementierten und gehärteten Stücke infolge der Härtung.* Alle Härtebedingungen begünstigen die Verformung. Diese wird in einem geringen Ausmaß gehalten, wenn man den Stahl sorgfältig wählt u. auf die Beständigkeit seiner Eigg. bedacht ist, weiter die besten Heiztempp., Härtetempp. u. Badtempp., ferner die zweckdienliche Richtung der Einführung der Stücke ausfindig gemacht hat. Die Verss. des Vfs. bezweckten, die Frage zu prüfen, ob die Verformungen nicht vorauszusehen sind. Diese Frage wird bejaht. (Rev. Métallurgie **25**. 585—89. Okt. 1928.) KALP.

—, *Mangan-Stahlguß.* Erst seit der Verwendung des elektr. Ofens ist es gelungen Mn-Schrott bei der Herst. von Mn-Stahl ohne wesentliche Verluste zu verwenden. Stahlschrott mit niedrigem C- u. P-Geh., Mn-haltiger Stahlschrott u. genügend Fe-Mn werden k. in den Ofen aufgegeben. Der Anteil des Mn-Schrottes kann dabei von 0 bis 100% des Einsatzes betragen. Dann wird der Ofen eingeschaltet u. eine hohe Stromspannung gewählt, damit das Niederschmelzen der Einsätze in einer möglichst kurzen Zeit erfolgt. Später wird Fe-Si eingeführt, ferner Kalk, Flußspat u. Koks für die Bldg. der Schlacke. Weitere Einzelheiten der Herst. sowie die Eigg. werden dann noch angegeben. (Metall **1928**. 181—82. 11/11. 1928.) WILKE.

V. Kotelnikow, *Die Herstellung von Ferromangan auf den Werken zu Makiewka (Südrußland).* Auf den Werken zu Makiewka begann man mit der Herst. von Ferromangan im Jahre 1925. Die ersten Verss. werden beschrieben, u. zwar der verwendete Hochofen, die Zus. des Möllers, die Zus. der Rohstoffe. Man trachtete danach, den Brennstoffverbrauch möglichst hoch zu halten, mit einem h. Wind u. mit einer bas. Schlacke zu arbeiten. Der bas. Charakter der Schlacke wurde durch den Zusatz von Dolomit gefördert. Die Windtemp. schwankte zwischen 750 u. 830°, die Temp. der Gichtgase zwischen 265 u. 570°. Die Gichtgase enthielten 30,3—32,7% CO u. 6—7%

CO_2. Die Erfahrung hat gelehrt, daß der Burgers-Schacht für die Herst. von Sonderroheisen besonders geeignet ist. Die Abkühlung muß dabei ständig überwacht werden. (Rev. Métallurgie **25**. 541—56. Okt. 1928.) Kalpers.

G. Masing, *Vergütbarkeit von Legierungen und neuartige Alterungserscheinungen beim Eisen.* Ausführliche Wiedergabe der bereits (C. **1928**. II. 2400) referierten Arbeit. In der Aussprache berichtet **W. Köster** über Beobachtungen hinsichtlich Änderung der elektr. Leitfähigkeit, der Säurelöslichkeit u. des Verh. der Streckgrenze bei weichem Stahl durch Abschrecken unterhalb des Perlitpunktes u. anschließendes Lagern oder Anlassen, die ebenfalls den charakterist. Vergütungsvorgängen entsprechen. (Arch. Eisenhüttenwesen **2**. 185—96. Sept. 1928. Berlin-Siemensstadt.) Schulz.

O. Föppl, *Statische und dynamische Gütebestimmung von Baustählen.* Vf. weist auf die Bedeutung der stat. u. dynam. Prüfungen metall. Baustoffe hin, u. unterzieht die dynam. Verff. einer genaueren Betrachtung, insbesondere die Ermittlung der Bruchfestigkeit, der stat. Zähigkeit, der Schwingungsfestigkeit u. der dynam. Zähigkeit. (Metall-Wirtschaft **7**. 1223—25. 9/11. 1928. Braunschweig.) Lüder.

—, *Werkstoff- und Härtefragen bei der Werkzeugfertigung.* Auf Form, Material u. Härtung gründet sich die Leistung des Werkzeuges. Die Werkzeugstähle zerfallen in 3 Gruppen: Wasser-, Öl- u. Lufthärter. Für Schneidwerkzeuge, die nicht auf Stoß u. Schlag beansprucht werden, wie Fräser, Bohrer, Messer u. a., ist die C-Grenze 0,95—1,5%, für Gesenke, Hand- u. Preßluftmeißel, Scherenmesser, Schnitte, Hämmer, Federn, Döpper usw. 0,65—0,85%. Man kommt immer mehr zur Verwendung von Legierungsstählen. Bei den Wasserhärtern setzt man Cr bis etwa 0,8% u. W bis etwa 8% zu. Für n. Werkzeuge werden Stähle mit etwa 1,2% C, 1,5% W u. vor allem einige Zehntelprozent V verwendet. Der V-Geh. verbessert das Gefüge durch Verfeinerung der Carbidausbildungen u. dementsprechend des Martensitkornes. Für gewisse Zwecke kommen besonders verschleißfeste Stähle mit 5—10% W zur Verwendung. Die Ölhärter unterscheiden sich von den Wasserhärtern grundsätzlich durch ihre auf erhöhten Zusatz von Cr, Mn, Si usw. beruhende höhere Umwandlungstemp. u. niedrigere krit. Abkühlungsgeschwindigkeit. Die wichtigsten Ölhärter sind Stähle mit über 1,5% Cr oder Mn u. ebensoviel C, die wichtigsten Lufthärter hochprozentige Cr-Stähle mit über 10% Cr. Die am meisten verarbeiteten Werkzeugstähle, ihre Analyse, Festigkeit, Brinellhärte, Verwendungszweck u. Härtung (Erwärmen auf x°, Abschreckungsfl.) sind tabellar. zusammengestellt. Die Härtefehler u. Formenänderungen beim Härten sowie deren Behebung werden dann behandelt. — Die Schnellstähle behalten auch bei großer Reibungswärme, die beim Drehen, Bohren, Fräsen usw. auftritt, ihre Härte u. Schneidkraft bei, selbst dann, wenn die Reibungswärme beim Arbeiten so groß wird, daß die Schneiden u. fallenden Späne dunkelrot glühen. Bei n. legiertem Schnellstahl liegen die günstigsten C-Gehalte ungefähr zwischen 0,65—0,75%, bei höher legierten bis 0,85%. Je höher der W-Geh. ist, desto höher ist die Härtetemp.; die oberste Grenze liegt bei etwa 25%. Neben dem W bewirkt noch V (bis zu 2%) in bedeutender Weise eine Erhöhung der Anlaßbeständigkeit u. des Verschleißwiderstandes. Die Wrkg. des Co ist noch umstritten. Mo-Zusatz erhöht die Schneidleistung außerordentlich. Es folgt dann eine Zusammenfassung ungefähr sämtlicher wichtiger Schnellstähle, die auf dem Markt zu finden sind, das Härten, das Anlassen u. der Verschleißwiderstand der Stähle. (Krupp. Monatsh. **9**. 147—60. Okt. 1928.) Wilke.

Edmond Marcotte, *Eisenbahn- und Straßenbahnwagen. Warmbehandlung der Radreifen.* Nach einer Erklärung der Begriffe Martensit, Troostit, Sorbit u. Perlit hebt Vf. die Vorteile des sorbit. Gefüges hervor. Die in amerikan. u. brit. Eisenbahnen gemachten Erfahrungen haben bewiesen, daß das sorbit. Gefüge Ersparnisse u. eine vergrößerte Sicherheit zur Folge hat. Eine Ersparnis ist deshalb zu verzeichnen, weil die Schiene härter ist, sich weniger abnutzt u. weil die etwaigen Oberflächenrisse sich nicht wie bei gewöhnlichen Schienen nach dem Innern zu verbreiten können. Man kann ein sorbit. Gefüge nur erhalten, z. B. zwischen 750 u. 690° für einen Stahl mit 0,5% C. Das Sandberg-Verf. bietet in dieser Beziehung große Vorteile. Nach dem Walzen ist die Temp. der Radreifen zu niedrig, als daß man ohne weiteres ein sorbit. Gefüge erhalten könnte. Die Radreifen werden daher auf 850° erwärmt u. gelangen dann auf einen Drehtisch, um nach dem Sandberg-Verf. abgekühlt zu werden. Von engl. Werken wird eine Zerreißfestigkeit von 110 kg/qmm bei einer Dehnung von 8% gewährleistet, u. zwar für Radreifen für Eisenbahnen, während bei solchen für Straßenbahnen Werte von 118 kg/qmm Festigkeit erhalten werden. Diese gewährleisteten

Ziffern werden in der Regel prakt. überschritten. (Rev. scient. **66**. 569—73. 22/9. 1928.) KALPERS.

R. A. Bedford, *Kupfer als Kernmaterial bei der Herstellung von Bohrstahl.* Die schweren Brüche u. damit die hohen Bohrkosten, die die nach den beliebten Sandkern- oder Walzdornverf. hergestellten hohlen Bohrstählen aufweisen, werden vor allem durch die rauhen Wände der Löcher u. andere unvermeidbare Fehler des nach diesen Verff. hergestellten Stahles veranlaßt. Es wird deshalb ein neues Herst.-Verf. empfohlen. In dem Barren aus besonders raffiniertem Stahl wird ein Loch von geeigneter Größe gebohrt u. dieses Loch dann mit Cu gefüllt. Der Stahl wird dann zu Barren gewalzt u. das Cu aus den Barren entfernt. Nur auf diesem Wege soll ein physikal. einwandfreier Bohrstahl zu erhalten sein. Das Loch ist außerdem zentraler u. runder u. die inneren Flächen sind glatter, wodurch die Lebensdauer des Stahls erhöht wird. Cu kann dabei nicht durch ein anderes Metall ersetzt werden. Eine beschleunigte Korrosion im Loch durch etwaige zurückbleibende Cu-Spuren von der Herst. ist nicht möglich, da das Cu niemals in unmittelbare Berührung mit dem Stahl beim Herstellen kommt. Ein weiterer wichtiger Vorteil des nach dem neuen Verf. hergestellten Stahls ist seine dichte u. geschlossene Struktur. (Engin. Mining Journ. **126**. 625—26. 20/10. 1928. Sheffield, England, JOHN BEDFORD & Sons., Ltd.) WILKE.

G. J. Sizoo, *Über den Zusammenhang zwischen Korngröße und magnetischen Eigenschaften bei reinem Eisen.* Elektrolyt-Fe, das im Vakuumofen umgeschmolzen worden war, wurde auf seine magnet. Eigg. in Abhängigkeit von der Korngröße untersucht. Mit zunehmender Korngröße steigt die Maximalpermeabilität, während die Koerzitivkraft u. die Hysteresearbeit abnehmen. Die Remanenz, der elektr. Widerstand u. dessen Temp.-Koeffizient sind von der Korngröße unabhängig. (Ztschr. Physik **51**. 557—64. 27/10. 1928. Eindhoven [Holland].) LÜDER.

A. V. de Forest, *Gleichmäßigkeit, Gleichförmigkeit und magnetische Untersuchung.* Vf. bespricht die verschiedenen Arten der magnet. Unters. u. die Arten der Information, die man aus den einzelnen Methoden erhält. Sprünge sind z. B. in Stahlschienen mit großer Genauigkeit mittels der magnet. Methode feststellbar. (Iron Age **122**. 1089—90. 1/11. 1928. Bridgeport [Conn.], American Chain Co.) WILKE.

—, *Das Wälzverfahren.* Unter der Sammelbezeichnung Wälzverf. hat das Krupp-Grusonwerk eine Reihe metallurg. Vorgänge zusammengefaßt, die dem Zweck dienen, aus armen oder ungünstig zusammengesetzten Erzen, ferner aus Rückständen, Schlacken usw. die darin enthaltenen verflüchtigungsfähigen Metalle oder Metallverbb. zu verflüchtigen. Der Name ist der äußeren Arbeitsweise gemäß gewählt. In erster Linie wird das Verf. zur *Zn*-Gewinnung benutzt. Es reiht sich an die Verff. an, wenn sich durch Dest. oder naß-mechan. u. Schwimmaufbereitung Zn aus seinen Erzen sich nicht mehr wirtschaftlich gewinnen läßt. Es lassen sich 3 Verff., bei denen Zn aus armen Rohstoffen verflüchtigt wird, unterscheiden: das Rostverf. nach WETHERILL, das Verblaseverf. im Schachtofen u. das Wälzverf. im Drehrohrofen. Ihre Vorzüge u. Nachteile werden kurz erörtert. Da die Gasgeschwindigkeit beim Wälzverf. gering ist u. die Gase nicht gezwungen werden, durch eine Schicht hindurchzutreten, lassen sich auch ganz feine, nicht brikettierte Schlämme ohne wesentliche Flugstaubbldg. verarbeiten. Alle Vorgänge im Ofen kann ein einziger gut eingearbeiteter Mann regeln. An Brennstoffen genügen in allen Fällen minderwertige Abfallstoffe wie Kokslösche, Anthrazitstaub, Feinkohle u. dgl. Mit Brennstoff u. mit etwa erforderlichen Zuschlägen gemischte Zn-haltige Rohstoffe werden trocken, feucht oder als Schlamm fortlaufend am oberen Ende der mit geringer Neigung eingebauten Drehofentrommel mechan. eingetragen, die sie in etwa 2 Stdn. gleichmäßig fortschreitend durchwandern u. nach Abgabe ihres Zn-Geh. am Austragskopf als Rückstände verlassen. Im Gegenstrom zu ihnen zieht Luft vom Austragskopf her durch die Trommel. Die mit ZnO-beladenen Abgase durchstreichen Flugstaubkammern u. gelangen dann in die elektr. Gasreinigung oder ein Sackhaus. Es gelingt im Betriebe, bei entsprechend bemessener Reaktionsgeschwindigkeit die ganze Entzinkungszone, „selbstbrennend" einzustellen, wobei die entstehenden Wärmemengen auch ausreichen, die Beschickung zu trocknen u. vorzuwärmen. Die Betriebsweise des Wälzofens ist so stetig, daß sogar kleine Betriebsschwankungen aufgenommen werden, wenn sich die Zus. des Aufgabeguts oder die Gasverhältnisse ändern. (Krupp. Monatsh. **9**. 141—47. Okt. 1928.) WILKE.

C. Frick, *Die Verarbeitung bolivianischer Wismuterze.* Auf der Quicheslahütte (Bolivien) gewinnt man das Bi aus oxyd. Erz auf folgende Weise: das Bi_2O_3 wird im Schachtofen mit Holzkohle zu Roh-Bi reduziert, das Roh-Bi im Kessel durch Ein-

leiten von Wasserdampf von As u. Sb, darauf durch Einrühren von Sb_2S_3 von Cu u. durch nochmaliges Einleiten von Wasserdampf vom restlichen Sb befreit. Die Anreicherung des vorhandenen Ag u. Au geschieht nach dem Pattinson-Verf. u. später nach dem Treibprozeß wie bei der Gewinnung von Pb. (Metall u. Erz **25**. 550—52. Nov. 1928. Clausthal.) Lüder.

R. E. Head, *Kalkabscheidung als ein Konzentrat.* Eine Kalkabscheidung an den Seiten der Callow-Flotationszellen in dem Werk der Walker Mining Co. Spring Garden [Cal.] hatte folgende Zus.: in den Reinigerszellen (rauhen Zellen u. den Tailingsrinnen) 95,32 (3,84 u. 0,38) oz. Au, 35,88 (1,62 u. 0) oz Ag, 2,53 (0,44 u. 0,24)% Cu, 6,35 (2,00 u. 1,60)% Fe, 39,40 (38,0 u. 45,0)% CaO, 0,90 (0,019 u. 5,0)% S u. 9,0 (6,40 u. 7,80)% Unlösliches. Diese Abscheidung, die sich laufend neu bildete, wurde nach Feststellung ihrer wertvollen Zus. in Intervallen entfernt u. verarbeitet. Einige Probestücke wurden nun eingehend untersucht u. festgestellt, ob aus diesem besonderen Falle vielleicht allgemeine Vorteile für die gesamte Industrie zu erwarten sind. Es zeigte sich, daß die Au- u. Ag-Erzteilchen vom Flotationsstandpunkte aus nicht metall. waren, da eine kohlenstoffhaltige Schicht sie umgab. Daher wurde der großer Unterschied in Flotationsfähigkeit hervorgerufen. Es ist empfehlenswert, stets die Kalkabscheidungen zu untersuchen. (Mining and Metallurgy **9**. 455—57. Okt. 1928. Salt Lake City [Utah], Intermontain Experiment Station, U. S. Bureau of Mines.) Wil.

—, *Das Enzlin-Eklund-Platin-Gold-Amalgamationsverfahren.* Das Verf. ist auf sulfid. u. oxyd. Pt-Erze u. auf leicht reduzierbare u. schwer schmelzbare Au-Erze anwendbar. Es gestattet die Metallgewinnung direkt aus dem Erz, ohne vorangehende Konz., obgleich man es auch auf Konzentrate anwenden kann. Das gemahlene Erz oder das entsprechende Material, das das wertvolle Metall enthält, wird mit Zn-Amalgam in Ggw. eines Aktivators in Berührung gebracht; das wertvolle Metall wird dabei amalgamiert u. durch das Amalgam zurückgehalten. Das Amalgam wird auf einer Fe- oder Ni-Oberfläche gestrichen. Es finden bei dem Amalgamieren komplizierte Rkk. statt. Dabei scheint die Wrkg. des Aktivators wie folgt zu sein: er macht die Oberfläche der metall. oder mineral. Teilchen glänzend, dadurch, daß er den vorhandenen Überzug entfernt, u. bei der Behandlung der Pt-Metalle verhindert er die Oxydation oder Absorption von O_2 u. bewirkt so das Bedecken u. Anfeuchten der Teilchen durch Amalgam. Aktivatoren, die sich am besten bewährt haben, sind eine wss. Lsg. von Mercurihydrochlorid, $ZnCl_2$, HCl u. freies Cl. Erhöhte Resultate werden allgemein noch erhalten, wenn ein Alkalichlorid wie NaCl vorhanden ist. Zuerst wird in dem Verf. das Erz unter 200 Maschen in einer Lsg., die das Verf. durchgemacht u. deshalb die Salze schon enthält, zerkleinert. Etwas HCl wird dann zugesetzt u. die saure M. über die mit dem Amalgam versehenen Fe- u. Ni-Flächen geleitet. Das Edelmetall bleibt zurück, u. gleichzeitig reagiert die HCl mit dem Zn-Amalgam u. produziert eine weitere Menge an Hg- u. Zn-Salzen, die in Lsg. gehen. Die festen u. fl. Anteile der M. werden dann durch Absetzen getrennt u. die klare Lsg. wird elektrolysiert, damit der Zn- u. Hg-Geh. konstant bleibt. Bei Au-Erzen genügt ein Mischen mit dem Aktivator für 5 Minuten, beim Pt wird $^1/_2$—1 Stde. erforderlich. Kolloide vermindern die Amalgamation. Aber $ZnCl_2$ u. $CH_3 \cdot COOH$ (bei wasserhaltigem Ferrioxyd) heben diese ungünstige Wrkg. auf. (Engin. Mining Journ. **126**. 621. 20/10. 1928.) Wilke.

P. G. Durville, *Das ruhige Gießen der Metalle und Legierungen.* Die Überführung von Stahl, Kupfer u. Messing in den fl. Zustand gibt Veranlassung zu einer spezif. Veränderung dieser Metalle im Vergleich zu ihrem Zustand vor dem Gießen. Der Zusatz von etwas Al zu allen fl. Metallen schützt diese vor der O-Aufnahme in einer oxydierenden Atmosphäre; auch das Aufrechterhalten einer reduzierenden Atmosphäre bleibt ohne Wrkg. auf das Metall, wenn etwas Al eingeführt wird. Durch den Zusatz von Al wird eine dünne Haut auf der Badoberfläche erzeugt, die unl. ist. (Rev. Métallurgie **25**. 563—71. Okt. 1928.) Kalpers.

D. J. Mac Naughtan und **A. W. Hothersall**, *Die Ursachen und die Vermeidung von punktförmigen Fehlern auf elektrolytisch niedergeschlagenem Nickel.* Zuerst wird eine Übersicht des Schrifttums gegeben, das sich mit der Natur u. dem Vork. des punktförmigen Defekts auf elektrolyt. niedergeschlagenen Metallen befaßt. Beispiele dieser Erscheinung sind beim Ni, Fe, Co, Zn u. Cu erhalten worden. Unterschiede sind in der Gestalt, dem inneren Glanz u. der Verteilung der punktförmigen Stellen beobachtet u. Betrachtungen über die wahrscheinlichen Ursachen dieser Verschiedenheiten angestellt worden. Beobachtungen an einem vergrößerten Teil der Kathodenoberfläche während der Abscheidung lassen erkennen, daß eine punktförmige Stelle

in einem Ni-Nd. entweder durch eine Gasblase hervorgerufen wird, die an der Kathodenoberfläche für längere Zeit während der Abscheidung haftet, oder durch eine Aufeinanderfolge von Blasen, die von einer besonderen Stelle der Oberfläche weggehen. Wurden Anoden u. Lsgg. von handelsüblicher Reinheit durch sehr reine Materialien ersetzt, so fand die punktförmige Bldg. weniger häufig statt u. war auf Stellen lokalisiert, wo sich Gasblasen bildeten. Dies war besonders bei k. gewalztem Flußeisen mit Oxydeinschlüssen u. bei Messingblechen zu beobachten. Die Unters. des Querschnitts einiger punktförmiger Stellen zeigte die Anwesenheit von Oberflächendefekten an ihrer Basis. In bestimmten Fällen konnten die Fehler durch Wegnahme einer dünnen Metallschicht von der Kathodenoberfläche vermieden werden, u. ein einwandfreier Ni-Nd. entstand. Eine allgemein anwendbare Methode besteht in dem vorherigen Verkupfern der Kathodenoberfläche. Im Falle fehlerhafter Stahlkathodenoberflächen wird zuerst ein Vernickeln empfohlen, darauf ein Verkupfern aus einem sauren Kupfersulfatbade u. schließlich nochmals ein Vernickeln. Ähnlich gute Resultate konnten durch Verkupfern von fehlerhaftem Messing vor der Vernickelung erhalten werden. Die günstige Wrkg. des Cu besteht nicht allein in dem Verdecken der Fehler u. Eliminieren der Flächen niedriger Überspannung, sondern auch in der Schaffung eines Grundmetalls für das Ni, bei dem die Überspannung der H_2-Entladung höher ist als am Fe. Die Best. der H_2-Löslichkeit in Ni-Bädern hat gezeigt, daß ein nicht unbeträchtlicher Teil des H_2 an der Kathodenoberfläche während des Vernickelns entstehen kann, ohne in Form von Blasen zu erscheinen. Auch der fehlerhafte Zustand des Bades kann Veranlassung zu den punktförmigen Defekten geben. Ob der letztere Fall vorliegt, kann man erst dann entscheiden, wenn die Vernickelung auf einer Cu-Schicht ausgeführt wird. (Trans. Faraday Soc. **24**. 497—509. Okt. 1928. Woolwich, Res. Department.) WILKE.

Leland E. Grant und **Leroy F. Grant**, *Über die Härte und Struktur von elektrolytischen Chromniederschlägen.* Unters. des Einflusses der Stromdichte u. der Temp. auf die Struktur des Cr-Niederschlags. Die größte Härte ist bei hohen Stromdichten erreichbar (z. B. bei 45° u. 20 Amp./qdm). In manchen Abscheidungen wurde ein netzförmiges Rißsystem beobachtet, namentlich wenn der Korrosionsschutz des Mutterblechs gering war. Die Diskussion erstreckt sich auf die Zusammenhänge zwischen Korrosionswiderstand u. dem beobachteten Rißnetz. (Trans. Amer. electrochem. Soc. **53**. 509 bis 525. 1928. Bristol, Conn.) HANDEL.

Leslie Wright, *Poliermischungen für die galvanotechnische Industrie.* Die zum Polieren in Benutzung befindlichen Schleifmittel lassen sich in natürliche u. künstliche einteilen. Die wichtigsten natürlichen Schleifmittel sind Rottenstone (engl. Erde, SiO_2 mit hohem Al_2O_3-Geh.), Tripoli (Tripelerde), Bimsstein u. Korund, die wichtigsten künstlichen sind Kalk, Polierrot, Crocus Martes u. Chromoxyd (Cr_2O_3). Die Natur der schleifenden Wrkg., die Herrichtung der Schleifmittel u. ihre Befestigung auf Zement, Kautschuk, mittels Wasserglas usw. bilden die darauffolgenden Punkte der Besprechung. Eine gute Poliermischung sollte folgende Eigg. besitzen: 1. Sie soll solange auf dem Schleifrade haften, als das Schleifmittel seine schleifenden Eigg. besitzt, nicht länger. Der festgehaltene Betrag an Schleifmaterial bestimmt die Schnelligkeit der Wrkg. Bleibt das Schleifmittel noch auf dem Rade, nachdem es seine Wrkg. verloren hat, so wird das Rad geglättet u. verliert seine Schneidkraft. 2. Die Mischung soll dem Rade Widerstand leisten, so daß das Schleifmittel u. nicht das Polierrad schleift. Dieser Faktor wird durch die Wahl des Bindemittels beeinflußt. 3. Das schmierige Bindemittel, das auf dem Gegenstand zurückbleibt, soll leicht mit den üblichen Reinigungslsgg. entfernbar sein. Die gewünschte Wrkg. auf einer Metallfläche ist eine Funktion der Grobheit des Schleifmittels u. der peripher. Schnelligkeit der Scheibe. Die billigste Mischung ist die, die die größte Fläche wirksam poliert, dabei am wenigsten das Tuch abnutzt, die geringste Zeit u. das wenigste Reinigungsmaterial zur Herrichtung der Stücke zum Galvanisieren braucht. (Metal Ind. [London] **33**. 369—72. 19/10. 1928. Trafford Park, Metropolitan Vickers Electrical Co., Ltd.) WILKE.

Léon Guillet und **Ballay**, *Einfluß der Zusammensetzung und des Kaltstreckens auf die Korrosion und die Kornvergrößerung des Aluminiums.* Rein-Al wird durch Säuren weniger angegriffen als Handels-Al mit 98,81% Al, ebenso ist der Einfluß des Kaltstreckens auf die Korrosion bei Handels-Al mehr ausgeprägt als auf die von Rein-Al. Im Rein-Al führt die Rekrystallisation durch Glühen nach dem Kaltstrecken zu viel

größeren Körnern, als dies bei Handels-Al der Fall ist. (Compt. rend. Acad. Sciences **187**. 585—88. 8/10. 1928.) Kalpers.

K. H. Logan, S. P. Ewing und **C. D. Yeomans**, *Bodenkorrosionsuntersuchungen.* (Chem. News **137**. 246—47. 19/10. 1928. — C. **1928**. II. 939.) Wilke.

R. May, 8. *Bericht des Korrosions-Untersuchungsausschusses des Institute of Metals. Die Korrosion von Kondensatorröhren. Der „impingement"-Angriff: seine Ursachen und einige Verfahren zur Verhütung.* (Mit einer Einleitung von **H. C. H. Carpenter**.) (7. vgl. Bengough u. May, C. **1925**. I. 1524.) Es handelt sich um eine bei Kondensatorröhren beobachtete Erscheinung, die auf das Aufprallen von Luftblasen zurückgeführt wird; dabei sollte die Beziehung näher untersucht werden, die anscheinend zwischen den Wrkgg. der wechselnden Lochbldg. im W. u. der Wrkg. des Luftblasenangriffs bestehen. Der 1. Teil des Berichtes handelt von dem Verh. der schützenden Überzüge bei den verschiedenen Impingementangriffen. Ein Verf., mittels Potentialmessungen das Verh. der Schutzschicht zu verfolgen, wird eingehend angegeben. Diese Methode ist besonders nützlich beim Vergleich der Heilkraft der natürlichen Schutzschicht auf den verschiedenen Kondensrohrlegierungen u. sollte bei der Entw. von Spezialröhren mit benutzt werden. Verss. wurden mit 70:30-Messingröhren, die 0,02% As enthielten, u. mit einem Spezial-Messingrohr mit 2% Al ausgeführt. Wurde die Schutzschicht durch die starke Anprallung der Luftblasen geritzt, so wurde das 70:30-Messing stark korrodiert, während beim Al-Messing die Verletzung abheilte u. das ursprüngliche Potential nach 24 Stdn. erreicht war. Die genaue Zus. des Al-Messing war: 74,64% Cu, 1,98% Al, Spur Pb, kein Sn, 0,13% Fe, kein As, der Rest war Zn. — Der 2. Teil des Berichtes beschreibt einige Verss., aus denen zu ersehen ist, daß der „Impingement"-Angriff doch stattfinden kann als Ergebnis des Aufprallens der Luftblasen, wenn keine abwechselnde Lochbldg. vorhanden ist. Charles A. Parsons hatte nämlich festgestellt (Proceed. Institution Naval Architects **1927**), daß Wirbelbldg. in Kondensatorröhren Lochbldg. veranlassen kann. Diese Lochbldg. ist, obwohl sie in bestimmten Fällen von großer Wichtigkeit ist, demnach nicht die einzige Ursache des „Impingement"-Angriffs. Beim Angriff durch Aufprallen von Luftblasen zeigte es sich an einem den prakt. Verhältnissen nachgebildeten Vers. mit Cu-Ni-Kondensatorröhren, daß feine Bläschen weniger schädlich sind als größere. Die Unters. wurde sehr durch Benutzung einer Vorr. unterstützt, die einen mit einem gewissen Vol. Luft (etwa 1%) vermischten Wasserstrahl mit hoher Geschwindigkeit auf die Metallprobe richtet. — Der 3. Teil des Berichtes ist größtenteils eine Diskussion der wichtigeren Faktoren, die den „Impingement"-Angriff beeinflussen. Es wird die Ansicht vertreten, daß es 2 Ursachen für diesen Angriff vor allem gibt, nämlich die Lochbldg. wie sie Charles Parsons gezeigt hat u. den Luftblasenangriff, wie er von Bengough, R. Pirret u. Vf. beschrieben worden ist. In beiden Fällen ist der Mechanismus sehr ähnlich u. beide hängen bis zu einem bestimmten Betrage von der rotierenden Bewegung des W. ab. Um die Schäden zu vermeiden, hat man verschiedene Mittel, zuerst rein mechan., indem man eine rotierende Bewegung des W. — u. U. unter Einbau von Wasserführungsteilen — hintenanhält. Weiter sollte die Anwesenheit von Luftblasen im W. so weit als möglich vermieden werden, oder sie sind in eine sehr feine Verteilung zu bringen. Dies kann mit Hilfe eines Siebes am Eingang der Apparatur geschehen. Wenn die Bedingungen nicht durch mechan. Mittel geändert werden können, so erscheint die beste Lsg. des Problems in der Anwendung von Spezialrohren. Von den augenblicklich auf dem Markt befindlichen scheint 70:30-Cu-Ni am besten zu sein. Andere Legierungen werden untersucht, doch läßt sich noch nichts Bestimmtes sagen. (Metal Ind. [London] **33**. 319 bis 322. 347—50. 374—76. 399—401. Okt. 1928.) Wilke.

Royer Luckenbach, Brooklyn, V. St. A., *Schaumschwimmverfahren.* Dem Erzbrei wird ein in niedriger sd. Petroleum gel. schwerer Petroleumdestillationsrückstand in Verb. mit Schmierseife oder einem anderen Emulgierungs- u. Schaumerzeugungsmittel oder einem Gemenge verschiedener derartiger Mittel zugesetzt. (**A. P. 1 688 975** vom 23/3. 1925, ausg. 23/10. 1928.) Kühling.

Guggenheim Bros., übert. von: **A. H. Fisher**, New York, *Anreichern von Erzen.* Als Schwimmittel dient eine wasserabstoßende organ. Verb., welche eine Thiocarbonyl- u. eine Carbonylgruppe enthält, z. B. Äthylthiocarbonyl-Äthylcarbonylsulfid. Diese Verb. entsteht bei der Einw. von Chlorkohlensäureäthylester auf in W. gel. äthyl-

xanthogensaures K u. wird von zugleich entstandenem Xanthogensäureanhydrid durch fraktionierte Dest. getrennt. (**E. P. 296 270** vom 5/3. 1928, ausg. 20/9. 1928. Prior. 29/12. 1927.) KÜHLING.

S. C. Smith, London, *Aufarbeiten von Erzen u. dgl.* Die Rohstoffe werden mit HNO_3 oder verd. H_2SO_4, u. die in letzterem Fall erhaltenen Metallsulfatlsgg. mit $Ca(NO_3)_2$ behandelt. Aus den in beiden Fällen entstandenen Metallnitratlsgg. werden die Schwermetalle mittels CaO, $Ca(OH)_2$ oder $CaCO_3$, gegebenenfalls absatzweise gefällt u. gefiltert u. die Filtrate entweder durch Fällung mit der erforderlichen Menge H_2SO_4 vom Ca befreit, um freie HNO_3 zurückzugewinnen, oder auf $Ca(NO_3)_2$ verarbeitet, welches als *Düngemittel* verarbeitet wird. Nach der Fällung mit $Ca(NO_3)_2$ noch vorhandene H_2SO_4 wird mit $Pb(NO_3)_2$, mittels H_2SO_4 fällbare Metalle, wie Pb, mittels dieser Säure gefällt. (**E. P. 295 224** vom 5/4. 1927, ausg. 6/9. 1928.) KÜHLING.

Metallbank und Metallurgische Ges. Akt.-Ges., Deutschland, *Aufarbeiten chlorierend abgerösteter Erze, vorzugsweise Pyrite.* Die Röstrückstände werden mit verd. H_2SO_4 ausgelaugt, die Laugen mit Fe behandelt, um Cu zu fällen u. durch Konzentrieren u. Krystallisieren sowie Zusatz von $CaCl_2$ von der Hauptmenge der H_2SO_4 befreit. Die filtrierte Lsg. wird unter Neutralisation der entstehenden Säure mit H_2S enthaltenden Gasen behandelt, wobei ZnS fällt, u. schließlich wird Fe mittels CaO abgeschieden. (**F. P. 643 723** vom 10/11. 1927, ausg. 21/9. 1928. D. Priorr. 20/11. 1926, 8/4. 1927.) KÜHLING.

T. Rowlands, Sheffield, England, *Reduktion von Erzen.* Die zu reduzierenden Erze werden mit Kohle oder Koks gemischt u. die Mischung innerhalb eines Drehrohrs unter Zuführung von Gasen erhitzt, welche bei der Tieftemperaturverkokung von Kohle gewonnen worden sind. Die bei der Red. entstandenen Metalle gelangen in einen Ringraum, welcher die Retorte umgibt, in der die Tieftemperaturverkokung erfolgt. Ihre Hitze liefert die zur Verkokung erforderliche Temp. (**E. P. 295 338** vom 10/2. 1927, ausg. 3/10. 1928.) KÜHLING.

W. S. Smith, Newton Poppleford, **H. J. Garnett**, Sevenoaks, und **J. A. Holden**, Gidea Park, England, *Magnetische Legierungen.* Die Legierungen enthalten neben kohlenstoffreiem oder -armem Fe 1—10% Si u. 1—10% Cr, u. gegebenenfalls ein Reduktionsmittel, wie Al. Der Geh. an C soll 0,05% nicht übersteigen, der Geh. an Fe zweckmäßig nicht mehr als 95% u. der an Si das 3—5-fache des Gehaltes an Cr betragen. (**E. P. 295 443** vom 13/5. 1927, ausg. 6/9. 1928.) KÜHLING.

P. A. E. Armstrong, New York, *Eisenlegierungen.* Die Legierungen enthalten neben dem Hauptbestandteil Fe 0,2—1,1% C, 1—20% Cr, 4—1% Si, 2—8% Ta, weniger als 1,5% Mn u. möglichst wenig P u. Schwefel; sie sind gegen hohe Tempp., besonders überhitzten Dampf sehr beständig. (**A. P. 1 687 486** vom 14/8. 1925, ausg. 16/10. 1928.) KÜHLING.

International Nickel Co., New York, übert. von: **Charles Mc Knight jr.**, Sewickley, V. St. A., *Stahllegierungen.* Um Fehlgüsse zu vermeiden, wird der Geh. der Legierungen an Si durch oxydierende Behandlung auf höchstens 0,1% zweckmäßig 0,05% u. darunter herabgedrückt. Späterer Zusatz von Si oder anderen Legierungsbestandteilen ist unschädlich. (**A. P. 1 689 043** vom 8/6. 1925, ausg. 23/10. 1928.) KÜHLING.

Soc. an. des Hauts Fourneaux, Forges et Aciéries de Pompey, Frankreich, *Nickelkupferstähle.* Die in üblicher Weise hergestellten Stähle enthalten außer Fe, C u. den in Stählen stets vorhandenen Mengen an Si, Mn, P u. Schwefel 0,2—0,5% Cu u. 0,2—0,4% Ni. Hinsichtlich Härte u. Festigkeit gleichen sie den bekannten, 2% Ni enthaltenden Stählen, sind diesen aber in der Beständigkeit gegen zerstörende Einww. überlegen. (**F. P. 643 924** vom 16/4. 1927, ausg. 25/9. 1928.) KÜHLING.

Deutsche Edelstahlwerke Akt.-Ges., Bochum, *Entzundern von metallischen Gegenständen aus rostfreiem Stahl*, dad. gek., daß einer Beizfl. HF u. bzw. oder fluorwasserstoffreie Salze, besonders Alkali- oder Erdalkalifluoride zugesetzt werden. — Die entzunderten Gegenstände erhalten ein vollkommen gleichmäßiges Aussehen. (**D. R. P. 467 307** Kl. 48 d vom 25/4. 1926, ausg. 23/10. 1928.) KÜHLING.

S. E. Sieurin, Höganäs, Schweden, *Eisenschlamm.* Gepulvertes u. brikettiertes Eisenerz wird in eine Mischung von überschüssiger Kohle u. CaO oder MgO eingebettet, unter Luftabschluß auf unterhalb des F. des Fe liegende Tempp. erhitzt u. nach Beendigung der Red. je nach dem Geh. der Asche an unverbrauchter Kohle schnell oder weniger schnell abgekühlt, um die Wiedervereinigung vorhandenen

Schwefels aus dem Fe zu verhüten. (E. P. 296 235 vom 6/12. 1927, ausg. 20/9. 1928.) Kühling.

Georg Balz, Eichenau, *Röstofen für Zinkblende* nach Patent 419308, dad. gek., daß in den Röstkammern mit aufsteigender Blende Abstreicher neben den Rührzähnen so eingebaut sind, daß sie sich in der Bewegungsrichtung des Ofens unmittelbar hinter den Rührzähnen befinden, u. diesen gegenüber in der Transportrichtung des Röstgutes seitlich so versetzt sind, daß die Bldg. von Blendehaufen vermieden wird, deren Kämme in den Bereich der Rührzähne gelangen. — (D. R. P. 468 166 Kl. 40 a vom 23/10. 1924, ausg. 6/11. 1928. Zus. zu D. R. P. 419308; C. 1926. I. 2238) Kühling.

American Smelting and Refining Co., New York, übert. von: **Franklin P. Lannon jr.**, Sand Springs, V. St. A., *Zinkstaub*. Die aus zinkhaltigen Rohstoffen in bekannter Weise entwickelten Zinkdämpfe werden in Kammern von erheblich größeren Ausmessungen als die Räume, in den das Zink verflüchtigt wird, geleitet, deren Wände aus guten Wärmeleitern bestehen u. in denen die eingetretenen Zinkdämpfe, z. B. mittels eines Ventilators in schnellen Umlauf versetzt werden. (A. P. 1 688 426 vom 1/2. 1927, ausg. 23/10. 1928.) Kühling.

E A Ashcroft, Waye House, England, *Zinngewinnung*. Den zu reduzierenden zinnhaltigen Stoffen wird ein Metall oder eine während der Red. metallbildende Verb. u. ein katalyt. wirkendes Salz zugesetzt u. die Mischung erhitzt. Das bei der Red. entstandene Sn legiert sich mit dem zugesetzten Metall. Vorzugsweise wird Ni verwendet entweder in Form von Metall, zweckmäßig als Reduktionsgefäß, oder als NiO oder $Ni(OH)_2$. Katalyt. wirkende Salze sind z. B. $ZnCl_2$, $FeCl_2$ u. $(NH_4)Cl$. (E. P. 295 805 vom 7/7. 1927, ausg. 13/9. 1928.) Kühling.

Allgemeine Elektro-Metallurgische Ges. m. b. H., Deutschland, *Verwertung armer metallführender Rückstände u. dgl.*, vorzugsweise Platinmetalle enthaltender Massen. Die Massen werden mit festen, fl. oder gasförmigen Red.-Mitteln erhitzt, unter Ausschluß oxydierender Einww., abgekühlt u. mit Magneten behandelt. Letztere ziehen gegebenenfalls neben Ni u. Co vorhandene Platinmetalle an. Das Verf. ermöglicht die Gewinnung von Platinmetallen aus Erzen, welche so arm an diesen Metallen sind, daß ihre Verarbeitung in üblicher Weise nicht lohnt. (F. P. 644 051 vom 16/11. 1927, ausg. 2/10. 1928. D. Prior. 29/11. 1926.) Kühling.

Dow Chemical Co., übert. von: **John A. Gann**, Midland, V. St. A., *Magnesiumlegierungen*. Die Legierungen bestehen aus etwa 90% Mg, 8—9% Al u. weniger als 1,5% Cu, Cd oder Zn oder mehrerer dieser Metalle. Die Erzeugnisse sind durch Härte u. Zugfestigkeit ausgezeichnet. (A. P. 1 688 043 vom 27/10. 1921, ausg. 16/10. 1928.) Kühling.

T. Goldschmidt Akt.-Ges., Essen, *Aluminiumlegierungen*. Al wird zunächst mit einem oder mehreren der Metalle Ca, Ba, Sr u. Be, dann mit einem oder mehreren der Elemente Ti, V, Mo, W, Cr, Fe, Mn u. B, gegebenenfalls auch mit einem oder mehreren der Elemente bzw. Verbb. Mg, Zn, Cu, Co, Ni, Ce, Si, Lithium- u. Magnesiumsilicid legiert. Die Erzeugnisse dienen als Lagermetalle. (E. P. 295 265 vom 25/2. 1927, Auszug veröff. 3/10. 1928. Prior. 25/2. 1926.) Kühling.

Lee S. Smith & Son Mfg. Co., übert. von: **Clarence Charles Vogt**, Pittsburgh, und **John William Harsch**, Philadelphia, *Legierungen für zahnärztliche Zwecke*. Legierungen von Ag u. Sn werden kleine Mengen Cu, gegebenenfalls Zn u. Ni oder Co beilegiert. (Can. P. 267 162 vom 28/4. 1925, ausg. 28/12. 1926.) Kühling.

Lumen Bearing Co., übert. von: **Christopher H. Bierbaum**, Buffalo, V. St. A., *Lagermetalle*. Die Metalle enthalten neben dem Hauptbestandteil Cu geringere Mengen Sn, Cu u. gegebenenfalls Pb. Besonders bewährt hat sich eine Legierung, welche 84,5% Cu, 10,5% Sn u. 5% Ni enthält. (A. P. 1 687 924 vom 4/6. 1926, ausg. 16/10. 1928.) Kühling.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Lagermetalle*. Bleiantimonlegierungen mit einem Geh. von 4—13% Sb werden kleine Mengen Al oder Erdalkalimetall oder Al u. Erdalkalimetall beilegiert, die erstarrte M. einer therm. Nachbehandlung, z. B. einem 10-stdg. Erhitzen bei 200—230°, unterzogen u. sehr langsam abgekühlt. Die Erzeugnisse sind sehr stoßfest u. widerstehen zerstörenden Einflüssen. (F. P. 643 041 vom 27/10. 1927, ausg. 8/9. 1928. D. Prior. 12/11. 1926.) Kühling.

Clifton D. Pettis, New York, *Gießen von Metallen*. Die Innenflächen der aus Metall, SiC o. dgl. bestehenden Gußformen werden vor dem jedesmaligen Gießen mit Öl bestrichen. Die Lebensdauer der Formen wird durch diese Maßnahme wesentlich verlängert. (A. P. 1 688 350 vom 13/3. 1925, ausg. 23/10. 1928.) Kühling.

Porter W. Shimer und **Edward B. Shimer**, Easton, V. St. A., *Dichte Eisengüsse.* Die Träger für die Seelen der Gußformen werden mittels Borsäurelsg. gereinigt, in einer gepulverten Mischung von Spiegeleisen, Phosphoreisen u. H_3BO_3 gewalzt u. in nicht oxydierender Atm. bis zum Schmelzen des Metallpulvers erhitzt. Beim Gießen von Eisen in mit diesen Trägern beschickten Formen verschmelzen die Oberflächenschichten der Träger mit dem eingegossenen Metall. (**A. P. 1 687 799** vom 7/8. 1925, ausg. 16/10. 1928.) Kühling.

F. Jordan, Wickede, *Metallüberzüge auf Metallen.* Etwa 6 mm dicke Bleche der zu überziehenden Metalle, wie Fe, werden in h. Zustande mit Blechen des Belagmetalles, z. B. Al, zusammengewalzt. (**E. P. 296 474** vom 1/6. 1927, ausg. 27/9. 1928.) Kühl.

Ernest Palner Clarkson und **Cecil James Mac Kay**, Toronto, Kanada, *Schutzüberzüge auf Metallen.* Die zu schützenden Metalle werden mit h. wss. Lsgg. behandelt, welche NaOH u. $NaHSO_4$ oder $NaNO_3$ enthalten. (**Can. P. 267 762** vom 21/5. 1926, ausg. 18/1. 1927.) Kühling.

Union Trust Co., Cleveland, übert. von: **George N. Steigerwald**, Philadelphia, *Verlöten eiserner und Stahlgegenstände.* Die zu verlötenden Teile werden mittels Lichtbogens verschmolzen. (**A. P. 1 688 360** vom 23/3. 1923, ausg. 23/10. 1928.) Kühling.

La Lhocoryne, Frankreich, *Lötmittel für Aluminium und Aluminiumlegierungen.* Das Mittel besteht aus einer Mischung von in überwiegender Menge vorhandenem, wasserfreiem, gepulvertem $ZnCl_2$, NH_4Br u. NaF, z. B. 90 Teilen $ZnCl_2$, 8 Teilen NH_4Br u. 2 Teilen NaF. (**F. P. 642 778** vom 31/3. 1927, ausg. 4/9. 1928.) Kühling.

American Machine and Foundry Co., V. St. A., *Lötmetall.* Zu geschmolzenem Pb wird eine kleine Menge $Pb_3(PO_3)_2$, am besten 0,1% gegeben u. die Legierung zu Stücken, Stäben o. dgl. vergossen. Die Erzeugnisse sind leichtfl. u. haften gut an den Lötflächen. Sie bilden einen vollwertigen Ersatz für die bekannten, aus Pb u. 40% u. mehr Sn bestehenden Lötmetalle. Zur Verbesserung des Aussehens der Lötstellen kann man ihnen noch etwa 1% Al, Sb, Sn oder Zn beilegieren. (**F. P. 642 979** vom 25/10. 1927, ausg. 7/9. 1928.) Kühling.

Hugo Krause, Galvanotechnik ‹Galvanostegie und Galvanoplastik›. 5., erg. Aufl. Leipzig: M. Jänecke 1928. (VIII, 237 S.) 8°. = Bibliothek d. ges. Technik. 261. p. M. 5.40.

IX. Organische Präparate.

Horst Brückner, *Über eine neue Herstellungsmethode von Monochloressigsäure.* Kurze Wiedergabe der C. **1928**. I. 2076 referierten Arbeit. (Ztschr. physikal. chem. Unterr. **41**. 269—71. Nov./Dez. 1928.) Röll.

Michael George Corson, V. St. A., *Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus Calciumcarbid.* Man läßt in einem Autoklaven CaC_2 auf Alkohole, Phenole oder deren Cl_2-Derivv. bei 150—300° u. unter 12—40 at Druck einwirken u. erhält KW-stoffe, die Derivv. des C_2H_2 sind. Aus A. erhält man nach der Formel:

$$2(C_2H_5OH) + CaC_2 = Ca(OH)_2 + C_2H_5—C{\equiv}C—C_2H_5$$

Diäthylacetylen. Durch katalyt. Hydrierung unter Druck kann dieses in *n-Hexan* $C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ übergeführt werden. — Aus Monochlorbenzol u. CaC_2 erhält man *Diphenylacetylen* (*Tolan*), das durch Hydrierung in Diphenyläthan umgewandelt werden kann. Das Diphenylacetylen kann durch Hydrierung auch in *Diphenyläthylen* (*Stilben*) übergeführt werden. Man kann auch *Toluol* durch Einw. von akt. Metallen, wie Zn, Mg, Na, Al, Sn u. gasförmigem HCl auf Diphenyläthan erhalten. — In gleicher Weise können auch *CH_3OH, Propylalkohol, Phenol, Kresol*, Benzoldichlorid u. dgl. mit CaC_2 umgesetzt werden. (**F. P. 642 170** vom 11/10. 1927, ausg. 23/8. 1928. A. Prior. 14/10. 1926.) Dersin.

Verein für chemische Industrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Ausführung von Gasreaktionen* (Herst. von *CH_4, Methanol, Essigsäureanhydrid, CH_3COOH* u. *$SOCl_2$*). Die gasförmigen miteinander zur Rk. zu bringenden Stoffe bringt man auf die beiden Seiten einer porösen Scheidewand. (**Schwz. P. 127 243** vom 27/5. 1926, ausg. 16/8. 1928.) Kausch.

Ralph H. Mc Kee, New York, *Hydrolyse von Methylchlorid.* Methylchlorid wird, zwecks Herst. von *Methylalkohol*, mit Wasserdampf bei erhöhter Temp. (350—375°), gegebenenfalls unter Zusatz eines gasförmigen Verdünnungsmittels, über ein *Hydroxyd* eines *Metalls* der *alkal. Erden*, wie z. B. Ca-, Ba- u. *Magnesiumhydroxyd*, geleitet. Das

Methylchlorid wird aus CH_4 u. Cl_2 erhalten. (**A. P. 1 688 726** vom 7/9. 1922, ausg. 23/10. 1928.) Ullrich.

Metallbank und Metallurgische Ges. Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Glycerinestern* durch Erhitzen von Glycerin mit Fettsäuren oder mit einem Gemisch derselben mit Ölen oder Fetten im Vakuum, das noch dadurch bis auf 2 mm erhöht wird, daß zwischen Destillationsblase u. Kondensator ein Injektor geschaltet wird. (**E. P. 291 767** vom 8/6. 1928, Auszug veröff. 1/8. 1928. Prior. 8/6. 1927.) M. F. Mü.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Formaldehydlösungen*, dad. gek., daß man *polymeren Formaldehyd* mit W. auf Tempp. über 100° erwärmt. An Stelle von polymerem Formaldehyd können auch Kondensationsprodd. aus HCHO treten. So z. B. wird fester, trockener Paraformaldehyd mit einem Geh. von 92% HCHO mit der entsprechenden Menge W. bei 140° in 15 Min. in 30%ig. klare Lsg. übergeführt. (**F. P. 641 750** vom 3/10. 1927, ausg. 9/8. 1928. D. Prior. 8/10. 1926.) Ullreich.

Schering-Kahlbaum Akt.-Ges., Berlin, *Darstellung von Alkyl-β-halogenäthylketonen. Äthylen* wird in Ggw. von Kondensationsmitteln bzw. Katalysatoren, wie wasserfreies *Aluminiumhalogenid* oder *Eisenhalogenid*, auf *Acylhalogenid* einwirken gelassen u. die entstandene Masse wird nach der Rk. mit W., zweckmäßig unter Kühlung, behandelt. Die Rk. verläuft nach der Gleichung:

$$CH_2:CH_2 + R\cdot CO\,Hal = CH_2\,Hal\cdot CH_2\cdot COR$$

Man erhält so aus *Acetylchlorid* u. Äthylen: *Methyl-β-chloräthylketon* u. aus *Acetylbromid*: *Methyl-β-bromäthylketon*. (**E. P. 282 412** vom 14/12. 1927, Auszug veröff. 15/2. 1928. D. Prior. 15/12. 1926.) Ullrich.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware, übert. von: **Edmund B. Middleton**, Parlin, New Jersey, V. St. A., *Acetylieren von Kohlehydraten*. Man leitet *Keten* in eine Suspension von *Cellulose* in Eg., der als Katalysator geringe Mengen H_2SO_4 enthält, ein; beim Eingießen in W. fällt eine in Chlf. l. Acetylcellulose aus, die durch Hydrolyse in die acetonlösliche Form übergeführt werden kann. In der gleichen Weise kann man Stärke u. andere Kohlehydrate acetylieren. (**A. P. 1 685 220** vom 3/6. 1925, ausg. 25/9. 1928.) Franz.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Deutschland, *Blausäure*. Stark. vorzugsweise mit NH_3 oder NH_3 enthaltenden Gasen, verd. Dämpfe von Formamid oder Gemischen von $CHO\cdot NH_2$ u. $H\cdot COONH_4$ werden bei 300° übersteigenden Tempp. mit großer Geschwindigkeit über metall. Katalysatoren, wie Stahl, Ni oder Al oder durch Röhren o. dgl. geleitet, welche aus den katalyt. wirkenden Metallen gefertigt sind. (**F. P. 33 225** vom 25/3. 1927, ausg. 20/8. 1928. D. Prior. 10/4. 1926. Zus. zu **F. P. 606 843**; **C. 1926. II. 2222.**) Kühling.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Cyanverbindungen*. Gemische gasförmiger Kohlenstoff- u. Stickstoffverbb., vorzugsweise Gemische von CO u. NH_3 werden über Katalysatoren geleitet, welche aus Carbiden der Eisengruppe bestehen oder sie, zweckmäßig neben metall. oder gebundenem Mo, Mn, W, Ce, Ti oder Cu enthalten. Die Reaktionstempp. liegen verhältnismäßig tief, z. B. bei 450°. (**F. P. 643 039** vom 27/10. 1927, ausg. 8/9. 1928. D. Prior. 30/10. 1926.) Kühling.

Tower Mfg. Co., Inc., New York, übert. von: **Alfred Miller**, Buffalo, New York, *Reinigung von p-Nitranilin*. Die bei der Darst. von p-Nitranilin aus p-Nitrochlorbenzol u. NH_3 gebildeten Nebenprodd., die bei der Diazotierung einen flockigen Nd. verursachen, werden durch Behandlung mit geringen Mengen von Reduktionsmitteln entfernt, ohne daß das p-Nitranilin selbst angegriffen wird. — Z. B. Man suspendiert 160 Teile rohes *p-Nitranilin* in 2800 Teilen W., setzt eine aus $6^1/_2$—8 Teilen krystallisierte Na_2S u. 200 Teilen W. erhaltene filtrierte Lsg. zu, u. erhitzt unter Rühren auf 95—100°. Nach Abkühlen auf 40—45° wird das, eine klare Diazolösung gebende, p-Nitranilin abfiltriert u. mit W. gewaschen. In ähnlicher Weise erfolgt die Reinigung mittels 2—$2^1/_2$ Tln. $(NH_4)_2S$ oder 2 Tln. $SnCl_2$ u. 2 Tln. NH_4Cl oder 2—3 Tln. $SnCl_2$ u. 2—3 Teilen HCl (20° Bé). (**A. P. 1 673 154** vom 14/7. 1925, ausg. 12/6. 1928.) Hoppe.

Carbide and Carbon Chemicals Corp., New York, übert. von: **Fred. W. Lommen**, Pittsburgh, Pennsylvania, *Herstellung von Alkoholen der Olefinreihe*. Der dem ungesätt. Alkohol entsprechende Aldehyd, z. B. *Zimtaldehyd*, wird in Ggw. von *Aluminiumbutylat*, bei etwa 100° mit einem Alkohol der Paraffinreihe, z. B. *Butylalkohol*, nach der allgemeinen Gleichung:

$$R\cdot CH:CH\cdot CHO + R'CH_2OH = R'\cdot CHO + R\cdot CH:CH\cdot CH\cdot CH_2OH$$

zu *Zimtalkohol* umgesetzt. (**A. P. 1 688 083** vom 7/6. 1926, ausg. 16/10. 1928.) Ullr.

Scottish Dyes Ltd. und **John Thomas**, Carlisle, *Herstellung von 2-Chloranthrachinon. 4-Chlorbenzoyl-o-benzoesäure* wird mit der 10fachen Menge 90%iger H_2SO_4 1 Stde. unter Rühren auf ca. 70° erhitzt, worauf das beim Abkühlen auskrystallisierende *2-Chloranthrachinon* abfiltriert u. mit W. gewaschen wird. Die als Filtrat erhaltene H_2SO_4 wird durch Zusatz von SO_3 oder Oleum auf die ursprüngliche Konz. gebracht u. wie vorstehend wieder verwendet. (**E. P. 248 411** vom 8/9. 1924, ausg. 14/4. 1926.) Hoppe.

Scottish Dyes Ltd., **Hugh Albert Edward Drescher**, **William Smith** und **John Thomas**, Grangemouth, Schottland, *Herstellung von Aminoanthrachinonderivaten.* 4-Halogen- oder 4-Methyl-3-aminobenzoyl-o-benzoesäuren geben bei der Kondensation mit konz. H_2SO_4 2 isomere Aminoanthrachinonderivv., ein α- u. ein β-Aminoanthrachinon, die vor oder nach weiterer Halogenierung durch H_2SO_4 bestimmter Konz., durch konz. HCl oder mittels organ. Lösungsmm. getrennt werden. — Z. B. die bei der Kondensation von *3-Amino-4-chlorbenzoyl-o-benzoesäure* mittels konz. H_2SO_4 erhaltene Lsg. oder eine Lsg. des Kondensationsprod. in der 6-fachen Menge 100%iger H_2SO_4 wird mit W. bis zur Konz. von 80% verd. u. auf 120° erwärmt. Nach Erkalten wird das abgeschiedene *2-Amino-3-chloranthrachinon* (F. 310—311,5°) abfiltriert u. mit 80%ig. H_2SO_4 gewaschen. Aus dem Filtrat gewinnt man nach weiterem Verdünnen auf 55% u. Erhitzen auf 110—120° *1-Amino-2-chloranthrachinon* (F. 196 bis 197°). Wird das Gemisch der Aminochloranthrachinone, z. B. in verd. schwefelsaurer Suspension oder in Nitrobzl. bromiert oder chloriert u. sodann wie vorstehend getrennt, so erhält man entsprechend: *1-Brom-2-amino-3-chloranthrachinon* (klar orange, kondensierbar zu *chlorierten Indanthrenen* u. *Flavanthrenen*) u. *1-Amino-2-chlor-4-bromanthrachinon* (F. 219°, dunkelziegelrot, mit aromat. Aminen blaue Farbstoffe) bzw. *1,3-Dichlor-2-aminoanthrachinon* (klar orange, F. 227,5—228°). Die gleiche Trennungsmethode kann auf Aminobromanthrachinone angewendet werden, die aus *4-Brombenzoyl-o-benzoesäure* durch Nitrieren, Red. zu *3-Amino-4-brombenzoyl-o-benzoesäure* u. Ringschluß erhalten werden, oder auf das Gemisch der Aminomethylanthrachinone, erhältlich durch Erhitzen von *3-Amino-4-methylbenzoyl-o-benzoesäure* mit der 6-fachen Menge Monohydrat während 15 Min. auf 180°, oder auf entsprechende Halogenierungsprod. Es werden so dargestellt: *2-Amino-3-bromanthrachinon* (gelborange, F. 305—306,5°), *1-Amino-2-bromanthrachinon* (hellrot, F. 203—215°), *Dibrom-2-aminoanthrachinon* (rotgelb, F. ca. 240°), *2-Amino-3-methylanthrachinon* (aus Dichlorbzl. orangerote Krystalle, F. 259—260°), *1-Brom-2-amino-3-methylanthrachinon* (orange, F. 192—193°). Weitere Beispiele betreffen die Trennung mittels h. konz. HCl, in der die α-Aminoverbb. leichter l. sind, oder durch Umlösen aus organ. Lösungsmm., insbesondere Anilin, Nitrobzl., Tetrachloräthan u. Solventnaphtha, aus denen sich die β-Aminoverbb. abscheiden. (**E. P. 264 916** vom 21/7. 1925, ausg. 24/2. 1927. **Schwz. P. 125 007** vom 20/7. 1926, ausg. 16/3. 1928. E. Prior. 21/7. 1925 u. 21/5. 1926.) Hoppe.

British Dyestuffs Corp. Ltd., und **Arnold Shepherdson**, Manchester, *Herstellung von Arylaminoanthrachinonderivaten.* Halogenanthrachinonderivv. ohne Sulfogruppen werden mit aromat. Aminen umgesetzt. An Stelle des sonst üblichen großen Überschusses an Arylamin oder eines organ. Lösungsm. dient krystallin. Na-Acetat oder ein Gemisch von Na-Acetat u. W. als Verdünnungs- oder Flußmittel u. gleichzeitig als säurebindendes Mittel. — Z. B. 5 Teile *2,4-Dibrom-1-aminoanthrachinon*, 10 Teile krystallisiertes Na-Acetat, 6 Teile *p-Toluidin* u. 0,1 Teile Cu-Acetat werden unter Rühren 6 Stdn. auf 110° erhitzt. Durch Eingießen in ca. 3% HCl erfolgt Abscheidung des gebildeten *1-Amino-2-brom-4-p-toluidinanthrachinons*, das durch Lösen in konz. H_2SO_4 u. allmähliche Fällung mit W. gereinigt wird. Analog werden erhalten: *1-Methylamino-4-p-toluidinanthrachinon* aus *1-Methylamino-4-bromanthrachinon* u. *1,5-Di-p-toluidinoanthrachinon* bei 5 std. Erhitzen auf 180° aus *1,5-Dichloranthrachinon*. (**E. P. 271 602** vom 27/5. 1926, ausg. 23/6. 1927. **F. P. 626 668** vom 23/12. 1926, ausg. 16/9. 1927. E. Prior. 27/3. 1926.) Hoppe.

Heinrich von Diesbach, Balterswyl (Schweiz), *Herstellung eines neuen Anthrachinonderivates*, dad. gek., daß man *Methyloltrichloracetamid* (vgl. Liebigs Ann. **343**. 305) mit *2-Oxyanthrachinon* kondensiert. — Z. B. trägt man in eine Lsg. von 2 Teilen 2-Oxyanthrachinon in 30 Teilen konz. H_2SO_4 allmählich unter Kühlung 1,8 Teile Methyloltrichloracetamid ein u. läßt längere Zeit stehen. Nach Aufgießen auf Eis wird der Nd. abfiltriert, mit w. W. von unverändertem 2-Oxyanthrachinon befreit, getrocknet u. mit Bzl. ausgezogen. Das durch Umkrystallisieren des Bzl.-Extraktes aus Eg.

erhaltene Prod., wahrscheinlich *1-Trichloracetylaminomethyl-2-oxyanthrachinon*, bildet grünlichgelbe Krystalle, F. 215°, unl. in W., wl. in A., leichter in anderen organ. Lösungsmm., l. in Ätzalkalien mit brauner, in konz. H_2SO_4 mit rotbrauner Farbe. (**Schwz. P. 124526** vom 23/9. 1926, ausg. 1/2. 1928.) Hoppe.

British Dyestuffs Corp. Ltd., **Hugh Mills Bunbury** und **Robert Robinson**, Manchester, *Monooxaminsäuren von Diaminoanthrachinonen*. Beim Erhitzen von Diaminoanthrachinonen mit Oxalsäure u. W. auf 105—110° wird nur eine Aminogruppe acidyliert, so daß die andere zu weiteren Umsetzungen fähig bleibt. — Z. B. erhitzt man *1,5-Diaminoanthrachinon* mit der 4fachen Menge krystallin. Oxalsäure u. 2 Teilen W. $2^1/_2$ Stdn. im Ölbade auf 105—110° unter Rühren u. allmählichem Ersatz des verdampfenden W. u. kocht die Schmelze mit W. aus, wobei die *Monooxaminsäure* des *1,5-Diaminoanthrachinons* in 94—96%ig. Ausbeute erhalten wird. In gleicher Weise entstehen *Monooxaminsäuren* von *1,4-* u. *1,8-Diaminoanthrachinon*, *Diaminoanthrarufin*, *Diaminochrysazin* u. dgl. Alle diese sind dunkelrote bis violette Pulver, wl. in W. u. Alkalien, mäßig l. in h. konz. NH_3, u. werden aus diesen Lsgg. durch Säuren als Gele gefällt. Beim Erhitzen auf 180—190° entstehen unter CO_2-Abspaltung *Formylaminoderivv.* (**E. P. 250883** vom 19/12. 1924, ausg. 13/5. 1926.) Hoppe.

British Dyestuffs Corp. Ltd., **Hugh Mills Bunbury** und **Robert Robinson**, Manchester, *Herstellung von Aminodianthrimiden* durch Umsetzung von Diaminoanthrachinonmonooxaminsäuren (erhalten nach E. P. 250883; vgl. vorst. Ref.) mit Halogenanthrachinonen u. darauffolgende Abspaltung der Säurereste. — Z. B. Man erhitzt 10 Teile *1,5-Diaminoanthrachinonmonooxaminsäure*, 11,4 Teile *4-Benzoylamino-1-chloranthrachinon*, 3 Teile geschmolzenes Na-Acetat u. 0,3 Teile Cu-Pulver mit 100 Teilen Nitrobenzol 15 Stdn. zum gelinden Sieden, filtriert bei 70—80° u. wäscht mit A. Durch $2^1/_2$—3 std. Erhitzen des Reaktionsprod. mit der 20fachen Menge 70% H_2SO_4 auf 100° wird das *4,5'-Diamino-1,1'-dianthrimid* erhalten. An Stelle der freien Oxaminsäure können auch ihre Salze, z. B. das Ba-Salz angewendet werden. Analog entsteht *5,5'-Diamino-1,1'-dianthrimid* aus *1,5-Diaminoanthrachinonmonooxaminsäure* u. *5-Benzoylamino-1-chloranthrachinon*. (**E. P. 248866** vom 19/12. 1924, ausg. 8/4. 1926. **A. P. 1616109** vom 17/10. 1925, ausg. 1/2. 1927. E. Prior. 19/12. 1924.) Hoppe.

British Dyestuffs Corp. Ltd. und **William Wyndham Tatum**, Manchester, *Herstellung von Leuko-1,4-diaminoanthrachinon und Derivaten*. Chinizarin oder 1-Amino-4-oxyanthrachinon wird mit NH_3 oder prim. oder sek. aliphat. Aminen in wss. Lsg. u. bei Ggw. eines geeigneten Reduktionsmittels, wie $Na_2S_2O_4$, umgesetzt. — Z. B. erhitzt man im Autoklaven 100 Teile *Chinizarin*, 108 Teile $Na_2S_2O_4$ (85%ig.) u. 450 Teile wss. NH_3 (D. 0,88—0,92) 6 Stdn. auf 70—90°, filtriert k. u. wäscht das in grünen oder braunen Krystallen nahezu rein erhaltene *Leuko-1,4-diaminoanthrachinon* mit w. W. In gleicher Weise werden durch Umsetzen mit wss. Methylaminlsg. erhalten: Aus *1-Amino-4-oxyanthrachinon Leuko-1,4-dimethyldiaminoanthrachinon*, aus *Diaminoanthrarufin* oder *Diaminochrysazin Leuko-5-oxy-8-amino-1,4-dimethyldiaminoanthrachinon* u. aus *Alizarinbordeaux Leuko-dioxy-1,4-dimethyldiaminoanthrachinon*. (**E. P. 268891** vom 11/1. 1926, ausg. 5/5. 1927. **F. P. 625477** vom 30/11. 1926, ausg. 11/8. 1927. E. Prior. 11/1. 1926.) Hoppe.

British Dyestuffs Corp. Ltd und **William Wyndham Tatum**, Manchester. *Herstellung von 1,4-Diaminoanthrachinon und Derivaten*. Die *Leukoverbb.* von *1,4-Diaminoanthrachinon* u. Derivv. wie *1,4-Dimethyldiaminoanthrachinon*, *5-Oxy-1,4-dimethyldiaminoanthrachinon*, *5-Oxy-8-amino-1,4-dimethyldiaminoanthrachinon* u. *5,6-Dioxy-1,4-dimethyldiaminoanthrachinon* (erhältlich nach E. P. 268 891; vgl. vorst. Ref.) werden in Form ihrer Salze, insbesondere der Hydrochloride, in einem organ. Lösungsm. zu den entsprechenden Anthrachinonderivv. oxydiert. In Lsg. von Nitrobenzol erübrigt sich der Zusatz eines besonderen Oxydationsmittels. — Z. B. in eine Suspension von *Leuko-1,4-diaminoanthrachinon* in der 5fachen Menge Nitrobenzol wird gasförmige HCl eingeleitet, bis die braune Farbe über grüngelb nach braungelb umschlägt u. eine Probe in überschüssigem Nitrobenzol unl. ist. Durch 1 std. Erhitzen auf 110—140° erfolgt die Oxydation zu *1,4-Diaminoanthrachinonhydrochlorid*, aus dem wie üblich die freie Base erhalten wird. Analog wird aus der entsprechenden Leukoverb. das *5-Oxy-8-amino-1,4-dimethyldiaminoanthrachinon* erhalten. Blaues Pulver unl. in W., l. in verd. Mineralsäuren mit purpurner, in Eg. mit blauer, u. in konz. H_2SO_4 mit rotbrauner Farbe, die auf Zusatz von H_3BO_3 nach blau umschlägt. *Acetatseide* wird aus wss.

Suspension klar grünblau angefärbt. (**E. P. 270779** vom 11/1. 1926, ausg. 9/6. 1927. **F. P. 626198** vom 14/12. 1926, ausg. 31/8. 1927. E. Prior. 11/1. 1926.) Hoppe.

British Dyestuffs Corp. Ltd., Arnold Shepherdson, William Wyndham Tatum und **Hugh Mills Bunbury**, *Darstellung von 2,3-Dihalogen-1,4-diaminoanthrachinon.* Leuko-1,4-diaminoanthrachinon (erhältlich nach E. P. 268 891; vgl. vorvorst. Ref.) wird in indifferenten oder oxydierenden Lösungsmm. mit Halogenen behandelt. — Z. B. In ein Gemisch von *Leuko-1,4-diaminoanthrachinon* u. der 6fachen Menge Nitrobenzol wird unter Rühren bei 35—50°, gegebenenfalls bei Ggw. kleiner Mengen J oder S als Katalysator, Cl_2 eingeleitet bis eine Probe sd. W. nicht mehr purpurn färbt. Das infolge der freiwerdenden HCl als Hydrochlorid abgeschiedene Reaktionsprod. wird abfiltriert u. mit alkoh. NH_3 neutralisiert. Reines *2,3-Dichlor-1,4-diaminoanthrachinon* wird in guter Ausbeute erhalten. An Stelle von Nitrobenzol kann auch ein indifferentes Lösungsm., wie Dichlorbenzol, verwendet werden. (**E. P. 271023** vom 11/1. 1926, ausg. 9/6. 1927.) Hoppe.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Bz-1-Phenylbenzanthron.* Das aus Anthron u. Zimtaldehyd erhältliche Kondensationsprod. wird für sich oder in geeigneten Suspensions- oder organ. Lösungsmm. auf höhere Temp. (240—300°) erhitzt. — So erhält man z. B. aus 10 Teilen *Cinnamylidenanthron* in 5 Teilen α-*Chlornaphthalin* bei 240—250° 60% der Theorie an *Bz-1-Phenylbenzanthron.* (**Schwz. P. 127033** vom 28/2. 1927, ausg. 1/8. 1928.) Ullrich.

Grasselli Dyestuff Corp., New York, übert. von: **Karl Zahn** und **Paul Ochwat**, Höchst a. M., *Herstellung von Derivaten des Dibenzanthronyls*, dad. gek., daß Äther des Bz-1-Jod-Ba-2-oxybenzanthrons in einem indifferenten Lösungsm. mit Cu-Pulver erhitzt werden. — Die entstehenden Diäther des Bz-2-Bz-2'-Dioxy-Bz-1, Bz-1'-dibenzanthronyls können durch alkal. Kondensationsmittel in wertvolle Farbstoffe der Dibenzanthronreihe übergeführt werden. — Z. B. Man erhitzt 10 Teile *Bz-1-Jod-Bz-2-methoxybenzanthron* (F. 248°) in 50 Teilen Nitrobzl. mit 10 Teilen Cu-Pulver 5 Stdn. zum Sieden u. filtriert die h. Lsg. Das beim Erkalten des Filtrats abgeschiedene *Bz-2-Bz2'-Dimethoxy-Bz-1-Bz-1'-dibenzanthronyl* bildet braune Nadeln, F. 387—390° u. gibt mit konz. H_2SO_4 weinrote Lsg. (**A. P. 1675014** vom 28/12 1926, ausg. 26/6. 1928. D. Prior. 30/12. 1926.) Hoppe.

Goodyear Tire & Rubber Co., Akron, Ohio, übert. von: **Lorin Beryl Sebrell**, Cuyahoga Falls, und **Jan Teppema**, Tallmadge, Ohio, V. St. A., *Herstellung von Mercaptothiazolen.* o-Nitrohalogenbenzole oder o-Dinitrodiaryldisulfide werden mit wss. Lsgg. von Alkalisulfiden bzw. Sulfhydraten in Ggw. von CS_2 u. H_2S, gegebenenfalls unter Druck u. bei erhöhter Temp., reduziert. — Z. B. Man suspendiert *o-Nitrochlorbenzol* in einer wss., vorher mit H_2S gesätt. Na_2S-Lsg. u. leitet bei 60—90° einen mit CS_2 gesätt. Strom von H_2S ein. CS_2 kann auch in fl. Form zugesetzt werden. Nach Abblasen mit W.-Dampf wird durch Ansäuern der Lsg. ziemlich reines *Mercaptobenzthiazol* in ca. 90% Ausbeute erhalten. Die Rk. verläuft in gleicher Weise ausgehend von *o-Dinitrodiphenyldisulfid* u. läßt sich ganz allgemein auf Verbb. übertragen, welche eine Nitrogruppe u. ein Halogen- oder S-Atom an vic. C-Atomen haben (vgl. Teppema u. Sebrell, C. **1927**. II. 1270). (**A. PP. 1662015** vom 17/6. 1925, ausg. 6/3. 1928 u. **1669630** vom 17/6. 1925, ausg. 15/5. 1928. **E. P. 282947** vom 9/11. 1926, ausg. 26/1. 1928. **Aust. P. 4928/1926** vom 26/11. 1926, ausg. 31/3. 1927.) Hoppe.

Goodyear Tire & Rubber Co., übert. von: **William J. Kelly**, Akron, Ohio, V. St. A., *Herstellung von Mercaptobenzthiazol. Anilin* wird mit S u. 15—20% Überschuß CS_2 unter Druck bei Tempp. über 150° in Rk. gebracht. Die günstigsten Ausbeuten an *Mercaptobenzthiazol* (ca. 95—97% d. Th.) werden bei 250—285° u. einem Druck von 30—50 kg/qcm erzielt. An Stelle von Anilin können allgemein aromat. Amine mit freier o-Stellung, desgl. auch aromat. Diamine u. dgl. als Ausgangsstoffe dienen. (**A. P. 1631871** vom 7/8. 1922, ausg. 7/7. 1927. **E. P. 283679** vom 9/11. 1926, ausg. 9/2. 1928. **F. P. 628049** vom 8/11. 1926, ausg. 17/10. 1927.) Hoppe.

Lorin Beryl Sebrell, Cuyahoga Falls, Ohio, V. St. A., *Herstellung von Mercaptobenzthiazol.* Eine Mischung von *Anilin*, CS_2 u. Schwefel wird in Ggw. von gasförmigem oder wss. NH_3 im Autoklaven auf Tempp. über 100° erhitzt. Durch das NH_3 wird die als Zwischenprod. entstehende Phenyldithiocarbaminsäure gebunden (vgl. Sebrell u. B. C. **1924**. I. 1197) u. die Bldg. von Anilidobenzthiazol vermieden. Die günstigsten Ausbeuten an *Mercaptobenzthiazol* werden bei 175—250° u. einem Druck von 40 bis 65 kg/qcm erhalten. (**E. P. 283661** vom 26/10. 1926, ausg. 9/2. 1928.) Hoppe.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

E. Belani, *Die Notwendigkeit säurefester Gefäße und Apparate in der Färberei.* Als geeignet wird bezeichnet eine hoch säurebeständige Schamotte-Steinqualität aus schwer schmelzbaren Edeltonen, welche man bis zur Sinterung im Scherben durch u. durch brennt. Der hohe Brand macht das Material gegen alle Säuren fast unempfindlich. Die große Dichte des gesinterten Scherbens läßt ein Glasieren der Steine oder Platten als überflüssig erscheinen. Abbildungen vom Stellawerk A.-G. vorm. Wilisch u. Co. in Breslau ausgeführter Anlagen sind beigefügt. (Leipziger Monatsschr. Textil-Ind. **43**. 443—44. 1928.) Süvern.

E. Elöd und **E. Silva**, *Studien über Beiz- und Färbevorgänge.* VIII. Mitt. (VII vgl. C. **1928**. I. 1331.) Vff. untersuchen, wie weit mit Hilfe der Donnanschen Membrantheorie Aufschlüsse über den Vorgang der Einw. von Säuren auf Hautsubstanz, Wolle u. Seide zu gewinnen ist, um auf Grund dieser Erkenntnisse Teilvorgänge der Einbadchromgerbung, der Zinnbeschwerung der Naturseide, der mineral. Beize der Schafwolle sowie der Färbens tier. Faserstoffe mit sauren Farbstoffen zu erfassen. Die Theorie von Donnan wird, insbesondere die Voraussetzungen für ihre Anwendbarkeit, kurz diskutiert u. die Ansichten von Procter u. Wilson (C. **1916**. II. 401) sowie von J. Loeb (Die Eiweißkörper, Berlin 1927. 44ff.) besprochen; die Kritik von Küntzel (C. **1927**. I. 407) an diesen Arbeiten wird zurückgewiesen. Vff. zeigen, daß für die untersuchten Systeme — Hautsubstanz u. Wolle, als Säure wurde HCl gewählt — die Bedingungen für das Auftreten eines Membrangleichgewichts gegeben sind: 1. Es besteht ein gewisser Zwang, der die freie Diffusion einer oder mehrerer geladenen oder ionisierten Bestandteile verhindert, denn aus Analogieschlüssen kann angenommen werden, daß Hautsubstanz usw. dieselbe Membranwrkg. ausüben wie Gelatine nach Procter. 2. Es besteht ein Gleichgewicht: Protein + HCl = Proteinchlorid + H_2O. Die Lage des Gleichgewichts wurde in Abhängigkeit vom p_H systemat. untersucht u. graph. dargestellt. Auf Grund dieser Voraussetzungen wurde die Donnansche Theorie angewandt u. gezeigt, daß man den Quellungsvorgang von Hautsubstanz u. Wolle unter der Einw. von Säuren in seinem Verlauf rechnerisch erfassen kann; die Ergebnisse befinden sich im Einklang mit den Unterss. von Procter u. Wilson sowie von Loeb an Gelatine. Bei der Einw. saurer Farbstoffe in saurer Flotte auf Hautsubstanz, Wolle u. Seide konnten gedeutet werden: der allgemeine Vorgang der Aufnahme von Farbstoffanionen, die Abhängigkeit vom p_H der Flotte u. Neutralsalzen, von dem Flottenverhältnis u. der Farbstoffkonz. Es läßt sich — wie das Experiment bestätigte — für jede Farbstoffkonz. der p_H voraussagen, bei dem maximale Farbstoffaufnahme erzielt wird. — Die Membranwrkg. führt dazu, daß bei der Einbadchromgerbung die Hydrolyse der Chromsalzlsg. quantitativ verläuft. Auch für die übrigen am Anfang genannten Vorgänge ist die Förderung u. Beschleunigung der Hydrolyse sehr wesentlich. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. **137**. 142—75. Okt. 1928. Karlsruhe, Inst. f. Chem. Technik.) Klemm.

Eva Hibbert, *Notizen über die Einwirkung von Licht auf gefärbtes Gewebe.* II. (I vgl. C. **1927**. II. 2520.) Setzt man mit Isatin gefärbte Acetatseide dem Lichte des Fadeometers aus, so geht die Farbstärke zurück, wohl durch Verflüchtigung durch die Hitze des Lichtbogens. Absublimieren des Farbstoffs wurde ferner bei Baumwolle beobachtet, welche mit o-Toluolazo-β-naphthol gefärbt war. Auch bei Kombinationen von Naphthol AS·BO u. AS·RL mit Echtorange G-Base wurde bei der Belichtung im Fadeometer Sublimation beobachtet. (Journ. Soc. Dyers Colourists **44**. 300—01. Okt. 1928.) Süvern.

J. Clavel, *Das Waschen von Wollgeweben.* Die Verwendung von NH_4OH u. Alkalicarbonaten, von Seifen, Walkerde u. Panamaholz ist beschrieben. (Rev. gén. Teinture, Impression, Blanchiment, Apprêt **6**. 1139—49. Okt. 1928.) Süvern.

Courtaulds Limited, *Das Färben von Viscose. Korrektion der Ungleichheit mit substantiven Farbstoffen.* Viscose, deren Färbung mit direkten Baumwollfarbstoffen Ungleichheiten zeigt, läßt sich in den meisten Fällen durch nachherige Behandlung mit einer Lsg. von 1% *β-Naphthol* u. 1% gewöhnlichem Salz bei 90° während 30 Min. beträchtlich verbessern. Das β-Naphthol löst sich hierbei nicht vollständig, sondern verteilt sich in Form von feinen Krystallen. (Chem. Trade Journ. **83**. 408. 9/11. 1928.) Behrle.

G. E. Holden, *Neue Methode zur Erhöhung der Affinität von Baumwolle und anderen Fasern für Farbstoffe.* Behandelt man Baumwolle mit einer h. Lsg. von Gelatine,

dämpft unter Druck u. wäscht, so färbt sich die Baumwolle tiefer als ohne dieselbe Behandlung. Dasselbe ist der Fall bei Wolle, Seide u. Kunstseiden. Mit Gelatine behandelte Baumwolle verbindet sich leicht mit Tannin, wird das Tannin noch mit Sb fixiert, so färbt sich der behandelte Stoff mit bas. Farbstoffen viel tiefer als nicht mit Gelatine behandelter. Die Affinitätszunahme ist direkt proportional der Menge fixierter Gelatine. Auch synthet. Tannine sind verwendbar, sie bedürfen keiner Fixierung mit Sb, ferner gibt Katanol befriedigende Ergebnisse. Verschiedene Anwendungsweisen dieser Behandlung in der Färberei werden beschrieben. Zum Mustern von Florgeweben wird $KClO_3$ empfohlen, es brennt den Flor gut weg. (Journ. Soc. Dyers Colourists **44**. 305—06. Okt. 1928.) Süvern.

A. Klughardt, *Die Farbmessung an glänzenden Oberflächen.* Eine Methode der Farbmessung an bunten glänzenden Flächen wurde auf Grund von Unterss. entwickelt, die sich auf den Unterschied zwischen diffuser u. regelmäßiger Reflexion erstreckten. Der Ostwaldsche Schwarzgeh. wurde fallen gelassen, weil er sich bei der Aufstellung eines Ordnungsprinzips für die glänzenden Farben als hinderlich erweist, er wird durch den Begriff der Bezugshelligkeit ersetzt. Die Farben werden nunmehr durch die Angabe des Farbtons, des Weißgeh. u. der Bezugshelligkeit gekennzeichnet. Weißgeh. u. Bezugshelligkeit können nach oben zu unbegrenzt große Werte annehmen, wenigstens theoret. Der Farbkörper hat infolgedessen je nach der Dimensionierung nach oben unbeschränkte Ausdehnung. Das von Ostwald vorgeschlagene Stufensystem wurde sinngemäß abgeändert u. zu einem dekad. System erweitert, das nach oben u. unten beliebig weit fortgesetzt werden kann. Das beschriebene System der Farbordnung umfaßt alle matten u. glänzenden Flächen, u. bietet einen zwanglosen Übergang vom ursprünglichen Ostwaldschen Farbkörper zu dem erweiterten. Ein Maß für die Farbkraft bunter Erscheinungen wurde in dem „prozentualen Vollfarbengeh." angegeben. (Seide **33**. 333—40. Okt. 1928. Dresden.) Süvern.

Ch. Dorn und **S. Jakubowitsch**, *Die Bestimmung der Korngröße in pulverförmigen Stoffen.* Mittels eines etwas modifizierten App. von Wiegner u. Gessner lassen sich die relativen Teilchengrößen von *Farbpulvern* gut vergleichen u. zu ihren anstrichtechn. Eigg. in Beziehung setzen. Die Berechnung der absol. Korngröße nach der Stokesschen Formel gibt allerdings nur ungefähre Werte, da die Bedingung, daß die Teilchen kugelig sein müssen, bei den Farbpulvern kaum zutrifft. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlennosti] **5**. 866—69. Aug. 1928.) Röll.

Josef Gürtler, Wien, *Schlicht- und Appreturmittel.* Man vermischt zur Hälfte verseiftes Kolophonium mit krystallwasserhaltigen Alkalisalzen, wie Fixiernatron u. NH_3. Ein hiermit appretiertes Gewebe aus Jute erhält nach dem Kalandern Steifheit u. Glanz. (**Oe. P. 110 864** vom 10/8. 1927, ausg. 10/10. 1928.) Franz.

Calco Chemical Co., Boundbrook, New Jersey, übert. von: **Martin Battegay**, Mülhausen, Frankreich. *Verfahren zum Färben und Bedrucken.* Man verwendet Mischungen der als Tanninersatz verwendbaren geschwefelten Phenole mit sauren Farbstoffen oder ihren Salzen u. Alkalien. Man löst Alkaliblau in Alkali u. versetzt mit dem durch Schwefeln von Phenol erhältlichen Prod.; nach dem Vermischen mit Stärke-Tragantverdickung bedruckt man damit Wolle oder Seide, trocknet u. fixiert durch Behandeln mit verd. Essigsäure; hierauf wird gewaschen, geseift, gespült u. getrocknet. In ähnlicher Weise verwendet man Nigrosinsulfosäure, Alkaliviolett u. Säureviolett 4B. (**A. P. 1 686 224** vom 1/11. 1926, ausg. 2/10. 1928.) Franz.

P. Allman und **H. N. Morris**, Manchester, *Bedrucken von Celluloid, Kautschuk, Phenolformaldehyd-, Caseinformaldehydkondensationsprodukten und dergl.* Zum Bedrucken verwendet man Lsgg. von Farbstoffen in Lösungsmm., die in den zu bedruckenden Stoff einzudringen vermögen. Zur Herst. der Druckfarben verwendet man Farbstoffe, Farbbasen, fettsaure oder andere Salze von Farbstoffen u. löst sie in den Hydrierungsprodd. des Phenols, Naphthalins, Naphthols oder ihrer Isomeren, Ester usw. Zum Bedrucken von *Kautschuk* verwendet man Tetrahydronaphthalin, Dekahydronaphthalin, Cyclohexanon oder Tetrahydronaphthol zusammen mit Toluol, Bzl. oder Xylol, von *Celluloid* Cyclohexanon oder Tetrahydronaphthol zusammen mit Diacetonalkohol, Glykol, Aceton oder Xylol als Lösungsm. (**E. P. 296 461** vom 3/5. 1927, ausg. 27/9. 1928.) Franz.

British Dyestuffs Corp. Ltd., Manchester, **Kenneth Herbert Saunders** und **Mordecai Mendoza**, Blackley b. Manchester, *Herstellung von Zwischenprodukten und Azofarbstoffen.* 5-Thiolsalicylsäure (vgl. Stewart C. **1923**. I. 517) oder Derivv. werden

mit aromat. Nitroverbb., die ein bewegliches Halogenatom enthalten, zu Nitrodiphenylsulfidderivv. umgesetzt. Die bei der Red. der Nitrogruppen entstehenden Aminoverbb. sind wertvolle Zwischenprodd. zur Herst. chromierbarer Mono- u. Polyazofarbstoffe. — Z. B. 10 Teile *5-Thiosalicylsäure*, 11,9 Teile *2,4-Dinitro-1-chlorbenzol* u. 5,8 Teile K-Acetat werden mit 75 Teilen A. mehrere Stdn. gekocht. Das beim Erkalten abgeschiedene Dinitrosulfid wird in Na_2CO_3 gel., mit Säure gefällt u. durch Red. in *2,4-Diamino-4'oxy-3'carboxydiphenylsulfid* (I) übergeführt. Bei der Umsetzung mit *4-Chlor-3-nitrobenzolsulfonsäure* in wss. Lsg. wird analog *2-Amino-4-sulfo-4'-oxy-3-carboxydiphenylsulfid* (II) erhalten. *4-Chlor-3-nitrobenzoesäure*, *2,6-Dinitrochlorbenzol-4-sulfonsäure* u. dgl. sind ebenfalls verwendbar. — Wird die Diazoverb. von II sodaalkal. mit *β-Naphthol* kombiniert, so entsteht ein Farbstoff, der Wolle in orangefarbenen Tönen färbt, die nachchromiert walk- u. pottingecht werden, u. auf Baumwolle mit Cr-Beize gedruckt ein seifen- u. chlorechtes Orange liefert. An Stelle von β-Naphthol werden mit *Acetyl-H-Säure* (blaurot), *2,5'-Dichlorphenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4'-sulfonsäure* (goldgelb), *γ-Säure* (sauer gekuppelt, rot), *Schäffersche Säure* (rotorange) u.dgl. ähnliche Farbstoffe gebildet. — Die Aminosulfide können auch als Kupplungskomponente dienen. Z. B. entsteht aus diazotierter *p-Nitranilinsulfonsäure* u. I bei Kupplung in Ggw. von Na_2CO_3 u. $NaHCO_3$ ein Monoazofarbstoff (III), der im Chromdruck auf Baumwolle rotviolette seifenechte Töne liefert. Die entsprechenden Farbstoffe aus *Naphthionsäure* oder *2,5-Dichloranilin* sind rotbraun. Wird III mit Na_2S reduziert, sodann diazotiert u. mit I oder mit Acetyl-H-Säure kombiniert, so entstehen Farbstoffe, die auf Baumwolle gedruckt seifenechte violette bzw. grünblaue Töne geben. Ein gelbbrauner Farbstoff für Baumwolldruck wird aus *Tetrazobenzidin-m-disulfonsäure* u. I erhalten. — Die durch Acetylieren von I mit 1 Mol. Essigsäureanhydrid erhaltene *Monoacetylverb.* gibt eine wl. Diazoverb., die mit den üblichen Komponenten, wie *2-Methylaminonaphthalin-7-sulfonsäure* (rot), *2,8-Aminonaphthol-6-sulfonsäure* (blaurot), *2',5'-Dichlor-4'-sulfo-phenylmethylpyrazolon* (gelb) leicht kombiniert. — An Stelle von 5-Thiolsalicylsäure können auch deren Methyl- u. Chlorderivv. zum Aufbau von Aminodiphenylsulfiden u. Farbstoffen dienen. — Z. B. wird *5-Chlorsulfonyl-2-oxy-m-toluylsäure* (vgl. D. R. P. 264786; C. **1913**. II. 1350) mit Zn-Staub u. A. reduziert, das entstehende Zn-Salz der Sulfinsäure durch Erhitzen mit starken Mineralsäuren zers. u. mit Zn-Staub reduziert, so entsteht eine Mischung der Zn-Salze von *3,3'-Dimethyl-4,4'-dioxy-5,5'-dicarboxydiphenyldisulfid* u. *5-Thiol-2-oxy-m-toluylsäure*, aus der letztere mit h. W. extrahiert wird. (Hellbraunes Pulver, wl. in k.,zl. in h. W., ll. in Ä. u. A., F. 180—182°.) Das aus dieser Säure analog II erhaltene Methylhomologe von II bildet eine wl. hellgelbe Diazoverb., die ihrerseits mit Komponenten, wie *2',5-Dichlor-4'-sulfophenylmethylpyrazolon* (grüngelb), *β-Naphthol* (rotorange), *2,8-Aminonaphthol* (glänzendblaurot) Farbstoffe liefert. Analog 5-Thiol-2-oxy-m-toluylsäure kann ausgehend von *3-Chlorsalicylsäure* durch Red. des als Zwischenprod. entstehenden *3,3'-Dichlor-4,4'-dioxy-5,5'-dicarboxydiphenyldisulfids* (F. 258—259°, unl. in W., l. in Ä. u. A.) mit $Na_2S_2O_4$ in alkal. Lsg. die *5-Thiol-3-chlorsalicylsäure* erhalten werden (blaßgelb, wl. in k., zll. in w. W., ll. in Ä. u. A., F. 210°). (**E. P. 260058** com 31/7. 1925, ausg. 18/11. 1926.) Hoppe.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Kondensationsprodukte aus Thionaphthen-2,3-dicarbonsäure.* Die durch Einw. von aromat. KW-stoffen auf Thionaphthen-2,3-dicarbonsäureanhydrid oder Derivv. in Ggw. eines Kondensationsmittels, wie $AlCl_3$, entstehenden Aroylthionaphthencarbonsäuren gehen durch Behandeln ihrer Chloride mit $AlCl_3$ in Phthaloyl-2,3-thionaphthene über. Der Ringschluß tritt auch mit konz. H_2SO_4, gegebenenfalls unter Sulfonierung ein. Die Phthaloyl-2,3-thionaphthene können durch Einw. von Glycerin u. N_2SO_4 in benzanthronartige Prodd. übergeführt werden, die bei alkal. Kondensation Küpenfarbstoffe vom Typus des Dibenzanthrons ergeben. — Z. B. 20,4 Teile *Thionaphthen-2,3-dicarbonsäureanhydrid*, 40 Teile $AlCl_3$ u. 150 Teile Bzl. werden 10 Stdn. bei 20° u. sodann 1 Stde. auf Wasserbad gerührt. Nach Aufarbeiten in der üblichen Weise erhält man die *Benzoylthionaphthencarbonsäure* (I) aus Bzl. (F. 216°). Läßt man auf das mittels $SOCl_2$ erhaltene *Chlorid* die ca. $2^1/_2$-fache Menge $AlCl_3$ 6 Stdn. in CS_2-Lsg. einwirken, so erhält man *Phthaloyl-2,3-thionaphthen* (II). (Aus Eg. Nadeln, F. 212—213°, färbt aus der gelbbraunen Hydrosulfitküpe Wolle gelb). Bei Verwendung von Chlorbzl. an Stelle von Bzl. wird eine *Chlorbenzoylthionaphthencarbonsäure* (F. 198—199°) u. ein *Chlorphthaloyl-2,3-thionaphthen* (F. 215—220°) erhalten. Die ausgehend von *5-Chlor-7-methyloxy-*

thionaphthen erhältliche *5-Chlor-7-methylthionaphthendicarbonsäure* (F. 259—260°) wird durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in das *Anhydrid* (F. 198—199°) übergeführt, u. dieses mit Bzl. zu *Chlormethylbenzoylthionaphthencarbonsäure* (F. 256—257°) kondensiert. Wird letztere mit der 4-fachen Menge konz. H_2SO_4 1 Stde. erhitzt, so erhält man nach Ausziehen des Rk.-Prod. mit verd. NH_3 *2,3-Phthaloyl-5-chlor-7-methylthionaphthen* (aus Eg., F. 278°). Wird I mit der 8-fachen Menge 20%ig. Oleums bei 20° behandelt u. die Mischung unter Kühlung in gesätt. NaCl-Lsg. gegossen, so scheidet sich das Na-Salz einer *Phthaloyl-2,3-thionaphthensulfonsäure* ab, die Wolle gelb färbt. — 2,4 Teile II werden zusammen mit 100 Teilen H_2SO_4, 62° Bé., 5 Teilen Anilinsulfat u. 4 Teilen Glycerin mehrere Stdn. auf 130—140° erhitzt. Das Rk.-Prod. von benzanthronähnlicher Konst. wird durch Eingießen in W. abgeschieden, mit Aceton u. alkal. Hydrosulfitlsg. behandelt u. nach Umkrystallisieren aus Bzl. in Krystallen vom F. 182° erhalten. Bei der Kalischmelze in der üblichen Weise geht es in einen *Farbstoff* über, der aus weinroter Hydrosulfitküpe Baumwolle blau färbt. (**E. P. 261 383** vom 10/11. 1926, Auszug veröff. 12/1. 1927. D. Prior. 10/11. 1925.) Hoppe.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Carl Immerheiser, Bodo Zschimmer, Martin Fritsch** und **Hans Fleischmann**, Ludwigshafen a. Rh., *Deckfarbstoffe*. Organ. Deckfarbstoffe werden durch Vermahlen mit aromat. Sulfonsäuren in den Zustand feinster Verteilung gebracht. (**Can. P. 267 490** vom 12/4. 1926, ausg. 11/1. 1927.) Kühling.

British Dyestuffs Corp., Ltd., J. B. Payman und **W. Gibson**, Manchester, *Überzugsmittel* für Papier, Holz usw. Man setzt S zu geschmolzenen Polychlornaphthalinen, die man nach den E. PP. 291849 (C. **1928**. II. 2286) u. 292056 (C. **1928**. II. 2286) erhält. (**E. P. 292 057** vom 4/3. 1927, ausg. 12/7. 1928.) Kausch.

Francisco Landrini, Frankreich, *Anstrichmasse zur Nachahmung von Stein*, bestehend aus Casein, W., NH_3, Anstrichmasse mittels Gummilack oder Leinöl hergestellt, Vaselinöl, Standoliöl, Span. Weiß, Zn-Weiß, Mineralöl, NaCl, HCN, Sikkativ u. Sand oder Steinkörnern. (**F. P. 644 211** vom 22/4. 1927, ausg. 4/10. 1928.) Kau.

Frederick J. Pilgrim, Detroit, Mich., *Erweichungsmittel* für lackierte Flächen o. dgl., bestehend aus einem Gemisch von 15% W., 30% Mineralöl, 3% Seife, 1% Mirbanöl, 1% Farbstoff u. 50% Tripel. (**A. P. 1 687 787** vom 4/12. 1924, ausg. 16/10. 1928.) Kausch.

XI. Harze; Lacke; Firnis.

Ch. Dorn, *Über die Verwendung künstlicher Harze in der Lackindustrie und ihre Normierung*. Vf. weist auf die Schwierigkeiten der Normierung künstlicher Harze hin. Wenn bei den in A. l. Harzen auch einige Hauptbedingungen für das Harz, wie z. B. Farbe, Härte festgestellt werden können, so geben sie immer noch keine genügende Grundlage zur Beurteilung der Brauchbarkeit des Lackes. Deswegen müssen noch die Eigg. der unter bestimmten Bedingungen hergestellten Hautschicht untersucht werden. Noch schwieriger ist es bei den fetten Lacken. Die Unters. muß noch sorgfältiger sein als bei Spirituslacken, da noch ihr Widerstand gegen atmosphär. Einflüsse geprüft werden muß. Bis jetzt kann als Normen nur auf einige Grundeigg. der künstlichen Harze, wie z. B. Farbe, Löslichkeit, F., Härte hingewiesen werden, aber eine vollständige Einschätzung a priori nach den chem. u. physikal. Eigg. des gegebenen künstlichen Harzes ist unmöglich. (Oel-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] **1928**. Nr. 8. 17—19. Aug. Moskau.) Goinkis.

S. P. Wilson, *Lacklösungsmittel*. Vf. gibt eine kurze Übersicht über die gebräuchlichsten Lacklösungsmittel. (Hide and Leather **76**. Nr. 15. 33—36. 13/10. 1928.) Stather.

C. K. Krauz und **V. F. Hrach**, *Über das Trocknen einiger Dammarölfirnisse*. Vff. prüften Mischungen von gleichen Teilen Dammarharz u. trocknenden Ölen, wie Lein-, Hanf-, Locusta- (von Robinia Pseudoacacia), Sojabohnen-, Mohn- u. Walnußöl. Als Trockenmittel wurden 1—4% PbO, PbO_2, Pb_3O_4, CoO, Co_2O_3 u. MnO zugegeben, dazu noch ca. 40% Terpentinöl. In Tabellen ist die Trockendauer u. Erhitzungstemp. dieser Mischungen aufgezeichnet, ebenso deren Säure-, Verseifungs- u. Jodzahlen. Die unregelmäßige Zu- u. Abnahme der Jodzahl spricht gegen die Annahme, daß die Trockenfähigkeit mit zunehmender Jodzahl wächst. Die Trockengeschwindigkeit nimmt bis zu einem Temp.-Optimum von meist 225—275° zu, von da an wieder ab. Der gleiche Trockner beansprucht bei verschiedenen Ölen fast immer die gleiche optimale Temp. Die Trockengeschwindigkeit der Ölfirnisse ändert sich nach Art

der Trockner beträchtlich. In Firnissen von hoher Jodzahl trocknet am besten CoO, dann folgen MnO, PbO_2, Pb_3O_4, Co_2O_3 u. zuletzt PbO. Höhere optimale Temp. erfordert größere Menge Trockner. Die bei niedrigerer Temp. gewonnenen Mischungen gaben sprödere Filme als die bei optimaler Temp. hergestellten. Entsprechende Unterss. mit anderen Harzen sind im Gange. (Chem. News **137**. 257—60. 26/10. 1928. Prag.) König.

Meidert, *Soligentrockenstoffe*. Bei den „Soligenen" der I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. sind durch Anwendung einer organ. Säure bedeutend höhere Metallmengen chem. gebunden als bei der bisher verwandten Harz- u. Leinölsäure, wodurch eine höhere Trockenfähigkeit erzielt wird. (Chem.-Ztg. **52**. 859—60. 3/11. 1928. Frankfurt a. M.) Jung.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Kondensationsprodukten aus Harnstoff und Alkoholen oder Ketonen und Formaldehyd*. Z. B. wird *Butylenglykol* mit *Harnstoff* kondensiert (vgl. E. P. 278 390; C. **1928**. I. 864) u. das Prod. mit wss. CH_2O erhitzt. — Das Rk.-Prod. aus *Butylenglykol*, *Harnstoff* u. *p-Toluolsulfonamid* (vgl. E. P. 287 095; C. **1928**. II. 190) wird mit wss. CH_2O, *Paraformaldehyd* oder *Methylolurethan* erhitzt. — Das Kondensationsprod. aus *Butylenglykol*, *Harnstoff*, *p-Toluolsulfonamid* u. *Mg-Metall* (vgl. E. P. 290 192; C. **1928**. II. 2071) wird mit wss. CH_2O erhitzt. Die bei gelinder Temp. hergestellten Prodd. sind in W. u. A. l. (**E. P. 292 595** vom 11/6. 1928, Auszug veröff. 15/8. 1928. Prior. 24/6. 1927.) M. F. Müller.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung eines Kondensationsproduktes aus Harnstoff und Formaldehyd* in einer wss. Lsg. von dauernd beibehaltenem, schwach saurem Charakter entsprechend einer $[H^{\cdot}] = 4$—7, worauf man das W. bei 50° nicht überschreitenden Tempp. weitgehend entfernt. — Zu einer sd. Lsg. von 25 Teilen 30%ig. HCHO wird eine konz. wss. Lsg. von 6 Teilen *Harnstoff*, der 0,11 Teile NaH_2PO_4 u. 0,04 Teile Na_2HPO_4 zugesetzt sind, langsam zugegeben. Es wird im Vakuum unterhalb 40° bis zur Sirupdicke eingedampft. In Formen gegossen, erhärtet die M. nach 1—2 Tagen bei 65°. Die M. ist klar. — In 400 Teile sd. 30%ig. H·CHO-Lsg. wird eine 60° warme Lsg. von 120 Teilen *Harnstoff* in 80 Teilen W. eingerührt. Als Puffergemisch dient eine Lsg. von 20 Teilen 10%ig. *Essigsäure* u. 40 Teilen 10%ig. krystallisierter *Na-Acetat*lsg., die vorher zu der Harnstofflsg. zugesetzt wird. Die klare Lsg. gibt nach dem Einengen im Vakuum ein farbloses Harz, das klar erhärtet. — Eine Lsg. von 240 Teilen *Harnstoff*, 5 Teilen *Chloressigsäure* u. 10 Teilen Na_3PO_4 in 168 Teilen W. wird in die sd. Lsg. von 800 Teilen 30%ig. H·CHO eingerührt u. die klare Lsg. bei 40° unter Rühren eingeengt. Es bleibt ein klares viscoses Harz zurück. — Die Mengenverhältnisse werden im allgemeinen so gewählt, daß auf 1 Mol. Harnstoff 2—3 Moll. H·CHO kommen. Als geeignete Puffersubstanzen dienen *Na-Bitartrat*, *Essigsäure-Na-Acetat*, *Citronensäure-Na-Citrat*, *K-Bioxalat*, *Mono-* u. *Dinatriumphosphat*, *Borsäure-Na-Acetat*, als Lösungsmm. *Glykolmonomethyl-* oder *-äthyläther*. (**Schwz. P. 125 010** vom 10/9. 1926, ausg. 16/3. 1928. D. Priorr. 11/9. u. 3/12. 1925 u. 28/1. 1926. **E. P. 258 289** vom 13/9. 1926, Auszug veröff. 10/11. 1926. Prior. 11/9. 1925.) M. F. Müller.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., übert. von: **Badische Anilin- und Sodafabrik**, Frankfurt a. M., *Herstellung eines Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsproduktes* aus 1,5 bis 2 Moll. H·CHO u. 1 Mol. *Harnstoff* in wss. schwach saurer Lsg. bei einer $[H^{\cdot}] = 4$ bis 6 u. durch Entfernung des W. bei Tempp. unterhalb 50°, wobei die $[H^{\cdot}]$ unter Verwendung einer Pufferlsg. auf 6 bis 7 gehalten wird. Das Kondensationsprod. kann auch durch Zusatz von Salzen aus der Lsg. abgeschieden werden. — Eine Lsg. von 60 Teilen *Harnstoff* u. 1 Teil NaH_2PO_4 wird in eine schwach sd. Lsg. von 180 Teilen H·CHO (30%ig.) unter Rühren eingetragen u. die $[H^{\cdot}]$ auf 4,8 gehalten. Nach beendeter Rk. werden 5 Teile Na_2HPO_4 zugesetzt u. die $[H^{\cdot}]$ auf 6,4 gebracht, worauf die h. Lsg. filtriert u. im Vakuum eingedampft wird. — Eine Lsg. von 540 Teilen *Harnstoff* u. 1 Teil NaH_2PO_4 in 400 Teilen W. wird 60—70° warm in die sd. Lsg. von 1530 Teilen H·CHO (30%ig.) eingetragen u. die $[H^{\cdot}]$ auf 5,1 gehalten. Beim Abkühlen der klaren Lsg. scheidet sich ein viscoses, in W. unl. Kondensationsprod. ab, das mit W. ausgewaschen u. getrocknet wird. Die Aufarbeitung des Kondensationsprod. kann auch nach dem Verf. der E. P. 258 289, vgl. vorst. Ref., stattfinden. (**E. P. 288 346** vom 1/10. 1926, Auszug veröff. 3/5. 1928. D. Prior. 11/9. 1925.) M. F. Müller.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung eines Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsproduktes* durch Kondensation von *Dimethylolharnstoff* oder

die daraus durch H_2O-Abspaltung gewonnenen höher molekularen amorphen Prodd. mittels eines sauren Kondensationsmittels unter milden Bedingungen in einem organ. Lösungsm., z. B. A. — Trockner *Dimethylolharnstoff* wird in methylalkoh.-salzsaurer Lsg. 5—10 Min. lang erhitzt; das Prod. wird neutralisiert u. h. filtriert. Beim Abkühlen scheiden sich farblose Nadeln aus, die aus Methyl- oder Äthylalkohol umkrystallisiert werden. F. 100—102°. — *Dimethylolharnstoff* in der gleichen Menge Äthylalkohol suspendiert u. 0,5% der Harnstoffmenge von $^1/_1$-n. *alkoh. Salzsäure* werden zusammen 5—10 Min. gekocht. Beim Abkühlen krystallisieren farblose weiche Blättchen vom F. 124—126° aus. — 148 Teile des nach dem ersten Beispiel gewonnenen Prod. vom F. 100—102° werden in 175 Teilen wasserfreien Methylalkohol gel., 5 Teile NaH_2PO_4 zugesetzt u. $^1/_2$ Stde. bei 80° in geschlossenem Gefäß erhitzt. Das Prod. wird dann mit CaO neutralisiert u. filtriert oder geschleudert. Es wird eine *Lacklsg.* mit 35—40% Kondensationsprod. erhalten. (E. P. **266 752** vom 28/2. 1927, Auszug veröff. 27/4. 1927. D. Prior. 27/2. 1926.) M. F. Müller.

T. T. Junior, London, *Herstellung von Celluloselackanstrichen*. Das zu überziehende Material wird abwechselnd mit einem Cellulosclack u. einer Ölschicht behandelt; letztere wird erzeugt durch Auftragen einer Lsg. von Spiritus, dem 2% Äther u. 1% Ricinusöl zugesetzt sind. (E. P. **293 214** vom 6/8. 1927, ausg. 26/7. 1928.) M. F. M.

Stanley Smith, The cellulose lacquers; a practical handbook on their manufacture. New York: Pitman 1928. (154 S.) 8°. Lw. $ 2.25.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

Martin Ruhemann und **Franz Simon**, *Zur Kenntnis der physikalischen Eigenschaften des Kautschuks*. Der Temp.-Gang der *spezif. Wärme* des Kautschuks ist noch komplizierter als bei amorphen Körpern, wo die spezif. Wärme in dem Temp.-Gebiet des Hartwerdens abnorm stark abfällt. — Untersucht werden natürlicher Rohkautschuk (mit Aceton entharzter smoked sheet, ungefroren u. gefroren), synthet. Methylkautschuk in 2 Sorten, Patentgummi („gefroren") u. Vulkanisat („Transparentgummi"), Total-, Gel- u. Solkautschuk von Pummerer. Gearbeitet wird mit einem Vakuumcalorimeter von etwa —100° an. Bei den Tempp., wo die Dehnbarkeit des Kautschuks Null wird, steigt die spezif. Wärme stark an (Anomalie α, die eine allgemeine Eigenschaft des amorphen Zustandes darstellt). Smoked sheet zeigt bei etwa 0° eine zweite, nicht genau reproduzierbare Anomalie β: ein Ansteigen u. Wiederabsinken der spezif. Wärme (Flächeninhalt des Kurvenbuckels ca. 2 cal pro g). Ggw. von W. ist nicht die Ursache der Erscheinung, ebensowenig Schmelzen oder Krystallisieren; ob die ca. 5% betragenden Verunreinigungen schuld sind, ist noch nicht zu entscheiden. Unvulkanisierter Patentgummi zeigt die Anomalie β undeutlich, die Anomalie α deutlich, auch nach dem Vulkanisieren. „Gefrorener" Kautschuk wird bei ca. 30° wieder durchsichtig u. elastisch; entsprechend zeigen gefrorener smoked sheet u. gefrorener Patentgummi bei +25 bzw. +17° ein ausgeprägtes Maximum (Anomalie γ). Die 4—6 cal pro g betragende Wärme wird als Schmelzwärme einer krystallisierten Phase angesehen. Nach dem „Schmelzen" verliert sich die Anomalie γ, die Anomalie β tritt wieder auf. Die Anomalie α ist bei „gefrorenen" Substanzen flacher als bei „geschmolzenen". Der Ausdehnungskoeffizient ist bei „gefrorenem" Kautschuk sehr klein. Bei gerecktem Kautschuk ist nach den scharfen Punktinterferenzen im Debye-Bild eine „Schmelzwärme" zu erwarten, die Vff. auch (allerdings zu höheren Tempp. verschoben) beobachten. Die Anomalie β verschiebt sich ebenfalls zu höheren Tempp. Pummerers Total-, Sol- u. Gelkautschuk zeigen geringe Unterschiede: Die Anomalie α vorhanden beim Solkautschuk, die Anomalie β ebenfalls. — Die Vff. vergleichen ihre Resultate mit denen von Le Blanc u. Kröger (C. **1928**. II. 132); diese finden beim Naturkautschuk ganz andere Verhältnisse. — Zwischen —180 u. —100° verläuft die spezif. Wärme n., es tritt also nur eine Anomalie α auf, während man bei zwei amorphen Phasen deren zwei erwarten müßte. Vielleicht tritt eine zweite bei höheren Tempp. auf. Die beim Dehnen, Recken u. „Gefrieren" auftretenden Erscheinungen (Röntgenerscheinungen u. calor. Effekte) weisen auf die Bldg. einer neuen Phase hin; die krystallisierende Phase bewirkt wahrscheinlich die Anomalie α; eine vollständige Krystallisation wird die Anomalie α zum Verschwinden bringen. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. **138**. 1—20. Okt. 1928. Berlin. Phys.-chem. Inst. Univ.) W. A. Roth.

Raffaele Ariano, *Der Kompressionswiderstand des Kautschuks.* (Vgl. C. **1926**. III. 2121.) Aufnahme der Kompressionskurven von Zylindern aus vulkanisiertem *Kautschuk* (100 Tle. Slab + 8 Tle. S). Die Kurve Höhe des Probestücks-Belastung x bezogen auf den tatsächlichen Querschnitt ist eine Gerade, die die Kompressionskurve mit den auf den Anfangsquerschnitt bezogenen Belastungen x als Abszisse im Anfangspunkt tangiert; die Kurve: Durchmesser des Probestücks-Belastung bezogen auf den tatsächlichen Querschnitt ist gegen die Durchmesserachse konkav. Die Kurve y (Längskontraktion)-X ist eine Hyperbel: $X\,y + B\,X + C\,y = 0$, die von der Geraden $y - x$ im Anfangspunkt tangiert wird. Vergleich mit den früher mitgeteilten Dehnungskurven zeigt, daß beim Übergang von einer Art der Beanspruchung zur anderen im Anfangspunkt ein singulärer Punkt auftritt. Mit zunehmender Dauer der Vulkanisation einer Mischung von 100 Tln. Smoked Sheet, 10 Tln. S u. 2 Tle. CaO bleibt B konstant (—1), während C wächst. Bei der Kompression nimmt das Vol. zunächst etwas zu u. zeigt dann die Tendenz, zum ursprünglichen Wert zurückzukehren; zunächst scheint Erwärmung u. später geringe Abkühlung einzutreten, wobei der Umkehrpunkt ungefähr dem Maximum der Volumenänderung entspricht. Der Poissonsche Koeffizient kann zwischen 0,5 u. ∞ liegen. Für die Deformationsarbeit werden logarithm. Ausdrücke abgeleitet. Kompressionsverss. an nicht vulkanisiertem Kautschuk weisen auf die Existenz einer „Fließbelastung" hin. Mikrophotographien von dünnen Schichten von Smoked Sheet u. koaguliertem Latex, die die Veränderung der Struktur bei der Dehnung zeigen, im Original. (Nuovo Cimento **5**. 77—101. März 1928. Lab. Tecnol. Soc. Ital. Pirelli.) Krüger.

H. Kroepelin und **W. Brumshagen**, *Über osmotische Versuche an Kautschuklösungen.* Es werden die Ergebnisse von Unterss. über den osmot. Druck von Äther-Sol-Kautschuk aus acetonextrahiertem Crepe in Bzl. bei 11 u. 40° (Konzz. zwischen 5 u. 20 g/l) mitgeteilt. Die Verss. wurden mit Kollodiummembranen (auf Extraktionshülsen) durchgeführt. Die Drucke zeigen ein unverhältnismäßig starkes Ansteigen mit der Konz., wie es auch K. H. Meyer u. Mark (vgl. C. **1928**. II. 2598) festgestellt haben. Die aus den osmot. Daten berechnete Micellgröße von Kautschuk in Bzl. stimmt der Größenordnung nach mit den Resultaten von Meyer u. Mark überein. Über Messungen der Viscosität, die an den gleichen Lsgg. bei denselben Tempp. ausgeführt wurden, wird mitgeteilt, daß sie eine deutliche Abhängigkeit der Zähigkeit von der Fließgeschwindigkeit erkennen lassen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**. 2441—43. 7/11. 1928. Erlangen, Univ.) Stamm.

L. Graffe, *Die direkte Verschweißung von Weichgummiabfällen und die Herstellung von Sohlen.* Die Verschweißbarkeit von Kautschukvulkanisat ist gegenüber derjenigen von Frischkautschuk nur hinsichtlich der dazu erforderlichen Hitze verschoben. Kautschukreiche Vulkanisate backen an frischen Schnittflächen merklich zusammen. Schon 1903 u. 1905 wurde ausweislich der französ. Patente 338945 u. 361300 u. des brit. Patentes 28267 [1907] dieses Verh. techn. auszunutzen versucht. Eingang fand das Verf. fast nur zur Herst. von Hartgummipreßwaren. Erst neuerdings wird es auch für Weichgummiwaren ausgenutzt, namentlich für Aufnähsohlen für Tennisschuhe. Die Abfälle werden in Schleudermühlen nach Art der Schlagkreuz-, Schlagstift- usw. Mühlen zu Pulver vermahlen. Mit dem Pulver werden Formen gefüllt u. unter Wasserdruckheizpressen glatte oder geriffelte Gummisohlen gepreßt. Die erzielte Reißfestigkeit schwankt zwischen 35 u. 40 kg/qcm bei 150—250% Dehnbarkeit. Abnutzwiderstand ist größer als bei Tennissohlen aus plast. Kautschukmischungen. (Caoutchouc et Guttapercha **25**. 14186—187. 15/10. 1928.) Esch.

Takeo Kimishima, *Die Reaktion von Anilin und dessen Homologe als Vulkanisationsbeschleuniger.* Vf. führt zuerst eine Anzahl von Arbeiten an, welche sich mit der Unters. der Rk.-Prodd. von Anilin u. Schwefel befassen, u. erörtert dann die Einw. derartiger Rk.-Prodd. auf die Vulkanisation von Kautschuk. Die Wrkg. von o-Aminothiophenol als Beschleuniger wird eingehend diskutiert, wobei Vf. die Ansicht vertritt, daß wir es hier in Verb. mit dem anwesenden Schwefel mit einer Polysulfidrk. zu tun haben. Zur Bestätigung dieser Theorie werden weitere Verss. mit harzigen Polysulfiden als Beschleuniger angeführt, welche aus einer Anilin-Schwefel-Schmelze isoliert wurden. Unterss. mit Monomethylanilin u. Dimethylanilin sowie ihren Rk.-Prodd. werden eingehend erörtert. Die Ergebnisse von eingehenden Unterss. von p-Toluidin als Beschleuniger werden aufgeführt. — Zusammenfassend vertritt Vf. die Ansicht, daß Beschleuniger der Anilinserie bei der Schwefelvulkanisation Disulfide u. H_2S bilden u. daß diese Prodd. die eigentliche Vulkanisationsbeschleunigung

bedingen. Die Disulfide werden durch den Schwefelwasserstoff zu den korrespondierenden Aminothiophenolen u. freiem Schwefel reduziert. Die Thiophenole werden wieder durch die Einw. des Schwefels zu Disulfiden oxydiert. (Rubber Chemistry Technology 1. 307—40. Juli 1928.) Hauser.

R. Fric, *Laboratoriumsapparat für Alterungs- und Vulkanisationsarbeiten.* Vf. beschreibt eine einfache Heizapparatur wie sie sich im Laboratorium für beschleunigte Alterungsbest. bzw. für Vulkanisationsarbeiten gut verwenden läßt. Die Heizung des Metallgefäßes erfolgt durch Induktionsstrom in Verb. mit einem alternierenden magnet. Feld. Die Abhandlung ist durch veranschaulichende Abbildungen ergänzt. (Chim. et Ind. **19**. Sond.-Nr. 547—48. 1928.) Hauser.

Anode Rubber Co., Ltd., London, **P. Klein** und **S. Gotleb**, Budapest, **A. Szegvári** und **G. F. Wilson**, Akron, Ohio, *Verhüten des Trennens von Dispersionen, insbesondere von Kautschukmilch.* Von der in einem Behälter befindlichen Kautschukmilch leitet man die obere Schicht ab und drückt sie unter Vermeidung von koagulierend wirkenden Stößen oder Rühren in den Boden des Behälters zurück. (**E. P. 296 454** vom 3/3. 1927, ausg. 27/9. 1918.) Franz.

Chicle Development Co., New York, übert. von: **Sheldon S. Yates**, Englewood, New Jersey, V. St. A., *Gegenstände aus Jelutong.* Man koaguliert den Milchsaft der Jelutong mittels Essigsäure, Alaun, Gips, H_2SO_4 usw., erhitzt den koagulierten Jelutong zum Entfernen des W. bis zum Schmelzen, gießt in Formen u. läßt erkalten. Das Prod., das weniger als 3% W. enthält, ist beständig. (**A. P. 1 685 797** vom 24/9. 1927, ausg. 2/10. 1928.) Franz.

Sataro Morimoto, Minamikatsushika-Gun, Tokyo-fu, Japan, *Aufbringen einer dünnen Schicht von Schwammkautschuk auf Kautschukgegenstände.* Man taucht die Kautschukgegenstände in eine Lsg. von unvulkanisiertem Kautschuk, die mit den zur Vulkanisation u. zur Porenbldg. erforderlichen Stoffen versetzt ist, u. vulkanisiert dann h. (**A. P. 1 685 954** vom 14/4. 1927, ausg. 2/10. 1928.) Franz.

Naugatuck Chemical Co., Naugatuck, Connecticut, V. St. A., *Kautschukvulkanisation.* Man verwendet als *Vulkanisationsbeschleuniger* wasserlösliche *Phosphate, Na-, K-* u. NH_4-*Phosphate* oder *-Pyrophosphate.* Beim Vermischen mit Kautschukmilch wirken sie gleichzeitig als Konservierungsmittel. (**Holl. P. 18 780** vom 8/9. 1925, ausg. 15/9. 1928. A. Prior. 15/9. 1924.) Franz.

Rubber Service Laboratories Co., Akron, Ohio, V. St. A., *Herstellung von Vulkanisationsbeschleunigern*, dad. gek., daß Mercaptane oder Mercaptoverbb. mit organ. Basen, außer Guanidin, umgesetzt werden. — Z. B. wird ein Gemisch von *Hexamethylentetramin* u. *Mercaptobenzothiazol* 1 Stde. auf 150° u. darauf 4 Stdn. auf 200° erhitzt, wodurch ein dunkles harzartiges Prod. entsteht. Außer Aldehydammoniakverbb. kommen in Betracht: *Biguanid* u. seine Derivv., wie *Mono- u. Polyphenylbiguanide, Guanylharnstoffe* u. *Thioharnstoffe*, $N(CH_3)_4OH$, Primäre u. sekundäre Amine, wie *Äthanolamin, Piperidin, Dibenzylamin, Piperazin*, $(CH_3)_3SOH$ u. dgl. An Stelle von Mercaptobenzothiazol können allgemein Mercaptoverbb. der aliphat., aromat. u. heterocycl. Reihe mit der Gruppe C-SH verwendet werden. (**E. P. 286 749** vom 6/10. 1926, ausg. 5/4. 1928.) Hoppe.

Rubber Service Laboratories Co., Akron, Ohio, V. St. A., *Herstellung von Vulkanisationsbeschleunigern*, dad. gek., daß die Reaktionsprodd. von Mercaptanen u. organ. Basen (vgl. E. P. 286 749; vorst. Ref.) mit Aldehyden umgesetzt werden. — Z. B. erhitzt man eine Mischung von *Mercaptobenzothiazol* u. *Di-o-tolylguanidin* in molekularem Verältnis auf 135—140° bis zur Beendigung der Rk. u. verrührt mit einem Mol.-Gew. Crotonaldehyd, wobei die M. gegebenenfalls durch Erwärmen fl. gehalten wird. Nach Erkalten ergibt sich ein hartes gelbliches Harz. Ähnliche Prodd. werden bei der Einw. von *Aldol, Acetaldehyd, Heptaldehyd* u. anderen gesätt. u. ungesätt. aliphat. Aldehyden auf die Reaktionsprodd., z. B. aus *Piperidin* u. *Mercaptobenzothiazol, Di-o-tolylguanidin* u. *Thioacetamid, Äthanolamin* u. *Thiokresol*, erhalten. (**E. P. 287 001** vom 6/10. 1926, ausg. 5/4. 1928.) Hoppe.

Cogedex Co. Générale d'Exploitation Soc. Anon., Paris, *Verwertung von Altkautschuk.* Man vermischt gepulverten Altkautschuk mit Kautschukmilch, die mit einem flüchtigen Lösungsm. oder einer Kautschuklsg. erforderlichenfalls nach Zusatz von kolloidalem Schwefel verd. sein kann, verdampft das W. u. Lösungsm. unter 80° u. formt. (**E. P. 296 395** vom 18/10. 1927, Auszug veröff. 24/10. 1928. Prior. 31/8. 1927. **F. P. 640 332** vom 31/8. 1927, ausg. 10/7. 1928.) Franz.

Goodyear Tire & Rubber Co., übert. von: **A. M. Clifford**, Akron, Ohio, *Verhüten des Alterns von Kautschuk.* Man setzt den Kautschukmischungen Kondensationsprodd. aus Naphtholen u. Diaminen zu. Man verwendet das Kondensationsprod. aus *β-Naphthol* u. *Äthylendiamin* unter Zusatz von $^1/_2$ Mol. wasserfreiem $CaCl_2$ durch Erhitzen im geschlossenen Gefäß auf 270°, Krystalle aus A. oder Xylol. An Stelle des Äthylendiamins kann man auch Phenylendiamin verwenden. (**E. P. 296 398** vom 8/5. 1928, Auszug veröff. 24/10. 1928. Prior. 31/8. 1927.) Franz.

Jean Baer, Schweiz, *Kautschukähnliche elastische Masse.* Durch Einw. von S oder S abgebenden Stoffen (Alkali- u. Erdalkalisulfiden) auf halogenierte gesätt. KW-stoffe der Formel C_nH_{2n+2} (*Methylenchlorid, -bromid, -jodid, Äthylenchlorid, -bromid, -jodid usw.*) erhält man in Ggw. oder Abwesenheit von H_2 mit oder ohne Druck unter gelindem Erwärmen oder in der Kälte in wss., alkal., alkoh. oder anderer Lsg. plast., kautschukähnliche Massen, die mit ZnO, MgO u. anderen Füllstoffen gemischt, geformt u. vulkanisiert werden können. (**F. P. 640 967** vom 14/9. 1927, ausg. 25/7. 1928. Schwz. Prior. 20/10. 1926.) Radde.

Naugatuck Chemical Co., Naugatuck, Connecticut, übert. von: **E. Hazell**, New York, V. St. A., *Herstellung von Kautschukgegenständen aus Kautschukmilch nach dem Tauchverfahren.* Rohe oder vulkanisierte Kautschukmilch mit etwa 8—24% am besten 14% festen Bestandteilen wird zur Erhöhung der Filtrierbarkeit mit ZnO oder einem Salz u. einem Alkalisulfid versetzt, man kann hierzu auch gelbildende Kolloide verwenden. Hierdurch wird das Abscheiden der Kautschukteilchen auf die porösen Formen erhöht, in der gleichen Weise wirkt ein Rühren der Kautschukmilch u. Erwärmen der Kautschukmilch unterhalb der Koagulationstemp. (**E. P. 295 700** vom 23/12. 1927, Auszug veröff. 10/10. 1928. Prior. 19/8. 1927.) Franz.

American Anode Inc., New York, V. St. A., übert. von: **Paul Klein**, Budapest, Ungarn, *Herstellung von Kautschukgegenständen aus wäßrigen Kautschukdispersionen.* Man vermischt 1 Liter Kautschukmilch mit etwa 6—12 g weicher Seife, um ein zu rasches Koagulieren der Kautschukmilch zu verhüten, aus dieser Kautschukmilch wird der Kautschuk auf elektrophoret. Wege auf die Formen niedergeschlagen. (**A. P. 1 683 588** vom 14/9. 1927, ausg. 4/9. 1928. E. Prior. 4/8. 1926.) Franz.

Barrett Co., New Jersey, übert. von: **Stuart P. Miller**, Philadelphia, Pennsylvania, V. St. A., *Kautschukmischungen.* Man löst unvulkanisierten oder vulkanisierten Kautschuk in den durch Polymerisieren der polymerisierbaren Anteile der Solventnaphtha erhältlichen Paracumaronharzen. Beim Erwärmen des Cumaronharzes mit 8% Rohkautschuk erhält man eine bei 123° schmelzende Mischung. Die Prodd. dienen zur Herst. von *Anstrichen, Lacken, Isoliermassen, Wasserdichtmachen von Geweben,* Herst von *Linoleum.* (**A. P. 1 682 397** vom 25/11. 1924, ausg. 28/8. 1928.) Franz.

American Glue Co., Boston, Massachusetts, übert. von: **Charles H. Campbell**, Pittsburgh, Pennsylvania, *Kautschukmischungen.* Man vermischt Kautschuk vor dem Vulkanisieren mit den durch Hydrolyse von Kollagen erhältlichen Spaltungsprodd. (**A. P. 1 683 862** vom 22/10. 1926, ausg. 11/9. 1928.) Franz.

P. Meyersberg, Preßburg, Tschechoslowakei, *Kautschukmasse zum Überziehen von Geweben.* Natürliche oder künstliche Kautschukmilch wird durch Zusatz von schwachen organ. Säuren, wie Harz-, Stearin- oder Leinölsäure, die mit den in der Kautschukmilch vorhandenen Alkalien unter Seifenbldg. reagieren, teilweise koaguliert; der Mischung können Füllstoffe, wie Kreide, Ton, Kaolin, Talk usw. u. Desinfektionsmittel zugesetzt werden. (**E. P. 295 660** vom 16/8. 1928, Auszug veröff. 10/10. 1928. Prior. 16/8. 1927.) Franz.

Lamson Paragon Supply Co., Ltd., **R. D. Bain** und **J. Nelson**, *Druckplatten aus Kautschuk.* Man formt den Kautschuk auf einer Matrizentafel u. überzieht die Rückseite zur Verstärkung mit einem wärme- u. druckbeständigem Überzug, z. B. einer 2%ig. Lsg. von Nitrocellulose in Aceton. (**E. P. 295 927** vom 18/5. 1928, ausg. 13/9. 1928.) Franz.

Latex Products, Inc., New York, V. St. A., übert. von: **Chauncey C. Loomis**, Yonkers, New York, *Fußbodenbelag.* Man verwendet hierzu eine Mischung einer wss. Dispersion von Kautschuk in W., wie Kautschukmilch, mit Asbest. Den Mischungen kann man kolloidalen Schwefel u. Vulkanisationsbeschleuniger zusetzen, es erfolgt dann in der Kälte eine langsame Vulkanisation. (**A. P. 1 682 530** vom 8/8. 1923, ausg. 28/8. 1928.) Franz.

Sidney Morgan, The preparation of plantation rubber. Pref. and ch. on Vulkanization by H. P. Stevens. 2nd ed. London: Constable 1928. (374 S.) 8°. 21 s. net.

XIII. Ätherische Öle; Riechstoffe.

F. Elze, *Einiges über den Kubebencampher. Kubebenöl* aus alten Kubeben schied nach mehreren Jahren 1% Krystalle an den Wänden des Aufbewahrungsgefäßes ab; aus *Essigester*, dann aus verd. A., zuletzt aus absol. A. umkrystallisiert, zentimeterlange Nadeln, F. 105—106° nach vorherigem Sintern; $\alpha_D = \pm 0°$; Kp.$_{760}$ 275—280° unter geringer H_2O-Abspaltung; indifferent gegen k. $KMnO_4$ u. Cr_2O_3-Lsg. Beim Kochen tritt Oxydation unter Bldg. eines cedernartig riechenden Körpers ein. Es liegt nach den Unterss. ein gesätt., tertiärer, tricycl. *Sesquiterpenalkohol*, $C_{15}H_{25}OH$, vor. (Riechstoffind. **3**. 193. Okt. 1928.) Ellmer.

T. Kariyone und **S. Morotomi**, *Über das ätherische Öl der Rinde von Cinnamomum Sintok Bl.* Aus der *Kajoe Sintok* genannten, für medizin. Zwecke verwendeten Rinde gewannen Vff. durch Dampfdest. 6% äth. Öl; $D.^{15}_4$ 1,0410; $\alpha_D^{15} = -1,84°$; $n_D^{15} = 1,529\ 80°$; SZ. 8,5; VZ. 11,34; *Eugenol*geh. nach Thoms 76,4%. Die mit 3%ig. NaOH isolierten *Phenole*, Kp.$_8$ 120—121°, wurden durch Elementaranalyse als *Eugenol* gekennzeichnet; außerdem wurden *Cineol* u. ein *Sesquiterpen* nachgewiesen. (Journ. pharmac. Soc. Japan **48**. 79—80. 1928.) Ellmer.

B. Rutowski und **L. Winogradowa**, *Über das kaukasische Verbena-Öl.* Vff. haben im Laboratorium der Abchasischen Vers.-Station in Ssuchum aus verschiedenen Teilen der dort kultivierten *Lippia citriodora H B. u. K.* durch W.-Dampfdest. die äth. Öle gewonnen, wobei aus reinen Blättern durchschnittlich bis zu 0,415%, aus jungen Trieben u. Blüten 0,345% erhalten wurden. Beigabe von Zweigen senkte die Ausbeute. Öl von jungen, blühenden Trieben: $D.^{20}$ 0,9020—0,9191; $\alpha_D = -9,0°$ bis $-16,25°$; $n^{20} = 1,4858$—$1,4912$; SZ. 1,19—12,56; EZ. 22,49—49,77; EZ. nach Acetylierung 165,88—206,10; Aldehydgeh. ca. 32%; l. in 0,1—0,5 Voll. Öl von Zweigen mit Blättern u. Blüten: $D.^{20}$ 0,9077—0,9140; $\alpha_D = -15,75$—$19,60°$; $n^{20} = 1,4872$ bis 1,4903; SZ. 3,09—5,82; EZ. 38,53—40,51; EZ. nach Acetylierung 141,06; Aldehydgeh. ca. 20%; l. in 0,1—0,5 Voll. Zum Vergleich werden die Konstanten der Öle aus Zweigen beim Abblühen u. aus Blüten allein, sowie aus südfranzös., span. u. austral. Öl gegeben, von denen die der selbstgewonnenen nicht erheblich abweichen. Von Bestandteilen konnten nachgewiesen werden: *Citral*, $D.^{20}$ 0,8820; $\alpha_D = \pm 0°$; $n^{20} = 1,4860$; *α-Citryliden-β-naphthocinchoninsäure*, F. 197—199°; *Semicarbazon*, F. 160 bis 162°, schwer l. in Methylalkohol, u. F. bis 134°, ll. in Methylalkohol; *Methylheptenon* (*Semicarbazon*, F. 133—135°); *l-Limonen*, Kp. 172—175° (Tetrabromid, F. 104—104,5°); *Geraniol* (*Diphenylurethan*, F. 80—82°), *Citronellal* (fl. *Diphenylurethan*), *d-Sesquiterpen* u. *Isovaleriansäure* als *Estersäure*; *Myrcen* u. *Cineol* konnten nicht nachgewiesen werden. (Riechstoffind. **3**. 191—92. Okt. 1928.) Ellmer.

Hans Müller, *Synthetisches Menthol.* Vf. teilt mit, daß das erste synthet. *l-Menthol*, F. 36—38°, von ihm dargestellt u. von der Firma Dr. E. Oehler u. Co. in Kahla. M. im Jahre 1913 in den Handel gekommen ist. (Riechstoffind. **3**. 193. Okt. 1928.) Ellmer.

I. Clemente, *Die Formiate in der Parfümerie.* Die *Formiate* besitzen nicht die fruchtige Geruchsnote, wie die Ester der übrigen niedrigen aliphat. *Säuren*, sondern haben einen schwereren, mehr würzigen Charakter. Als Geruchsträger für Ester sind allgemein die *Alkohole* anzusehen, während durch die verwendeten *Säuren* der Geruchscharakter in der Richtung dumpf, leicht, balsam. oder fruchtig bestimmt wird. (Dtsch. Parfümerieztg. **14**. 382—83. 1928.) Ellmer.

Vianova Ges. für Chemische Industrie, Berlin, übert. von: **Akt.-Ges. für Kohlensäure-Industrie** und **E. B. Auerbach**, Berlin, *Gewinnung von ätherischen Ölen und Parfüms* durch Extraktion von Pflanzen u. Blüten etc. mit fl. CO_2 u. durch Abdampfen derselben u. Aufnehmen des Extraktes mit einem Lösungsm. (**E. P. 292 982** vom 26/6. 1928, Auszug veröff. 22/8. 1928. Prior. 28/6. 1927.) M. F. M.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Gewinnung von Duftstoffen* aus *Blüten* oder *Pflanzen* nach geeigneter Vorbehandlung (vgl. E. P. 255 346; C. **1927**. I. 656) mit einem in W. unl. Lösungsm., z. B. $C_2H_5 \cdot Cl$, u. nachherige Trennung des Parfüms von dem Lösungsm. bei Tempp. unterhalb 30°. (**E. P. 292 667** vom 21/3. 1927, ausg. 19/7. 1928.) M. F. Müller.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Gewinnung von Duftstoffen* aus *Blüten* oder *Pflanzen*. Abänderung des Verf. der E. P. 255 346 (C. **1927**. I. 656), daß die verwendete Luft oder das Gas zuvor getrocknet werden u. daß die Geschwindigkeit des Gasstroms so geregelt wird, daß die Blumen etc. nicht verunreinigt oder verdorben werden. (**E. P. 292 668** vom 21/3. 1927, ausg. 19/7. 1928.) M. F. Müller.

XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

K. Šandera, *Der gegenwärtige Stand der Rübentrocknung in der Zuckerfabrikation. Übersicht der neueren Literatur*. Besprechung des einschlägigen Schrifttums; es ist nicht möglich, sich danach eine bestimmte u. eindeutige Vorstellung von dem beschriebenen Verf. der Trocknung nicht ausgesüßter Rübenschnitzel u. dessen wirklichem Werte zu machen. (Vgl. de Vecchis, C. **1927**. II. 1763.) (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Rep. **53**. 109—16. 2/11. 1928.) Rühle.

H. Claassen, *Ein Beitrag zur Frage, welche Art der Scheidung vorzuziehen ist*. Nach Vf. sind sowohl die Trockenscheidung, als auch die Scheidung mit Kalkmilch bei sachgemäßer Ausführung in bezug auf die Güte der gewonnenen Säfte gleichwertig, die Trockenscheidung ist aber bei genügend reinem CaO einfacher. Zur Klärung dieser Frage hat Vf. die Unters. der Melassen herangezogen in der Annahme, daß sich bei der Unters. einer größeren Zahl von Melassen von nicht zu weit voneinander entfernt liegenden Fabriken doch in mancher Hinsicht brauchbare Vergleichszahlen gewinnen ließen. Danach besteht im Geh. an Asche u. an organ. Nichtzucker kein wesentlicher Unterschied zwischen den Melassen von Trocken- u. von Kalkmilchscheidung; ein sehr bemerkbarer Unterschied besteht aber in dem Geh. an Kalksalzen, an Gesamt-N u. besonders bei der Farbe, u. zwar zu ungunsten der Kalkmilchscheidung. Lange Dauer der Vorscheidung ist nicht günstig für den Geh. an Kalksalzen; im übrigen ist aber eine einheitliche Beeinflussung weder des Geh. an Kalksalzen u. an N, noch der Farbe zu ersehen. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1928**. 543—48. Sept. 1928.) Rühle.

K. Douwes Dekker und **P. C. Nicola**, *Die Entwicklung des carbonatalkalischen Klärungsverfahrens 1925/1926*. Das Verf. beruht darauf, daß man den k. Saft mit CaO versetzt, bis man eine schwach alkal. Rk. gegen Phenolphthalein erhält; dann leitet man CO_2 ein, bis der CaO als Dicarbonat in Lsg. gegangen ist ($p_H = 6{,}7$), u. fällt durch weitere Zugabe von CaO als Carbonat. Die Alkalität beträgt jetzt 700—800 mg CaO im Liter. Den klaren Saft filtriert man u. den Schlamm läßt man nach Erwärmen auf 70° ein zweites Mal absitzen. Den Schlamm hiervon erhitzt man auf 90° u. filtriert. Die verschiedenen klaren Filtrate gibt man zum sauren Safte vor Fällung des Dicarbonats. Erforderlich ist die Verwendung reiner CO_2. (Arch. Suikerind. Nederl.-Indië **1928**. 721—49. Unters.-Stat. der javanischen Zuckerindustrie in Pasoeroean.) Rühle.

C. Pertusi, *Einwirkung des basischen Bleiacetats auf die Dextrine und Gummi in Gegenwart von Alkali und seine Verwendung in der Analyse einiger gezuckerter Produkte*. Vf. verhindert das bei der Klärung von Dextrin- oder Gummilsgg. mit bas. Pb-Acetat oft beobachtete Fortbestehen einer Trübung durch Zusatz geringer Mengen Alkalihydroxyd. Er erhält dadurch klare Lsgg., die sich polarimetr. gut untersuchen lassen. Die Ursache dieser günstigen Beeinflussung kann in der Bldg. eines Pb-Hydrats oder wahrscheinlich in einer größeren Annäherung an den isoelektr. Punkt des Nd. liegen. Vf. gibt einige Anwendungsbeispiele. Das Alkali stört im allgemeinen die Zuckerbest. nicht, bei Ggw. von invertiertem Zucker sind die Ergebnisse etwas weniger gut. (Annali Chim. appl. **18**. 414—20. Sept. 1928. Turin.) R. K. Müller.

A. W. F. Capps, Norfolk, *Extraktion von Zucker aus Rübenschnitzeln*, die in frisch geschnittenem Zustande zunächst durch eine schwache h. Zuckerlsg. geleitet werden u. dann mit W.-Dampf oder einem wasserdampfhaltigen Gase besprüht werden. Die Waschfl. wird in beiden Fällen in bekannter Weise getrennt gereinigt. Vor dem darauffolgenden Trocknen werden die Schnitzel erhitzt. (**E. P. 291 866** vom 9/3. 1927, ausg. 12/7. 1928.) M. F. Müller.

R. G. W. Farneil, London, *Extraktion von Zucker* aus getrockneten Rübenschnitzeln mit W. unter vermindertem u. evtl. wechselndem Druck u. bei Tempp. unter 100°, insbesondere bei 50—60°. (**E. P. 293 066** vom 23/2. 1927, ausg. 26/7. 1928.) M. F. Müller.

Johannes Manschot, Sitoebondo, und **Willem Appel**, Soerabaja, Java, *Reinigung von Rohzuckersaft mittels Kalk und schwefliger Säure*. Zu Kalkmilch wird

unter ständigem Rühren Rohrzuckersaft bis zur Neutralisation zugesetzt u. dann durch abwechselnde Behandlung mit Kalk und SO_2 alkal. u. sauer gemacht. Ein zur Durchführung des Verf. geeigneter App. wird beschrieben. Er besteht aus zwei Räumen, von denen der eine durch fortdauernde Kalkzufuhr schwach alkal., der andere durch SO_2-Zusatz schwach sauer gehalten wird. Durch die Behandlung wird außer der Reinigung noch erreicht, daß sich der Saft gut filtrieren läßt. (**Holl. P. 18 227** vom 30/3. 1925, ausg. 16/7. 1928.) Radde.

Elektro-Osmose Akt.-Ges. (Graf Schwerin Gesellschaft), Berlin, *Diaphragmenkombination für die elektroosmotische Reinigung von Zuckersäften.* (**E. P. 214 578** vom 4/1. 1924, ausg. 12/6. 1924. D. Prior. 18/4. 1923.) M. F. Müller.

George W. Morey, Chevy Chase, Maryland, *Tribariumaluminat* ($3\,BaOAl_2O_3$). Man erhitzt ein Gemisch, bestehend aus einem Ba-Salz ($BaCO_3$, $BaSO_4$) u. Al_2O_3 in einem Ofen auf 1150—1400°. Das erhaltene Prod. ist l. u. zur Herst. von $Ba(OH)_2$ für die Saccharatfällung in der *Melasse* bestimmt. (**A. P. 1 688 054** vom 23/11. 1925, ausg. 16/10. 1928.) Kausch.

Otto Meyer, Arnstadt, Thüringen, *Herstellung einer in kaltem Wasser quellbaren Stärke*, die auch leicht pulverisierbar ist, durch Vermischen der trockenen Stärke mit geringen Mengen eines hydrierten Phenols oder Ketons, durch Zusatz von Alkalilauge u. Neutralisieren mit einer organ. Säure, bis das Prod. nur noch eine schwach alkal. Rk. zeigt, u. darauffolgendes Trocknen. — 100 kg Kartoffelstärkemehl werden mit 3 kg *Cyclohexanol* gut gemischt u. mit 30 kg NaOH (30%ig.) verrührt. Nach 1 Stde. werden 7 kg gepulverte Oxalsäure zugesetzt u. die M. bei 50—70° getrocknet. Zum Schluß werden weitere 6—7 kg gepulverte Oxalsäure zugesetzt u. alles zu einem festen Pulver verrieben. (**Schwz. P. 127 025** vom 10/12. 1926, ausg. 1/8. 1928. D. Prior. 15/12. 1925.) M. F. Müller.

Corn Products Refining Co., New York, *Gewinnung von Dextrose aus Stärke* durch Hydrolyse mittels Säuren in mehreren Stufen in einem Gefäß, dessen innere Wandung indifferent gegen die zur Hydrolyse verwendete Säure ist. Nach dem ersten Arbeitsgang wird die Fl. allmählich neutralisiert u. filtriert. Die Lsg. wird dann bis zu 24—30° Bé. eingedampft u. filtriert. Die zweite Arbeitsstufe wird in Abwesenheit von Substanzen durchgeführt, die geeignet sind, Polysaccharide wie Gentobiose zu bilden (vgl. auch E. P. 290 847; C. **1928**. II. 2081). (**E. P. 291 991** vom 19/8. 1927, ausg. 12/7. 1928.) M. F. Müller.

Commercial Alcohol Co., Ltd., London, *Verzuckerung von Cellulose.* Das celluloschaltige Material wird zunächst bei Tempp. unter 0° mit Säuredämpfen, z. B. gasförmigem HCl, evtl. gemischt mit einem indifferenten Gas unter Rühren aufgeschlossen u. ohne mit Luft in Berührung zu kommen in das Verzuckerungsgefäß geleitet. Dieses hat einen kon. Boden, in den in tangentialer Richtung Dampf eingeleitet wird, der gleichzeitig eine rührende Wrkg. ausübt. (**E. P. 292 918** vom 22/6. 1928, Auszug veröff. 22/8. 1928. Prior. 25/6. 1927.) M. F. Müller.

Commercial Alcohol Co., Ltd., London, *Verzuckerung von Cellulose* (vgl. vorst. Ref.). Das celluloschaltige Material wird zunächst mit einer starken Säure angefeuchtet u. dann mit Säuredämpfen evtl. in Ggw. von Katalysatoren bei 0 bis —15° aufgeschlossen. Die Verzuckerung wird unter Rühren mit Dampf evtl. in Ggw. eines indifferenten Gases ausgeführt. Durch Abschleudern wird die Zuckerlsg. von dem ungel. Lignin getrennt. (**E. P. 292 919** vom 22/6. 1928, Auszug veröff. 22/8. 1928. Prior. 25/6. 1927.) M. F. Müller.

Soc. d'Études Chimiques pour l'Industrie, Genf, *Verzuckerung von celluloschaltigem Material durch Verkochen* zunächst mit einer verd. Säure, z. B. H_2SO_4, H_3PO_4 oder einem Gemisch derselben, bei gewöhnlichem Druck u. später bei 150° in einem Autoklaven unter erhöhtem Druck. — 100 kg *Torf* mit 25% W. werden mit 800 kg W., dem 10—20 kg H_2SO_4 zugesetzt sind, im offenen Gefäß 1 Stde. verkocht u. dann $^1/_2$ Stde. bei 150°. Nach dem Filtrieren enthält die Fl. 18—20 kg verzuckerter Stoffe. (**Schwz. P. 127 238** vom 25/4. 1927, ausg. 16/8. 1928.) M. F. Mü.

Paul Dutoit und **Louis Friderich**, Schweiz, *Behandlung von Torf*, mit ca. 15 bis 35% Trockenmaterial, nach dem Pulverisieren mit konz. H_2SO_4 bei 110—120° im Autoklaven. Dabei findet eine teilweise Verzuckerung der Cellulose statt. Die zuckerhaltige Lsg. wird abgepreßt u. durch Gärung weiter verarbeitet. Der Rückstand wird evtl. unter Zusatz von Bindemitteln zu Briketts geformt. (**F. P. 644 440** vom 24/11. 1927, ausg. 8/10. 1928. Schwz. Prior. 8/2. 1927.) M. F. Müller.

Lewis Eynon and J. Henry Lane, Starch: its chemistry, technology and uses. London: Heffer; Simpkin 1928. (256 S.) 8°. 12 s. 6 d. net.

XV. Gärungsgewerbe.

E. G. Stich, *Die Bedingungen für die Belüftung der Gärbottiche in der Hefeindustrie oder für die Belüftung von Flüssigkeiten im allgemeinen.* Vf. gibt eine graph. Darst. für ein Belüftungssystem. Für die optimale Wrkg. der Belüftung sind maßgebend: 1. Durchgangsfläche der Belüftungsapparatur in % des Bottichbodens. 2. Die Oberfläche der Gesamtzahl der in der Fl. enthaltenen Blasen bei dem gewünschten Luftinhalt der Fl. in %. Legt man diese Bedingungen der Konstruktion zugrunde, kommt man zu dem Schluß, daß Metallrohrbelüftungen denselben nicht entsprechen können. (Chem.-Ztg. **52**. 865—66. 7/11. 1928. Mannheim.) JUNG.

H. Claassen, *Versuche über den Ersatz der Malzkeime in der Lufthefefabrikation durch Ammoniakverbindungen.* Die Verss. des Vfs. ergaben, daß die von WOHL (WOHL u. SCHERDEL, C. **1921**. II. 1022) aufgestellte Arbeitsregel für den prakt. Betrieb der Hefeherst. nicht brauchbar ist. (Ztschr. angew. Chem. **41**. 1161—63. 20/10. 1928. Dormagen.) RÜHLE.

Karl Kroemer und **Krumbholz**, *Über Wachstum und Gärtätigkeit der Weinhefen bei tieferen Temperaturen.* Unters. von 20 Weinhefen u. 4 Obstweinhefen auf ihr Gärvermögen bei einer Temp. von 7—8°. Als Versuchsmost diente bei den Weinhefen ein auf 80,9° Öchsle aufgezuckerter Traubenmost, für die Obstweinhefen ein gezuckerter Apfelmost von 71,5° Öchsle. Die erzielten Ergebnisse erwiesen vor allem Weinhefe Winningen u. Obstweinhefe Cronberg als besonders geeignet zur Kaltgärung, als brauchbar auch die Rassen Champagne Mesnil u. Vertus, Wiltingen, Steinberg 1893 u. Scharzhofberg. (Landwirtschl. Jahrb. **68**. Erg.-Bd. I. 445—46. 1928. Geisenheim.) GRIMME.

Krumbholz und **Soós**, *Über den Einfluß des Alkohols und der schwefligen Säure auf die Gärtätigkeit der Weinhefen.* Die Umgärung von Weinen mit höherem Geh. an A. u. SO_2, wie sie bei der Schaumweinbereitung u. der Weinverbesserung häufig nötig ist, verursacht im prakt. Betrieb oft große Schwierigkeiten, die nur durch geeignete Auswahl von Heferassen überwunden werden können, welche gegen die Einw. von A. u. SO_2 relativ widerstandsfähig sind. Gärverss. mit zahlreichen Heferassen erwiesen zu diesem Zwecke vor allem die Champagnehefen Hautvilliers, Mesnil u. Vertus geeignet. (Landwirtschl. Jahrbch. **68**. Erg.-Bd. I. 451—52. 1928. Geisenheim.) GRIMME.

B. Fallot, *Die Weine der Ernte 1927 in Loir-et-Cher.* Die Ernte war gering u. durch ungünstige Witterung u. Weinkrankheiten beeinträchtigt. Die Ergebnisse der Unters. einiger Weine dieses Weinbaugebietes (13 Rotweine, 22 Weißweine, 3 Schillerweine, vins gris) werden angegeben. (Ann. Falsifications **21**. 411—14. Aug./Sept. 1928. Stat. Agron. et Oenolog. de Blois.) RÜHLE.

J. Royer, *Die Weine von Weinbauern in Meurthe-et-Moselle.* Es wurden 3 Weiß- u. 2 Rotweine vom Versuchsweinberg zu Tomblaine untersucht, die mit Ausnahme eines Weißweines fehlerhafte Zus. hatten. (Ann. Falsifications **21**. 415—16. Aug./Sept. 1928. Stat. Agron. de Nancy.) RÜHLE.

P. Jaulmes, *Untersuchung über die Verflüchtigung einiger für die Weinwissenschaft bedeutsamer Säuren durch Wasserdampf.* In einer Unters. über die Frischhaltung von zur Unters. bestimmten Weinproben durch Salicylsäure oder Na-Benzoat weist FONZES-DIACON auf die Unzuträglichkeiten hin, die das Na-Benzoat dabei im Gefolge hat. Vf. hat nachgewiesen, daß bei der Best. der flüchtigen Säure nach BLAREZ sich 87% der Benzoesäure u. 50% der Salicylsäure mit den Wasserdämpfen verflüchtigen, u. hat im übrigen die Ergebnisse von FONZES-DIACON bestätigt. Als Erhaltungsmittel für Weinproben darf nur Salicylsäure verwendet werden. (Ann. Falsifications **21**. 384—90. Aug./Sept. 1928.) RÜHLE.

Krumbholz, *Versuche zur Herstellung alkoholreicher Beerenweine.* Es gelingt die Herst. alkoholreicherer Beerenweine, wenn man die Beerensäfte zunächst nur auf eine Zuckerkonz. von 18—20% einstellt u. die zur Bldg. erhöhter Alkoholgrade nötigen Zuckermengen den Mosten in mehreren Anteilen erst während der Gärung zugibt. Der Vorteil des Verf. liegt darin, daß die Hefen in weniger konz. Säften besser arbeiten u. sich die Inversion des Rohrzuckers in verd. Lsgg. leichter vollzieht. (Landwirtschl. Jahrbch. **68**. Erg.-Bd. I. 449—50. 1928. Geisenheim.) GRIMME.

Kroemer, **Krumbholz** und **Moog**, *Versuche zur Herstellung reintöniger Obstweine durch Kaltgärung.* Die Versuchsergebnisse berechtigen zu dem Schluß, daß sich die

Kaltgärung von Obstmosten auch im prakt. Betriebe ohne große Schwierigkeiten durchführen läßt. Als Heferassen wurden vor allem Winningen u. Cronberg brauchbar gefunden. (Landwirtschl. Jahrbch. **68**. Erg.-Bd. I. 446—48. 1928. Geisenheim.) GRIMME.

Kroemer und **Krumbholz**, *Der Einfluß des Filtrierens, Schönens und Pasteurisierens von Mosten auf den Gärverlauf und die Entwicklung der Hefe.* Kaltgärverss. mit Obstmosten, welche teils filtriert, teils mit Gelatine u. Tannin geschönt u. dann filtriert, teils pasteurisiert, filtriert u. nochmals pasteurisiert waren. Wider Erwarten verlief die Gärung in den pasteurisierten Mosten am schnellsten, in den filtrierten trat die stürm. Gärung ca. 2—3 Tage später ein, in geschönten Mosten betrug die Verzögerung 3—4 Tage. Im übrigen verlief die Gärung in allen Fällen n. Es ist anzunehmen, daß durch die Erhitzung beim Pasteurisieren Extraktstoffe aus den im Most vorhandenen Hefezellen u. anderen Organismen in Lsg. gehen, wodurch die Entw. der Reinhefe günstig beeinflußt wird. (Landwirtschl. Jahrbch. **68**. Erg.-Bd. I. 448—49. 1928. Geisenheim.) GRIMME.

Kochs, *Schönungsversuche mit Apfelsaft.* Eine wesentliche Vorbedingung für die Herst. von Süßmost nach dem Kaltsterilisierungsverf. nach SEITZ ist das Schönen des Saftes, d. h. das Ausfällen der Schleimstoffe mittels Tannin u. Gelatine. Die Menge des Schönungsmittels muß im Vorvers. festgestellt werden. Man verwendet als Stammlsgg. eine Lsg. von 4,5 g Tannin in 500 ccm W., bzw. 10,5 g gemahlene Gelatine in 500 ccm W. Im Original Vorschriften für verschiedene Apfelsorten. (Landwirtschl. Jahrbch. **68**. Erg.-Bd. I. 367—68. 1928. Berlin-Dahlem.) GRIMME.

Kochs, *Untersuchung an Süßmosten. Apfelsüßmoste* ergaben bei der Unters. im Durchschnitt: 0,16% A., 11,89% Extrakt, 8,71% Zucker, 3,28% zuckerfreien Extrakt, 0,714% Apfelsäure, *Traubensüßmoste*: 0,19% A., 17,13% Extrakt, 13,53% Zucker, 3,66% zuckerfreien Extrakt, 0,873% Säure. Im Vergleich zum fertigen Wein enthalten die Süßmoste mehr zuckerfreien Extrakt u. Säure. (Landwirtschl. Jahrbch. **68**. Erg.-Bd. I. 364—66. 1928. Berlin-Dahlem.) GRIMME.

Muth und **Voigt**, *Untersuchungen über den Phosphorsäure- und den Eisengehalt Rheingauer Moste und Weine.* Der Fe-Geh. der untersuchten Moste schwankte zwischen 10,2 u. 20,9 mg/l mit einem Mittel von 13,93 mg/l. Er fiel nach 6 Wochen auf 11,12 mg/l, nach 12 Wochen auf 7,85 mg/l im Durchschnitt. Der P_2O_5-Geh. im Most u. Wein betrug durchschnittlich 20% des Aschengehaltes, er schwankt zwischen 0,48 u. 0,7 g/l mit einem Mittel von 0,62 g/l. Der Rückgang der P_2O_5 während der Hauptgärung beträgt im Mittel 17% u. nach 12 Wochen 20,7%. (Landwirtschl. Jahrbch. **68**. Erg.-Bd. I. 422—26. 1928. Geisenheim.) GRIMME.

W. Kilp und **B. Lampe**, *Die Ermittlung des Fuselölgehaltes in fuselölreichen alkoholischen Flüssigkeiten (Lutterproben).* Das RÖSEsche Verf. zur Best. des Fuselöles ist ursprünglich für fuselölarme Branntweine ausgearbeitet worden; bei fuselölreichem Branntwein versagt das Verf. Vff. haben es deshalb abgeändert, so daß es jetzt auch auf fuselölreiche Fll. anwendbar ist. Die Abänderung besteht darin, daß man die zu prüfende Fl. nicht unmittelbar mit W. auf 24,68 Gew.-% bringt, sondern zuvor 10 oder 20 oder 30 usw. ccm mit etwa 75 ccm fuselölfreiem Weinsprit mischt u. dann erst mit W. auf 24,68 Gew.-% verd. (Ztschr. angew. Chem. **41**. 1163—64. 20/10. 1928. Berlin, Inst. f. Gärungsgewerbe.) RÜHLE.

F. Stockhausen und **E. F. Rothenbach**, *Vergleichende Bestimmungen der Wasserstoffionenkonzentration von Würzen und Bieren mit Wasserstoff- und Chinhydronelektrode.* Es sollte die Anwendungsmöglichkeit der Chinhydronelektrode für exakte Messungen von Bier u. Würze eingehend nachgeprüft werden, obgleich dies bereits von anderen mehrfach geschehen ist. Vff. schließen aus ihren Ergebnissen, daß für prakt. Messungen der $[H^{\cdot}]$ im Brauereibetriebe die Chinhydronelektrode als geeignet erscheint. Man darf allerdings auf absol. Genauigkeit keine allzu großen Ansprüche stellen. Bei wissenschaftlichem Arbeiten auf diesem Gebiete ist bei Verwendung von Chinhydron größte Vorsicht geboten; die genau u. einwandfrei arbeitende H-Elektrode dürfte hier vorzuziehen sein. (Wchschr. Brauerei **45**. 459—62. 13/10. 1928. Berlin, Vers.- u. Lehranstalt f. Brauerei.) RÜHLE.

A. Nodon und **G. Cuvier**, *Untersuchungen über die Radioaktivität der Weine.* (Vgl. NODON, C. **1926**. II. 615.) Vff. untersuchten *weiße* (Rions) u. *rote Weine* (Moulis-Listrac) aus den Jahren 1920—1925. Die erhaltenen Zahlenwerte sind graph. dargestellt. (Compt. rend. Acad. Sciences **187**. 725—27. 22/10. 1928.) K. WOLF.

Grazia Solarino, *Bestimmung des Mangans in den Weinen von Peloro.* In der Asche wird Mn nach der Formel bestimmt:

$$2\,MnSO_4 + 5\,PbO_2 + 6\,HNO_3 = 2\,PbSO_4 + Pb(NO_3)_2 + 2\,H_2O + 2\,HMnO_4.$$

Die auf bekannte Weise erhaltene Asche wird mit konz. HNO_3 aufgenommen, mit H_2O verd. u. mit wenig PbO_2 versetzt. Die entstandene $HMnO_4$ wird mit $^1/_{100}$-n. Oxalsäure titriert. Der Mn-Geh. der Weine von Peloro schwankt zwischen 0,0012 bis 0,0024 pro Liter. (Boll. chim. farmac. **67**. 481—83. 1928.) OTT.

L. Ferré und **J. Bourges**, *Bestimmung des Glycerins in den Weinen und den Südweinen.* Der Wein wird zunächst durch Verreiben mit festem $Ba(OH)_2$ von den meisten Säuren, von Zucker, Gerbstoffen, Sulfaten u. Phosphaten befreit; dann wird das Glycerin im Vakuum mit Wasserdampf abdest. u. nach Ansäuern mit H_2SO_4 mit einer gemessenen Menge $KHCrO_4$ ($^1/_{2,5}$-n.) oxydiert; der Überschuß wird mit $^1/_5$-n. Ferroammoniumsulfat aufgenommen u. mit $KMnO_4$ ($^1/_5$-n.) zurücktitriert. Das Verf. ist für alle Weine, welches auch ihr Zuckergeh. sei, brauchbar. (Chim. et Ind. **19**. Sond.-Nr. 775—77. 1928. Stat. oenolog. de Bourgogne.) RÜHLE.

J. J. Hofman, *Die Trennung von Flüssigkeiten verwendet zur Prüfung färbender Stoffe.* Wenn man zu Mischungen a) gleicher Teile Äthylalkohol u. Amylalkohol, b) gleicher Teile Äthylalkohol u. Benzylalkohol, c) von 10 Teilen Aceton u. 1 Teil Benzin, wie sie Vf. zu seinen Verss. benutzt, W. zufügt, so scheiden sich die Fll. in zwei Schichten. Fügt man zu den Mischungen a, b u. c eine Lsg. einer Anilinfarbe u. setzt dann W. hinzu, so trennen sich die Fll. in zwei gefärbte Schichten, u. die alkoh. Fl. ist gewöhnlich stärker gefärbt als die wss. Vf. bestimmt die auftretenden Färbungen der Schichten, indem er das W. ansäuert oder alkal. macht, oder mit SO_2 bzw. $NaHSO_3$ (als Reduktionsmittel) oder mit H_2O_2 (als Oxydationsmittel) versetzt. Von einer großen Reihe von Anilinfarbstoffen u. von einigen vegetabil. Farbstoffen prüft Vf. unter den angegebenen Bedingungen deren Verh. u. stellt die Ergebnisse in 4 Tabellen zusammen. Vf. sagt, daß die Methode anwendbar ist, um kleine Mengen von Farbstoffen zu erkennen in: *Wein, Fruchtsäften, Gelees, Bonbons* usw., daß sie sich aber auch dazu eignet, die Farbstoffe zu identifizieren. (Journ. Pharmac. Belg. **10**. 583—87. 1928.) A. MÜ.

Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges., Rodleben b. Roßlau, übert. von: **S. Bakonyi**, Dessau, *Durchführung biochemischer Gärungsprozesse* mit natürlichen Mischkulturen von *Bakterien, Hefe* etc. Die Kulturen werden einem oder mehreren selektiven Prozessen unterworfen, wobei diese in einer Nährlsg. gezüchtet werden, der geringe Mengen des durch Gärung zu gewinnenden Prod. zugesetzt werden, um die Kulturen dagegen widerstandsfähig zu machen. Die Organismen werden auf geeigneten festen Nährsubstraten oder Trägersubstanzen fixiert, z. B. werden die Kulturen auf Filterkörpern, wie Stücken von Schlacke oder Stein, fixiert u. die zu vergärende Lsg. daraufgegeben. — Z. B. wird stärkehaltiges Material vergoren zu *Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-* oder *Butylalkohol, Aceton, Milch-* oder *Buttersäure.* (**E. P. 293 015** vom 13/4. 1928, Auszug veröff. 22/8. 1928. Prior. 30/6. 1927.) M. F. MÜLLER.

H. C. Jansen, Delft und **J. P. H. Jansen**, Schiedam, Holland, *Gewinnung von Hefe* durch Gärung unter Belüftung, wobei gleichzeitig mit der Luft die Nährsubstst. in Dampfform oder in Lsg. zugesetzt werden. Bei Verwendung von fl. oder wss. NH_3 wird die Luft durch die Fl. geleitet. (**E. P. 291 127** vom 3/5. 1927, ausg. 5/7. 1928.) M. F. MÜLLER.

Douthitt Engineering Co., Chicago, übert. von: **Alfred W. Bosworth**, Columbus, Ohio, V. St. A., *Malzextraktpulver.* Man mahlt Korn, mischt es mit W., hält die Temp. auf 140° F., um die Stärke durch die Wrkg. der Diastase in Malzzucker u. Dextrine überzuführen, zieht das Extrakt ab, extrahiert das zurückgebliebene gemalzte Korn bei 140° F. u. vereint den Auszug mit dem ersten Extrakt, worauf die Fl. mit stark erhitzter Luft zerstäubt u. in Trockenpulver übergeführt wird. (**A. P. 1 658 027** vom 7/2. 1925, ausg. 7/2. 1928.) SCHÜTZ.

A. C. Thaysen, L. D. Galloway und **W. E. Bakes**, Holton Heath, Dorset, *Gewinnung von Alkohol und Aceton* durch Gärung aus *Stroh, Gräsern* etc., die zunächst mit verd. Säure hydrolysiert werden, u. nach Entfernung des Säureüberschusses u. Behandlung mit Dampf wird die kohlehydrathaltige Maische neutralisiert u. mit Mikroorganismen geimpft, die auch Pentosane zu vergären vermögen, z. B. Bacillus acetoaethylicus (Northrop). Die Gärprodd. werden durch Dest. isoliert. Es wird eine Ausführungsapparatur des Verf. beschrieben. (**E. P. 293 514** vom 30/4. 1927, ausg. 2/8. 1928.) M. F. MÜLLER.

Gottfried Jakob, Perlach b. München, *Vorrichtung zur Vervollkommnung der Treberauslaugung.* Die Läuterfläche wird in wss. u. extraktreiche Zonen unterteilt u. jede dieser Zonen ist mit einem Läuterhahn verbunden, wodurch eine wirksame Regulierung der Dichte der ablaufenden Extraktlsg. möglich wird. Bei runden Läuterbottichen mit Schneidevorr. werden die Zonen zentr. angeordnet u. diese in mehrere Quellgebiete unterteilt. Durch Abschlußorgane kann eine unmittelbare Verb. der Quellgebiete hergestellt werden. (**D. R. P. 466 509** Kl. 6 b vom 12/2. 1925, ausg. 9/10. 1928.) M. F. Müller.

Ed. Eidherr, Der chemisch-technische Brennereileiter. 6., verm. u. verb. Aufl. Wien: A. Hartleben 1928. (XI, 430 S.) 8°. = Chemisch-techn. Bibliothek. Bd. 2. M. 8.—; Lw. M. 9.—.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

H. W. Powell, *Die Kunst des Einmachens.* Zusammenfassende Darst. der für das *Einmachen von Lebensmitteln* erforderlichen Anforderungen wissenschaftlicher u. techn. Art an die Rohstoffe u. an die dabei benutzten Verff. (Canadian Chem. Metallurg. **12**. 280—82. Okt. 1928. Hamilton [Ontario].) Rühle.

Earl B. Working, *Einige oxydierende Wirkungen des Bleichens von Mehl.* Beim Lagern ungebleichten Mehles treten zwei deutliche Veränderungen auf: eine teilweise Zers. des gelben Farbstoffes u. eine Verbesserung der Backfähigkeit. Beiderlei Änderungen treten auch in chem. gebleichtem Mehle auf, letztere wird dabei als „Reifen" oder „Altern" bezeichnet. Die chem. Änderungen, die die Verbesserung der Backfähigkeit bedingen, sind kaum bekannt. Auf Grund der früheren Unterss. des Vfs. untersuchte Vf. nach dem dabei von ihm angegebenen Verf. (C. **1928**. II. 823) Proben eines 85%ig. Hartwinterweizenmehles, teils ungebleicht, teils gebleicht, u. zwar mit $2^1/_4$ u. mit $7^1/_2$ g NCl_3 auf das Barrel. 4 weitere Proben des ungebleichten Mehles wurden gebleicht mit Cl, das 0,5% Nitrosylchlorid enthielt, u. zwar mit 45 u. 67 g auf das Barrel, u. mit Benzoylperoxyd, 18 u. 27 g auf das Barrel. Diese Mehle wurden verbacken am Tage nach dem Mahlen u. 3 Wochen danach. Die Anstellung der Verss. u. die Ergebnisse werden im einzelnen gegeben u. besprochen; hierauf muß verwiesen werden. Es zeigt sich, daß das Bleichen von Mehl die gleiche oder eine ähnliche Wrkg. auf das Werden des Teiges, hergestellt aus dem gleichen Mehle, hat, als die Zugabe oxydierender Stoffe zum Teige. Die Phosphatide in einem Mehle haben einen bedeutenden Einfluß auf die Backfähigkeit dieses Mehles u. scheinen denselben Einww. zu unterliegen wie die Backfähigkeit. (Cereal Chem. **5**. 431—35. Sept. 1928. Kansas, Agric. Exp. Stat., Manhattan.) Rühle.

C. E. Mangels und **T. E. Stoa**, *Einwirkung des Reifezustandes auf Zusammensetzung und Backfähigkeit von Marquisweizen.* Der Weizen wurde in den Jahren 1924 bis 1927 zu 5 verschiedenen Zeiten während des Reifens, also bei 5 Reifezuständen, geerntet. Diese Zustände wurden bezeichnet: 1. zäh (dough) 22—24 Tage nach Ansatz der Ähre (heading), 2. hartzäh 3—4 Tage später, 3. glasig (glazed) 3—4 Tage später, 4. normalreif 10—14 Tage nach 1., u. 5. totreif weitere 4—5 Tage später. Die 5 Zustände zu bestimmen, war in das Ermessen des landwirtschaftlichen Sachverständigen gestellt. Die Unterss. ergeben, daß es nicht wirtschaftlich ist, Weizen vor Erreichen der n. Reife zu ernten. Hinsichtlich Backfähigkeit u. chem. Zus. ist weniger Unterschied zwischen reifen u. unreifen Zuständen als erwartet werden möchte; am ausgesprochensten ist mit der Reife die Zunahme an in 70%ig. A. l. Protein u. die Abnahme an diastat. Wirksamkeit. Mehl von zähem u. hartzähem Zustande enthielt wenig mehr Nichtprotein-N u. eine größere Menge in 5%ig. K_2SO_4-Lsg. l. Protein, als in reiferen Zuständen. Nicht durch Wolframsäure fällbarer N u. Amino-N ergeben Höchstwerte im zähen Zustande, wurden aber prakt. konstant nach dem glasigen Zustande. (Cereal Chem. **5**. 385—94. Sept. 1928. North Dakota Agric. Exp. Stat., Fargo [No. Dak.].) Rühle.

C. O. Swanson, *Das mechanische Verfahren der Behandlung des Teiges.* Es (Swanson u. Working, C. **1926**. II. 122) ist äußerst wirksam u. läßt in neuen u. unbekannten Weizenarten schwache Backfähigkeit leicht erkennen, ist aber für im Handel bekannte gute Weizenarten schärfer als nötig, d. h. ein geringes Ergebnis mit diesem Verf. schließt nicht aus, daß das fragliche Mehl beim Backen doch zufriedenstellende Ergebnisse liefern kann, wenn nur geeignete Backverff. benutzt werden. Das mechan. Verf. ist mehr eine Prüfung des Mehles nach der Art seines Proteins, als nach seiner

Menge. (Cereal Chem. **5**. 375—85. Sept. 1928. Kansas, Agric. Exp. Stat., Manhattan.) Rühle.

Kochs, *Versuche über die Beeinflussung der Reife von Früchten durch Äthylen.* Verss. mit Tomaten, Birnen, Äpfeln u. Quitten. Bei keiner der benutzten Fruchtart konnte Vf. eine günstige Beeinflussung des Geschmacks oder Beschleunigung der Reife feststellen. (Landwirtschl. Jahrbch. **68**. Erg.-Bd. I. 369—70. 1928. Berlin-Dahlem.) Grimme.

Kochs, *Versuche mit den Obstkonservierungsmitteln „Sylva" und „Riwa".* „Riwa" besteht in der Hauptsache aus $CaCO_3 + MgCO_3$, „Sylva" aus Hartparaffin. Bestäubungsverss. mit ersterem, Überziehen mit letzterem nach dem Schmelzen waren nicht imstande, die behandelten Äpfel zu konservieren. Unter dem Überzuge fand Faulen statt. (Landwirtschl. Jahrbch. **68**. Erg.-Bd. I. 366—67. 1928. Berlin-Dahlem.) Gri.

Neumann und **Mühlhaus**, *Über die Wirkung der Persalze als Backhilfsmittel.* Die Persalze wirken an erster Stelle als Stimulation auf die Hefe, außerdem bauen sie die Mehlbestandteile teilweise ab, wobei sie gleicherweise auf Stärke u. Klebereiweiß einwirken. Den Salzen kommt eine große bäckereitechn. Wrkg. zu. (Landwirtschl. Jahrbch. **68**. Erg.-Bd. I. 331. 1928. Berlin.) Grimme.

Mohr, *Einfluß von Dorschmehl auf die Konstanten der Milch und des Butterfetts.* Fütterung von Dorschmehl erhöht die Anzahl der größeren Fettkügelchen, E. u. F. des Fettes werden gering erhöht, die Butterungsdauer wird verlängert, die Butter wird bröcklig u. zeigt beim Schmelzen auf der Zunge zähe, gummiartige Konsistenz, ähnlich der Margarine. Nachgeschmack ausgesprochen bitter. (Landwirtschl. Jahrbch. **68**. Erg.-Bd. I. 187. 1928. Kiel.) Grimme.

Mohr, Dibbern und **Eichstädt**, *Der Einfluß des Sumpfschachtelhalms (Equisetum palustre) auf die Milch und das Milchfett.* Bei längerer Verfütterung von schachtelhalmhaltigem Gras verändert sich die Fettverteilung der Milch wesentlich, es findet eine außerordentlich starke Vermehrung der größeren Fettkügelchen statt. Eine n. Verbutterung des Rahms ist nur bei 7,5° möglich. Farbe der Butter goldgelb, F. des Fettes 37°, $n_D = 47—48°$, also weit über n., E. fällt ab. (Landwirtschl. Jahrbch. **68**. Erg.-Bd. I. 186—87. 1928. Kiel.) Grimme.

A. Burr, *Zur Kenntnis des Kolostrums des ostfriesischen Milchschafes.* Die ersten Kolostrumgemelke des Schafes sind dickfl., stark klebrig u. schleimig, nach dem 3. bzw. 4. Gemelke fast n., Farbe tiefgelb, nach 30 Stdn. weiß, Geruch sehr rein, Geschmack zunächst talgig u. bitter. D. zunächst sehr hoch, sinkt schnell, aber immer höher als bei Kuhmilch. Säuregrad bedeutend höher als bei Kuhkolostrum, fällt bald auf n. Höhe. Trockenmasse allgemein sehr hoch, zum Schluß nicht unter 17%. Fettgeh. der ersten Gemelke 11,7—15,5%, n_D des ersten Serums auffallend hoch, auch bei reifer Milch bedeutend höher als bei Kuhmilch. Milchzucker zunächst gering, steigt später von 2—5%, Cl-Geh. sehr gering, im Mittel 0,07%. Aschengeh. ca. 1%. N-haltige Substanz unmittelbar nach dem Lammen sehr hoch (17,89—23,12), anfangs überwiegen die l. Eiweißstoffe das Casein, in den letzten Gemelken beträgt Gesamt-N 5,35 bis 6,12%. Der Übergang von Kolostrum in n. Milch ist in 3, spätestens 4 Tagen vollzogen. (Landwirtschl. Jahrbch. **68**. Erg.-Bd. I. 176—78. 1928. Kiel.) Grimme.

A. Burr, *Die Untersuchung der Milch zweier ostfriesischer Milchschafe während des Zeitraums einer Lactation.* Ein 4-jähriges Schaf gab in 290 Tagen 768,64 l Milch mit durchschnittlich 6,44% Fett, ein 1-jähriges in 218 Tagen 235,89 l Milch mit 5,35% Fett. Beide Milchen waren reich an Trockenmasse, die fettfreie Trockenmasse liegt ebenso hoch wie bei Kuhmilch, der Fettgeh. schwankt sehr. Er fällt bei schroffem Witterungswechsel sofort, steigt aber auch wieder schnell bei n. Wetter. Säuregrad, D. u. n_D der frischen Milch allgemein höher als bei Kuhmilch, Cl-Geh. schwankt sehr, Milchzucker in den ersten Wochen über 5%, kurz vor dem Trockenstehen sinkt er unter 4%. Die Chlorzuckerzahl liegt im Durchschnitt höher als bei n. Kuhmilch. (Landwirtschl. Jahrbch. **68**. Erg.-Bd. I. 178—79. 1928. Kiel.) Grimme.

Georg Roeder, *Frühzeitige Feststellung der Mastitis durch Untersuchung der Milch.* Während n. Milch den $p_H = 6,3—6,6$ zeigt, ist beginnende Mastitis von p_H-Erhöhung, fortgeschrittene von starker p_H-Erniedrigung für die kranken Viertel begleitet. Als Indicator empfiehlt Vf. *Bromthymolblau* (Dibromthymolsulfophthalein) (fertige Lsg. von Dr. N. Gerbers Co. m. b. H. in Leipzig zu beziehen), das n. frische Milch gelbgrün, solche von beginnenden Sekretionsstörungen blaugrün, von vorgeschrittenen Krankheitsfällen rein gelb färbt. (Fortschr. d. Landwirtsch. **3**. 871 bis 873. 1/10. 1928. Leipzig.) Groszfeld.

A. Burr, *Untersuchung über den Wassergehalt von Käsen.* Zwecks Beurteilung eines Käses auf seinen Nährwert sollte nicht nur der %ig. Fettgeh. der Trockenmasse, sondern auch der Wassergeh. herangezogen werden. Nach Unterss. des Vfs. schwankte der Wassergeh. bei frischem Limburger von 48,47—61,22%, konsumfähigem Limburger 48,90—60,93%, frischem Romadur 46,53—63,02%, konsumfähigem Romadur 54,82 bis 61,58%, frischem Camembert 56,00—69,55%, desgl. konsumfähiger 54,30—68,12%, frischem Brie 42,80—69,82%, frischem Tilsiter 43,73—58,70%, desgl. konsumfähig 35,90—55,08%, frischem Gouda 46,97—56,83%, desgl. konsumfähig 33,58—56,27%, frischem Edamer 44,80—56,53%, desgl. konsumfähig 38,00—45,17%, Holsteiner Käse 35,80—58,00%. (Landwirtschl. Jahrbch. **68**. Erg.-Bd. I. 172—73. 1928. Kiel.) Grimme.

Neumann und **Scheyer**, *Untersuchungen über den Nachweis der Sauerstoffsalze im Mehl.* Zum Nachweis von Persalzen benutzt man mit Vorteil die Benzidinrk., von Bromat die Red. zu Bromid u. Verdrängung mit Cl_2, als allgemeines Reagens auf Oxydantien die Oxydation von HJ zu J_2. Man setzt prakt. das Reagens dem zum Pekarisieren aufgelegtem Mehle zu. (Landwirtschl. Jahrbch. **68**. Erg.-Bd. I. 330—31. 1928. Berlin.) Grimme.

C. L. Brooke und **R. C. Sherwood**, *Wie sich die Backprobe entwickelt hat.* Geschichtlicher Überblick der Entw. bis zum gegenwärtigen Stande. (Cereal Chem. **5**. 366—74. Sept. 1928. Minneapolis [Minn.].) Rühle.

Alan E. Treloar und **J. Arthur Harris**, *Merkmale für die Güte analytischer Verfahren zur chemischen Untersuchung von Getreide und dessen Zubereitungen.* Kurzer Bericht über die mathemat. Behandlung der Ergebnisse von Unterss., wie sie in den Jahren 1924, 1925 u. 1927 unter der Leitung des Ausschusses für Analysenverff. der amerikan. Gesellschaft von Getreidechemikern erhalten worden sind. (Cereal Chem. **5**. 333—51. Sept. 1928. Minnesota, Univ.) Rühle.

A. Burr, *Die Hoybergmethode zur Bestimmung des Fettgehaltes in Milch und Rahm.* Die Hoyberg-Methode ist in ihrer Ausführung etwas zeitraubend u. umständlich, die erzielten Resultate sind befriedigend. Genauigkeit bei Milch ca. 0,1%, bei Rahm ca. 0,5%. Als Vorteile gegenüber der Gerber-Methode kommen in Frage: Fehlen der Zentrifuge, keine Erwärmung während des Schüttelns, alkal., ungefährliche Lsg., nur 2 Abmessungen. Sie eignet sich für kleinere Meiereien, Kontrollbeamte u. Landwirte. Die gleichzeitig geprüfte Morsin-Methode ergab sehr ungünstige Resultate. Die Abweichungen gegenüber Gerber waren zu groß u. schwankten zwischen zu hoch u. zu niedrig. Als Schnellmethode kommt z. Zt. immer noch das Verf. von Gerber an erster Stelle in Frage. (Landwirtschl. Jahrbch. **68**. Erg.-Bd. I. 179. 1928. Kiel.) Grimme.

C. v. Wahl, *Über die Möglichkeit der Verwendung der ultravioletten Strahlen in der Futtermittelkontrolle.* Vf. hat eine große Anzahl von Stoffen mit der Hanauer Hg-Lampe u. Uviolglas als Filter untersucht u. festgestellt, daß Kohlehydrate, Proteine, Fette u. Säuren blauviolette Luminescenz zeigen. Die Anwendung ultravioletter Strahlen zur Futtermittelkontrolle muß deshalb sehr vorsichtig u. krit. geschehen. Die Verunreinigung von Gerstenschrot mit Wicken u. die von phosphorsaurem Kalk aus Knochen mit mineral. ließen sich durch die Hanauer Lampe sicher nachweisen. (Fortschr. d. Landwirtsch. **3**. 979—81. 1/11. 1928. Landw. Vers.-Anst. Augustenberg i. B.) Trénel.

Francesco Mennillo, Washington, V. St. A., *Kochen und Kondensieren halbflüssiger Nahrungsmittel.* Das Rohmaterial tritt in an dem einen Ende einer mit h. Luft erhitzten Vorr. unter Druck oder Eigengewicht ein u. am anderen Ende als Fertigware wieder aus. (**A. P. 1 662 532** vom 30/1. 1925, ausg. 13/3. 1928.) Schütz.

Julius Obermiller, M.-Gladbach, *Konservierung von Lebensmitteln u. ähnlichen Stoffen tierischen oder pflanzlichen Ursprungs* durch Aufbewahrung in Luft mit bestimmtem, jedoch nicht zu hohem Feuchtigkeitsgeh. bei einer Temp. über 0°, dad. gek., daß die Geschwindigkeit der Luftbewegung dem Feuchtigkeitsgeh. der Luft gegenüber derart geregelt wird, daß mit Steigerung der relativen Luftfeuchtigkeit eine Erhöhung der Luftgeschwindigkeit eintritt. — Die zu konservierenden Stoffe bleiben dabei äußerlich immer trocken, so daß auf der Oberfläche Fäulniserreger nicht zur Entw. gelangen können oder überhaupt am Leben bleiben. (**D. R. P. 462 921** Kl. 53 c vom 13/6. 1923, ausg. 18/7. 1928.) Röhmer.

Pieter Johannes Gerardus Nell, Haag, und **Dirk Jan Schouten**, Lisse, Holland, *Sterilisierung von pflanzlichen Produkten.* Eine Anzahl Beutel, welche die bzgl. Prodd., z. B. *Zwiebeln*, enthalten, werden in einen Wasserbehälter gebracht, wobei die Beutel über dem Boden des letzteren u. in bestimmten Abständen voneinander gehalten werden, damit das W. zirkulieren kann; darauf wird das W. auf etwa 110° F. 3 Stdn. erhitzt. (**A. P. 1 661 140** vom 9/9. 1926, ausg. 28/2. 1928. Holl. Prior. 13/1. 1925.) Schütz.

V. Bertleff, Zilina (Tschechoslowakei), *Herstellung einer Pökel- und Konservierungslösung* unter Verwendung von aromat. Sulfonsäuren oder deren Salzen, insbes. von *Steinkohlenteersulfonsäuren*, erhalten durch Sulfonierung von Steinkohlenteer mit ca. der gleichen Gewichtsmenge konz. H_2SO_4. Das wasserlösliche Prod. wird mit Kalkmilch neutralisiert, filtriert u. d. Lsg. des Ca-Salzes wird als solche verwendet. (**E. P. 293 701** vom 9/7. 1928, Auszug veröff. 5/9. 1928. Prior. 9/7. 1927.) M. F. Müller.

Glenn G. Griswold, Madison, Ohio, *Emulgiertes Nahrungsmittel.* Eine sirupartige Substanz (*Honig*) wird gegebenenfalls mit Eiereiweiß geschlagen. (**A. P. 1 686 556** vom 29/4. 1926, ausg. 9/10. 1928.) Kausch.

British Thomson-Houston Co., Ltd., London, übert. von: **A. Knudson**, New York, *Herstellung von antirachitisch wirksamen Nahrungsmitteln* durch Behandlung von Nahrungsmitteln aller Art, *Mehl, Hefe, Getreide, Stärke, Cholesterin, Olivenöl, Baumwollsaatöl* u. andere *Öle, Fleisch*, Schlachttiere etc. mit Elektroneneinw., insbesondere Elektronen mit hoher Geschwindigkeit, die z. B. durch eine Kathodenröhre mit hoher Spannung ausgesandt werden. (**E. P. 292 926** vom 25/6. 1928, Auszug veröff. 22/8. 1928. Prior. 24/6. 1927.) M. F. Müller.

Yoshitsugu Fujita, Long Beach, Californien, V. St. A., *Herstellung von aufgequollenem Reis.* Man behandelt den Reis etwa 10 Stdn. mit alkal. Lsgg., wäscht ihn mit W., entzieht ihm die überschüssige Fl. u. dämpft ihn, worauf er in noch h. Zustand 15 Min. in eine Fl. gebracht wird, die aus W., Na_2CO_3 u. NaCl besteht. Nach Entfernen der Fl. wird der Reis mit Salatöl gemischt, wieder gedämpft u. getrocknet. (**A. P. 1 655 726** vom 29/12. 1926, ausg. 10/4. 1928.) Schütz.

Mihran K. Serailian, Schweiz, *Konzentration von Aroma enthaltenden Flüssigkeiten*, insbesondere von *Fruchtsäften.* Die Fl. wird in kontinuierlichem Strome in den Konzentrationsapp. eingeführt, in dem sie einen gewundenen Weg durch die verschiedenen Kammern nimmt u. dabei in Berührung mit den Wänden sich erhitzt. (**F. P. 644 180** vom 21/11. 1927, ausg. 3/10. 1928.) Kausch.

Industrial Waste Products Corp., Dover, Delaware, übert. von: **Walter H. Dickerson**, East Orange, New Jersey, *Trockenprozeß.* Man unterwirft *Fruchtsäfte* u. dgl., welche fl. u. gegen höhere Temp. empfindliche Aromastoffe enthalten, unter Zusatz von geeigneten Stoffen in feinverteiltem Zustande der Einw. von trocknenden Gasen, deren Temp. über der krit. Temp. der zu trocknenden Substanz liegt. Darauf bringt man letztere schnell in den Bereich eines k. Gases, welches ebenfalls wasserentziehende Eig. hat. (**A. P. 1 658 078** vom 2/8. 1922, ausg. 7/2. 1928.) Schü.

Wilbert A. Heyman, New York, *Schokoladenmilchpräparat.* Man mischt Kakaopulver mit geringem Fettgeh. mit einer geeigneten Fl. (k. oder w. W.), erhitzt das Gemisch auf 140—260° F., homogenisiert das Gemisch u. vermengt es mit Milch, erhitzt das Gemisch auf Sterilisier- oder Pasteurisiertemp. u. dampft die Fl. schließlich ein, worauf der erhaltene feste Körper gepulvert wird. (**A. P. 1 689 028** vom 4/5. 1927, ausg. 23/10. 1928.) Kausch.

Wilbert A. Heyman, New York, *Schokoladenmilchpräparat*, bestehend aus Milchpulver, Zucker u. einem auf 160—212° F. erhitzten Kakao, dessen Säuregeh. mit $NaHCO_3$ neutralisiert ist u. der einen geringen Geh. an Fett aufweist. (**A. P. 1 689 029** vom 4/5. 1927, ausg. 23/10. 1928.) Kausch.

Richard Hügler und **Mathias Schnepf**, Bruchsal, Baden, *Bleichen von Tabak* unter Verwendung von ammoniakal. H_2O_2-Lsg. Die mit W. angefeuchteten Tabakblätter werden 30—40 Min. in wss. NH_3 gelegt, abtropfen u. 12 Stdn. liegen gelassen. Dann 20 Min. lang in K_2CO_3-haltigem W. u. 30—40 Min. in eine ammoniakal. H_2O_2-Lsg. von 60—70° gelegt. Die fast getrockneten Blätter werden dann in eine $KHCO_3$- u. zuckerhaltige wss. Lsg. eingetaucht u. getrocknet. (**D. R. P. 467 964** Kl. 79 c vom 31/7. 1925, ausg. 2/11. 1928.) M. F. Müller.

Egg Patents, Ltd., London, und **A. Milroy**, Glasgow, *Konservierung von flüssigen Eistoffen* wie Dotter, Eiweiß. Man mischt die Fll. mit Glycerin (0,1—5,5%) u. verdampft sie zur Trockne. (**E. P. 296 462** vom 25/5. 1927, ausg. 27/9. 1928.) Kausch.

Augustinus Laufers und **Albrecht Schwarzhaupt**, Groningen, *Pasteurisieren und Sterilisieren von Milch o. dgl.* Die Milch wird mit großer Geschwindigkeit durch eine Reihe von außen erhitzter, übereinanderliegender Kanäle, in denen sich zylindr. Kernstücke befinden, geleitet. (**Holl. P. 18 490** vom 30/1. 1926, ausg. 15/9. 1928.) KAUSCH.

Turney Processes, Inc., Washington, übert. von: **Arthur S. Cosler**, Chicago, Illinois, *Milchpulver.* Man erhitzt Milch bis über die Koagulierungstemp. des Lactalbumins (175—212° F.) unter Vermeidung des Anbrennens, fügt darauf eine Alkalilsg., z. B. von $Ca(OH)_2$ mit Zucker, hinzu, rührt um, bis eine gelatinöse M. entsteht, verdampft zur Trockne u. pulverisiert das Prod. (**A. P. 1 659 723** vom 25/4. 1927, ausg. 21/2. 1928.) SCHÜTZ.

Otto Kestner und **Hugo Wilhelm Knipping**, Die Ernährung des Menschen. Nahrungsbedarf, Erfordernisse d. Nahrg. Nahrungsmittel, Kostberechng. 3. Aufl. Berlin: J. Springer 1928. (VI, 136 S.) gr. 8°. M. 5.60.

Ernest Ellsworth Smith, Aluminium compounds in food. New York: P. B. Hoeber 1928. (390 S.) 8°. Lw. $ 7.—.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

A. Markman und **W. Wassiljew**, *Einfluß der Temperatur auf den Hydrierungsprozeß.* Der Hydrierungsprozeß ist ein umkehrbarer Prozeß. Während bei den zur Härtung gebräuchlichen Tempp. die Hydrierung überwiegt, geht bei hohen Tempp. der Prozeß vorwiegend in umgekehrter Richtung vor sich. Um dieses zu prüfen, wurden Hydrierungsverss. mit Sonnenblumenöl bei verschiedenen Tempp. angestellt. Es ergab sich, daß bis 200° der H-Verbrauch langsam vor sich geht, mit Temp.-Erhöhung geht der Prozeß schneller u. erreicht ein Optimum bei 250—270°. Dann fängt der Dehydrierungsprozeß deutlich an zu überwiegen, so daß bei 300° schon eine starke Abnahme des Titers festzustellen ist. Außerdem werden bei dieser Temp. Zeichen der pyrogenet. Zers. des Öles beobachtet. (Oel-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] **1928**. Nr. 8. 23—24. Aug. Krasnodar.) GOINKIS.

P. Stamberger, *Eine weitere Studie über die Vulkanisation der Öle.* II. (I. vgl. C. **1928**. I. 436.) Beim Erhitzen von *Triolein* mit Schwefel bis zu 160° wurde eine in Bzl. l., sehr viscose Fl. erhalten, die sich durch Aceton in einen l. u. unl. Anteil zerlegen ließ. Bei weiterem Erhitzen auf 180° ging die gebildete Fl. in eine elast. feste M. über, wie sie früher (l. c.) bei direktem Erwärmen auf 180° erhalten wurde. In ihrem Verh. waren die beim ersten Rk.-Prozeß erhaltenen Prodd. den Aceton- u. Bzl.-Auszügen aus dem festen vulkanisierten Körper sehr ähnlich. Diese fl., l. u. unelast. Prodd. konnten durch verschiedene physikal. Behandlungsmethoden (Aufbewahren bei Zimmertemp., Erhitzen auf 180°, ultraviolette Bestrahlung u. Behandlung mit verschiedenen chem. indifferenten Lösungsmm., wie Aceton oder W.) in den elast., festen, unl. Zustand übergeführt werden. Diese elast. M. war nur wl. in Bzl., schwoll aber je nach der aufgenommenen Menge des einwirkenden Lösungsm. erheblich an. Nach dieser Behandlung waren alle erhaltenen Prodd. weich u. zäh, änderten aber beim Aufbewahren bei Zimmertemp. schnell ihre Eigg., wurden hart u. verloren an Ausdehnung. Bei Bldg. der elast. Substanzen aus dem mit S behandelten Triolein findet keine weitere chem. Veränderung statt; so kann die Veränderung im Verh. bei Einw. von Lösungsmm. kaum durch Bldg. einer neuen Verb. erklärt werden. Wahrscheinlich beruht dieses Verh. in Lsg. auf einer Änderung des ganzen Systems, einer Polymerisation u. Aggregation der Moleküle.

Versuche. *Triolein* wurde mit S 2 Stdn. auf einem Ölbade auf 160° erhitzt. Das erhaltene Prod. war l. in Benzol u. lieferte beim Extrahieren mit Aceton einen l. Teil u. einen festeren, schwach elast. Rückstand. Mol.-Gew. des acetonlöslichen Teiles 1208, 1200; Mol.-Gew. des benzollöslichen Teiles 2020, 2077. Beim Erhitzen dieser Substanzen auf 180°, ebenso durch Ultravioletttbestrahlung zwischen 40—60° Bldg. eines festen elast. Körpers. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **47**. 973—76. 15/11. 1928. London, Univ.) POETSCH.

N. Beljajew, *Öl aus dem Samen von Erucastrum elongatum.* Das Öl ist bräunlichgelb, schmeckt bitter u. hat einen brennenden Beigeschmack. Bei ca. 230° zers. es sich, unter Ausscheidung von Acrolein. L. in A., $CHCl_3$ u. allen üblichen Lösungsmm. SZ. 4,52, Jodzahl nach HÜBL 116,3; VZ. 176,02. Beim Stehen an der Luft mit Blei-

staub erfolgte infolge Oxydation eine Gewichtszunahme nach 2 Tagen, die allmählich anstieg u. nach 2—3 Monaten aufhörte (Probe von Liwasch). Die Trocknungsverss. ergaben, daß das Öl zu den halbtrocknenden Ölen gehört. Nach Vf. könnte das Öl für einige techn. Zwecke verwendet werden, aber zur Herst. von gutem Firnis sei es unbrauchbar. (Oel-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] **1928**. Nr. 8. 26—28. Aug. Ssaratow.) Goinkis.

N. Kosin, *Das Öl der Weintraubenkörner.* Es wurden die Körner eines Krimweines u. das aus den Körnern durch k. Pressen gewonnene Öl untersucht. Das Öl ist grünlich gelb u. wird beim Stehen im Licht goldgelb; es hat einen charakterist. Geruch nach Rosinen u. einen angenehmen Geschmack (der Geschmack erinnert an Olivenöl). Es kann nach Vf. für Speisezwecke, sowie auch für techn. Zwecke verwendet werden. SZ. 3,33; Jodzahl 131,24; VZ. 192,57. Das durch h. Pressen gewonnene Öl ist braun u. hat einen unangenehmen Geschmack. Jodzahl 94—142,8; VZ. 178,4—190. (Oel-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] **1928**. Nr. 8. 24—26. Aug. Moskau.) Goi.

J. Davidsohn, *Fortschrittsbericht aus dem Gebiete der Seifenindustrie.* (Vgl. C. **1928**. II. 831.) Übersicht über modernere Verseifungsmethoden, die z. T. bereits techn. durchgeführt werden. (Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **35**. 253—55. 10/10. 1928. Berlin-Schöneberg, Chem. Labor. f. d. Öl-, Fett- u. Seifenind.) Rietz.

Ed. W. Albrecht, *Über das Bleichen von Seifen.* Es ist rationeller, Fette vor dem Verseifen zu bleichen. (Seifensieder-Ztg. **55**. 359. 25/10. 1928.) Rietz.

P. E. Raaschou und **V. Ahrend Larsen**, *Einfluß des Waschens auf Baumwollgewebe. Unter besonderer Berücksichtigung der natriumperboratha ltigen Waschmittel.* Mittelschweres u. leichtes Baumwollgewebe wurde unter gewissen Bedingungen mit Waschflotten bestimmter Zus. behandelt. Nach 10, 20, 30 usw. bis 50 Waschungen wurde jedesmal die Reißfestigkeit des Gewebes mit dem Schopperschen App. bestimmt. Perboratzusätze von 0,01—0,15% zu den Waschflotten setzen, proportional der Zusatzmenge, die Reißfestigkeit merklich herab. Dieses Resultat darf jedoch nicht ohne weiteres verallgemeinert werden, da die Veränderung der Reißfestigkeit (wie auch des Fasergewichtes) gleichzeitig eine Funktion der anwesenden Inkrustierungsstoffe (Wasserglas, Ca- u. Mg-Seifen usw.), sowie der Zersetzungstendenz des Perborates ist; letztere, ausdrückbar durch die H^+-Konz., wird z. B. gehemmt durch Ca^{++} oder Mg^{++} bei Ggw. von Cu^{++}, begünstigt durch Wasserglas bei Ggw. von Cu^{++}. Diese Umstände sind anscheinend bisher zu wenig beachtet worden, woraus sich die widersprechenden Resultate über die Perboratwrkg. erklären. — Zahlreiche Tabellen u. Diagramme. (Ind. engin. Chem. **20**. 916—22. Sept. 1928. Kopenhagen, Polytechnikum, Labor. f. allgem. techn. Chem.) Rietz.

K. Rietz, *Die „Gesamtfettbestimmung" in sulfurierten Ölen.* Um die Vereinheitlichung der Untersuchung von sulfurierten Ölen anzubahnen, wird an Hand von Literaturdaten zunächst die besonders umstrittene Methode der „Gesamtfettbest." diskutiert. Da bei objektiver Betrachtung keine befriedigende Methode zu finden ist, richtet Vf. im Namen der Wizoeff u. der Deutschen Fettanalysen-Kommission bestimmte Fragen an die Fachwelt, deren Beantwortung die Klärung des Fragenkomplexes ermöglichen soll. Die Betrachtung beschränkt sich zunächst auf die sulfurierten Öle, deren an H_2SO_4 gebundene Fettsubstanz mit konz. HCl quantitativ spaltbar ist. (Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **35**. 270—74. 24/10. 1928. Berlin-Hohenschönhausen, Sekretariat der Wizöff.) Rietz.

Elisa Brugarolas, Spanien, *Verfahren zum Süßen von Ölen und Fetten.* Man fügt zu den Ölen u. Fetten, insbesondere zu denen tier. oder mineral. Herkunft, z. B. zu Vaselinöl, Paraffinöl, Fischöl, Leberöl, einen Anteil eines pflanzlichen Öles, vorzugsweise eines Neutralöles, z. B. Olivenöls, dem man Saccharin oder einen anderen Süßstoff in einer Menge die verschieden bemessen werden kann, zugesetzt hat. (**F. P. 643 958** vom 20/9. 1927, ausg. 29/9. 1928.) Engeroff.

Erling Søraas, Oslo, *Gewinnung von Fett, besonders von Tran aus Walfischspeck.* In die Speckmassen werden Körper, z. B. Stangen oder Röhren, eingeführt, wodurch bewirkt wird, daß der Heizdampf bzw. das Kondenswasser leichter in der M. verteilt wird. Dadurch kann ohne Rührung gearbeitet u. die Bldg. von fest zusammenhängenden Massen, deren Weiterverarbeitung schwierig ist, vermieden werden. (**N. P. 43 093** vom 11/8. 1925, ausg. 27/9. 1926.) Radde.

Aage W. Owe, Oslo, *Gewinnung von Öl aus Fischleber durch Ausschmelzen.* Das Ausschmelzen der Fischleber erfolgt in der Weise, daß das fein verteilte Material

z. B. bei 60° in dünnen Schichten über große Heizflächen (erwärmte Walzen) geführt u. unmittelbar darauf auf anderen Hohlwalzen durch Kältelauge oder durch Zusatz von k. Rohmaterial schnell abgekühlt wird. Je schneller die Abkühlung erfolgt, um so bessere Öle werden erhalten. Die Trennung des Öles von den Bindegewebssubstanzen wird vor oder nach dem Abkühlen in bekannter Weise durchgeführt. (**N. P. 43 626** vom 5/3. 1925, ausg. 24/1. 1927.) Radde.

Aage W. Owe, Oslo, *Gewinnung von Öl aus Fischleber und anderen fetthaltigen Stoffen durch Ausfrieren.* Die Lebermassen werden stark abgekühlt. Die gebildeten Eis- u. Fettkrystalle sprengen die Zellmembran, so daß nach dem Wiederauftauen in an u. für sich bekannter Weise durch Schleudern, Filtrieren oder andere mechan. Trennungsprozesse das Öl von den Bindegewebsmassen getrennt werden kann. (**N. P. 43 956** vom 2/5. 1925, ausg. 25/4. 1927.) Radde.

Arne Godal, Oslo, *Reinigung von Fischöl u. ä.* Konz. Salzlsgg., die auf Schleimstoffe koagulierend wirken, werden bei ziemlich niedriger Temp. (30°) unter Rühren z. B. Medizinallebertran zugesetzt. Das Verf. ermöglicht es, Dampftran an Stelle von kaltgeklärtem Tran für diesen Zweck verwendbar zu machen, indem man nach der Behandlung mit Salzlsgg. durch Abkühlung auf 7—8°, einer Temp., bei der der Dampftran noch gut filtriert, das Stearin zum großen Teil auskrystallisiert. (**N. P. 42 260** vom 15/10. 1924, ausg. 28/12. 1925.) Radde.

A/S Smørfabriken „Flora" af 1903, Bergen, *Herstellung von vitaminreicher Margarine und anderen vitaminreichen Speisefetten.* Dorschlebertran wird vor dem Zusatz zu Speisefetten in an u. für sich bekannter Weise aromatisiert u. evtl. emulgiert. Er wird in solchen Mengen zugesetzt, daß der Vitamingeh. zwei- bis zehnmal so groß ist wie bei Naturfett. (**N. P. 41 688** vom 24/1. 1923, ausg. 27/7. 1925.) Radde.

Gubser-Knoch, Glarus, Schweiz, *Herstellung von Seifen.* Der Fettansatz, der vorwiegend oder zumindest teilweise aus Kernfett bestehen muß, wird mit der ungefähr berechneten Menge einer konz. Alkalilauge so lange erhitzt, bis das W. vollständig verdampft ist. Das zurückbleibende Gemisch von Seife u. Glycerin wird noch warm unmittelbar geformt. (**Schwz. P. 127 536** vom 27/1. 1927, ausg. 1/9. 1928.) Eng.

Industrial Spray-Drying Corp., New York, übert. von: **D. R. Lamont**, New York, *Herstellung von Seifenpulver* aus fl. Seife mit 30—40% W.-Geh. u. Alkali, die ca. 105° warm durch einen 175—265° h. Gasstrom, z. B. von Verbrennungsgasen, unter Druck in eine Sprühkammer eingeblasen werden. Dabei wird ein gleichmäßiges trocknes Prod. gewonnen. Es wird eine apparative Ausführungsform des Verf. beschrieben. (**E. P. 291 041** vom 8/8. 1927, Auszug veröff. 18/7. 1928. Prior. 25/5. 1927.) M. F. Müller.

Wilhelm Haase, Ölmüllerei. Leipzig: M. Jänecke 1928. (91 S.) 8°. = Bibliothek d. ges. Technik 376. p. M. 4.50.

[russ.] W. Rudakow, Die Glycerinherstellung. Tschita 1928. (112 S.) Rbl. 1.50.

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

Wagner, *Eine bedeutsame Erfindung auf dem Gebiete der Seidenzucht.* Beschreibung eines von Fioruzzi in Monza angegebenen Verf., sämtliche Stufen der Seidegewinnung vom eben ausgeschlüpften Räupchen bis zum Kokon auf einem einzigen App. verlaufen zu lassen. (Seide **33**. 341—42. Okt. 1928.) Süvern.

Fred. Grove-Palmer, *Das Behandeln von Schappe.* Die Gewinnung aus den nicht zum Abhaspeln geeigneten Kokons, das Abkochen, Waschen u. die mechan. Weiterverarbeitung ist beschrieben. (Amer. Dyestuff Reporter **17**. 623—26. 1/10. 1928.) Sü.

Heinrich Körber, *Ein neues Veredelungsverfahren in der Papierindustrie und seine drucktechnische Auswertung.* Vf. schildert in einem Vortrag ein neues Verf. über die Herst. eines Streichpapieres in einem Arbeitsgang mit Hilfe einer Streichpaste, die fettsaure Salze des Zn u. des Ba enthält. Die Vorzüge dieses neuen Verf. sind eine Erhöhung der Weiße, die Ersparung einer Satinage bei mittelfeinen Papieren, kein Rupfen u. Stauben der Papiere u. eine Erhöhung des Aschengeh. Anschließend folgen noch die Prüfungsergebnisse der so erhaltenen Papiere. (Wchbl. Papierfabr. **59**. 1157 bis 1158. 13/10. 1928. Inzerdorff b. Wien.) Brauns.

Erik Hägglund, *Über die Sulfitzellstoffkochung mit durch „Überlaugung" gewonnener Sulfitkochsäure.* Kochverss. mit frischen u. mit gemischten Kochlaugen er-

gaben, daß es in jeder Beziehung für die Qualität u. auch unter Umständen für die Ausbeute unvorteilhaft ist mit gemischter Kochsäure zu arbeiten. Besonders bei der Herst. von bleichfähigen Stoffen, wie für Kunstseidenstoffe, sollte man ein Überlaugen vermeiden, weil durch die Steigerung der Acidität der Kochfl. der Geh. an α-Cellulose zurückgeht. (Papierfabrikant **26**. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure. 657—61. 21/10. 1928. Abo, Inst. für Holzchemie.) Brauns.

Raymond Thiébaut, *Die moderne Technik in der Industrie künstlicher Textilfasern.* Vf. gibt einen Überblick über die Herst. von Kunstbaumwolle, künstlichem Leinen u. besonders von *Kunstseide* u. ihrer Technik. (Rev. scient. **66**. 596 bis 606. 13/10. 1928.) Brauns.

—, *Die neue Lilienfeldseide, ein Wendepunkt in der Geschichte der Kunstseidenfabrikation.* Als wesentlich für die Herst. dieser Kunstseide wird das Arbeiten bei niedriger Temp. bei gleichzeitiger Einw. von NaOH-Lsg. u. CS_2 auf Cellulose u. die hohe Säurekonz. des Fällbades bezeichnet. Die Zugfestigkeit der Lilienfeldseide übertrifft die der Baumwolle u. der unerschwerten echten Seide, die Naßfestigkeit erreicht ebenfalls eine erhebliche Zahl. Die im Vergleich mit anderen Kunstseiden niedrige Bruchdehnung wird durch Behandlung mit mercerisierenden Mitteln ohne Spannung erhöht. (Ztschr. ges. Textilind. **31**. 739—40. 24/10. 1928.) Süvern.

George F. Ecker jr. und **C. Irwin Post**, *Kunstseide, ihr Weich- und Schlüpfrigmachen.* Verschiedene Sorten Kunstseide geben auch mit demselben Öl nicht die gleichen Resultate. Mangelhafte Bekanntschaft mit den Grundeigg. u. Verwendungsmöglichkeiten der in Frage kommenden Öle verursacht meistens die Mißerfolge. Anforderungen an die Emulsionsöle u. einige Fettungsverff. werden beschrieben. (Chemicals **30**. Nr. 15. 8—11. Okt. 1928.) Rietz.

Marc Fouassier, *Das Casein.* II. *Das Casein als plastische Masse.* (I. vgl. C. **1928**. II. 899.) Die Eigg., die Herst. u. Verarbeitung des plast. gemachten u. des gehärteten Caseins werden dargestellt u. die dazu erforderlichen Apparate an Hand einiger Abbildungen besprochen. (La Nature **1928**. II. 20—22.) Rühle.

Josef Obrist, *Neuerung in der Fabrikation von Kunsthorn.* In einer krit. Analyse des Standes der Technik der Proteinoplaste wird hervorgehoben, daß eine wirkliche Erfindung nur vorhanden ist, wenn jede Knetarbeit vollkommen vermieden wird. Die wirtschaftliche Entw. der Kunsthornindustrie, wie sie sich voraussichtlich gestalten wird, wird skizziert. (Kunststoffe **18**. 206—08. Sept. 1928.) Süvern.

Collway Laboratories, Inc., Newark, New Jersey, übert. von: **Robert J. O'Brien, jr.**, Belleville, New Jersey, V. St. A., *Erschweren von Seide.* Man behandelt die Seide mit Kautschukmilchsaft, dem gegebenenfalls kolloide anorgan. Verbb., wie Oxyde des Sn oder Zn, u. Vulkanisationsmittel zugesetzt werden können. (**A. P. 1 684 286** vom 16/12. 1924, ausg. 11/9. 1928.) Franz.

Gerald B. Dyde, Portland, Oregon, *Mittel zum Wasserdichtmachen.* Zum Wasserdichtmachen von *Leder, Kunstleder, Geweben* verwendet man eine Paste aus gekochtem Leinöl, Terpentin, Burgunder Pech u. gelbem Bienenwachs. (**A. P. 1 684 086** vom 16/9. 1916, ausg. 11/9. 1928.) Franz.

British Celanese Ltd., London, übert. von: **C. Dreyfus**, New York, V. St. A., *Wasserdichte Gewebe aus organischen Cellulosederivaten.* Offenmaschige Gewebe aus Celluloseacetatseide werden mit einer Kautschuklsg. überzogen. (**E. P. 296 450** vom 1/9. 1928, Auszug veröff. 24/10. 1928. Prior. 2/9. 1927.) Franz.

British Celanese Ltd., London, übert. von: **C. Dreyfus** und **W. R. Blume**, New York, V. St. A., *Wasserdichtmachen von gemusterten Geweben aus Cellulosederivaten.* Das aus Celluloseestern oder -äthern, Celluloseacetatseide, bestehende Gewebe wird nach dem Befeuchten mit Lösungs- oder Quellungsmitteln mittels erhitzter Walzen gemustert u. dann durch Behandeln mit einer Kautschuklsg. wasserdicht gemacht. (**E. P. 296 451** vom 1/9. 1928, Auszug veröff. 24/10. 1928. Prior. 2/9. 1927.) Franz.

British Celanese Ltd., London, übert. von: **H. Platt**, Cumberland, Maryland, und **C. Dreyfus**, New York, V. St. A., *Feuer- und Flammensichermachen von Faserstoffen aus Cellulosederivaten.* Man verwendet Lsgg. von Phosphorsäure, sauren Phosphaten, Arsensäure, Antimonsäure. Man behandelt ein Gewebe aus Celluloseacetatseide mit einer Lsg. von 50—150 g Phosphorsäure auf 1 Liter W. bei 15—16° während 15 Min., spült u. trocknet; der Lsg. kann man noch bas. Al-Acetat zusetzen. Man kann die Lsg. auch durch Bürsten oder Bespritzen aufbringen. (**E. P. 296 344** vom 10/8. 1928, Auszug veröff. 24/10. 1928. Prior. 29/8. 1927.) Franz.

Abbey Syndicate, Ltd., London und **D. R. Nanji**, Birmingham, *Fasergewinnung aus Pflanzen*. Flachs, Hanf, Sisal, Ramie usw. werden der Einw. einer 0,1—0,5%ig. Lsg. eines n. NH_4- oder Alkalisalzes (Tartrate, Citrate, Oxalate, Sulfate, Phosphate) unterworfen, wodurch die Erdalkalimetalle, die mit den Pektinstoffen in den Pflanzen verbunden sind, gefällt worden. Dann werden die Pflanzen mit einer 2—4%ig. Alkalilsg. erhitzt. Das dann noch vorhandene Chlorophyll wird durch Bleichen entfernt. (**E. P. 296 333** vom 29/4. 1927, ausg. 27/9. 1928.) Kausch.

Abbey Syndicate, Ltd., London und **D. R. Nanji**, Birmingham, *Behandeln von Fasern, Garnen und Geweben* zwecks Erzielung seidenartiger Prodd. aus Hanf, Flachs, Ramie u. dgl. in rohem, versponnenem oder verwebtem Zustand. Man erhitzt die Faserstoffe mit einer alkal. Lsg. unter 6—10 at Druck kurze Zeit. Dann oder vorher bleicht man die Stoffe. (**E. P. 296 334** vom 29/4. 1927, ausg. 27/9. 1928.) Kausch.

S. Milne, Edinburgh, *Reinigung von Papierstoffbrei* von Verunreinigungen, wie Sand etc., in kontinuierlichem Betriebe in mehreren miteinander verbundenen Kammern. Die M. fließt von einer Kammer in die nächste Kammer, wobei sich die schweren Verunreinigungen am Boden sammeln u. von dort durch Zentrifugalpumpen in die nächst vorhergehende Kammer zurückgeführt werden u. von der Pumpe der ersten Kammer weggeleitet werden. Aus der letzten Kammer fließt die gereinigte Zellstoffmasse ab. Es werden zwei Ausführungen der Apparatur beschrieben. (**E. P. 291 154** vom 25/2. 1927, ausg. 28/6. 1928.) M. F. Müller.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Färben, Leimen und Imprägnieren von Papier*, das in fester Auflage um eine Walze herumgeführt wird, die teilweise in die Imprägnierfl. eintaucht. Beim Aufbringen der Fl. auf beide Seiten der Papierbahn wird diese über eine zweite Rolle geleitet. (**E. P. 293 000** vom 22/6. 1928, Auszug veröff. 22/8. 1928. Prior. 29/6. 1927.) M. F. Müller.

Albert L. Clapp, Danvers, Massachusetts, *Herstellung von Kunstharze enthaltendem Papier oder Pappe*. Man vermischt in einem Holländer Papierbrei mit einem schmelzbaren Phenolharz oder einem anderen gleichwertigen Kunstharz u. Kolophonium oder Montanwachs, formt auf der Papiermaschine zu Schichten, trocknet u. erwärmt kurze Zeit unter Druck, um das Kunstharz in die unschmelzbare Form überzuführen. Dem Papierbrei kann man außer dem Kunstharz oder Harzseife Wasserglas zusetzen, die durch Alaun gefällt werden. (**A. P. 1 684 755** vom 22/12. 1922, ausg. 18/9. 1928.) Franz.

Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, *Herstellung von Metallfolien* aus einer wss. Aufschwemmung von *Pergamynpapierstoff* u. *Bronzepulver* unter Zusatz von Klebmitteln oder durch Überziehen der Folien mit einer dünnen Lackschicht. (**D. R. P. 467 884** Kl. 55 f vom 6/7. 1924, ausg. 2/11. 1928.)M.F.M.

E. Hägglund, Finnland, *Gewinnung von Cellulose aus Holz*, insbesondere aus Fichten- u. Buchenholz durch Verkochen zunächst mit *Alkalilauge*, bis sich die Fasern voneinander trennen, dann durch Behandlung mit Cl_2, wobei sich HCl u. Ligninchlorid, das in W. u. Alkali l. ist, bilden. Darauf wird die M. mit *Ca-Hypochlorit* unter gutem Rühren behandelt u. der Zellstoff mit W. u. dann mit wenig Alkali ausgewaschen. Die Behandlung mit Cl_2 u. Ca-Hypochlorid wird mehrere Male wiederholt; der Verbrauch davon wird durch die vorherige Entfernung des Lignins sehr verringert. (**E. P. 292 534** vom 15/6. 1928, Auszug veröff. 15/8. 1928. Prior. 21/6. 1927.) M. F. Müller.

F. G. P. Leao, Southampton, *Gewinnung von Zellstoff* aus pflanzlichem Material aller Art durch Behandlung mit Saft von *Bananenpflanzen*, der aus frisch geschnittenen Pflanzen gewonnen u. evtl. vor der Verwendung mit W. verd. wird. Das pflanzliche Material bleibt mehrere Tage darin unter Quellung liegen, wobei die Fl. gummiartig u. stückig wird. Der abgetrennte Zellstoff wird mit Säure gewaschen, evtl. geholländert u. gebleicht. Die beim Abtrennen anfallende Aufschließfl. dient als *Düngemittel*. (**E. P. 293 219** vom 15/8. 1927, ausg. 26/7. 1928.) M. F. Müller.

Charles Zarfel, Deutschland, und **Willy Désiré Stroever**, Frankreich, *Herstellung einer Zellstoffmasse* aus Holzabfällen aller Art, insbes. aus Rinde, durch mehrstündiges Kochen in einem geschlossenen Kocher mit Natronlauge, die 3—4 Gew.-% NaOH auf die Menge der angewandten M. enthält. Nach dem Ablassen der Lauge wird das Prod. gewaschen, gemahlen u. zu Platten etc. evtl. unter Zusatz von Papierzellstoff geformt. (**F. P. 641 573** vom 20/9. 1927, ausg. 7/8. 1928.) M. F. Müller.

Einar Morterud, Tortered pr. Moss, *Kochen von Cellulose*. Zwecks besserer Wärmeausnutzung u. zur Ausnutzung der Abfallauge bei der Entleerung der Kocher wird ein Teil der fertigen Kochlauge vor dem Entleeren durch gebrauchte Lauge

von niederer Temp., aber von derselben Konz. ersetzt, wobei das jeweils entfernte Laugenquantum in an u. für sich bekannter Weise als Zusatz zu einem anderen Kocher benutzt wird, in welchem die Anheizperiode nicht begonnen hat oder noch nicht abgeschlossen ist. (**N. P. 44 543** vom 16/2. 1927, ausg. 24/10. 1927.) Radde.

Antoine Borensztedt, Belgien, *Metallisierte Kunstseide.* Man setzt zu dem Lösungsm. des Celluloseesters (Nitro- oder Acetatcellulose) 5—10% $AgNO_3$ u. 1—3% HNO_3 u. unterwirft die erhaltenen Fäden vor ihrem Durchgang durch ein elektrolyt. Bad der Einw. von H_2S-Dämpfen. (**F. P. 644 430** vom 24/11. 1927, ausg. 8/10. 1928.) Kausch.

Société pour la Fabrication de la Soie „Rhodiaseta", Frankreich, *Kunstseide usw.* Beim Trockenspinnverf. des Hauptpat. führt man durch eine einzige breite Öffnung einen Gasaustausch zwischen der Atm. einer erhitzten Zelle, wo das Spinnen vor sich geht u. der Atm. eines gekühlten Kondensators, worin sich die Gase verdichten, herbei. (**F. P. 33 364** vom 14/4. 1927, ausg. 27/9. 1928. **Zus. zu F. P. 598 081; C. 1926. I. 1904.**) Kausch.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Kunstseide, Filme.* Um die Festigkeit der Prodd. gemäß dem E. P. 293350 zu erhöhen, wird Harz oder ein solches lieferndes Zwischenprod. dem Celluloseester oder -äther einverleibt, bevor dieser in die zur Herst. von Fäden erforderliche Lsg. gebracht wird. (**E. P. 294 485** vom 23/7. 1928, Auszug veröff. 19/9. 1928. Prior. 23/7. 1927. **Zus. zu E. P. 293 350; C. 1928. II. 2206.**) Kausch.

Non-Inflammable Film Co., Ltd., London, und **H. J. Mallabar**, Watford, Hertfordshire, *Filme.* Filme mit matter Oberfläche aus Celluloid, Celluloseacetat usw. erhält man durch Gießen auf eine Metalloberfläche, die mit einem Überzug von Gelatine u. Stärke, $BaSO_4$, Kieselgur usw. versehen ist. (**E. P. 295 797** vom 27/6. 1927, ausg. 13/9. 1928.) Franz.

Du Pont-Pathé Film Mfg. Corp., Wilmington, Delaware, übert. von: **Georges Emmanuel Zelger**, Montreuil, Frankreich. *Acetylcellulosemassen.* Als Plastizierungsmittel verwendet man Phosphorsäureester, die aliphat. u. halogenierte aromat. Radikale enthalten, wie $(CH_3)(C_6H_4Cl)_2PO_4$, $(CH_3)(C_6H_5)(C_6H_4Cl)PO_4$, $(CH_3)_2(C_6H_3Cl_2)PO_4$, $(C_2H_5)_2(C_6H_4Cl)PO_4$. (**A. P. 1 685 444** vom 6/4. 1925, ausg. 25/9. 1928. F. Prior. 10/3. 1925.) Franz.

Courtaulds Ltd., England, *Fäden, Bänder usw.* Man verteilt in der Spinnlsg. (*Cellulose* oder ihre Verbb.) einen oder mehrere feste oder fl., fein verteilte Körper (Öl, Vaseline, Farbstoffleukoverbb. in alkal. Lsg.) möglichst gleichmäßig. (**F. P. 644 485** vom 25/11. 1927, ausg. 9/10. 1928. E. Prior. 15/1. u. 5/11. 1927.) Kausch.

Internationale Galalith-Ges. Hoff & Co., Harburg a. E., *Herstellung von Formstücken aus Caseinkunsthorn.* Die fertig geknetete, verhältnismäßig feste, einheitliche Caseinmasse wird in einem einzigen Arbeitsgang im Gegensatz zu den bekannten Zweistufenverff. unter Anwendung von Druck u. Wärme aus einer Spindelstrangpresse unmittelbar in die Hohlform übergeleitet, das Formstück unter Druck abgekühlt u. dann in bekannter Weise gehärtet u. getrocknet. Bei besonders großen Formen werden zwecks schnellerer u. gleichmäßigerer Füllung u. zur Vermeidung einer nachteiligen Vorkühlung die Mundstücke mehrerer Pressen an die Form angeschlossen. Die nach diesem Verf. erhaltenen Kunststoffe zeichnen sich durch eine große Gleichmäßigkeit im W.-Geh. aus, wodurch etwa beim Härten u. Trocknen eintretendes Verziehen u. Werfen der Gegenstände vermieden wird. (**Oe. P. 109 380** vom 22/9. 1924, ausg. 25/4. 1928.) Radde.

Erich Greiffenhagen, Kunstseide. Vom Rohstoff bis zum Fertigfabrikat. Berlin: L. Schottlaender & Co. 1928. (115 S.) 8°. Lw. 4.—.

Franz Reinthaler, Artificial silk. Enl. and rev. ed. Trans. from the German by F. M. Rowe. London: Chapman & Hall 1928. (288 S.) 8°. 21 s. net.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

William A. Bone, **Laurence Horton** und **Louis J. Tei**, *Untersuchungen in der Kohlenchemie. V. Das Altern von Kohle betrachtet von dem Standpunkt der Benzol-Druck-Extraktion.* (IV. vgl. C. **1926**. I. 2860.) Das Wesen der Benzolextraktion unter Druck, die Trennung des Rohextrakts in 4 Fraktionen u. deren Eigg. werden erörtert; die Einwände von Colman (Journ. Soc. chem. Ind. **44** [1925]. 299), F. Fischer (C. **1925**.

II. 1642) u. Cockram u. Wheeler gegen die früher gezogenen Folgerungen werden ausführlich besprochen u. zurückgewiesen. Neu untersucht werden 1. tertiäre Braunkohlen aus dem Morwelldeposit in Victoria (Australien), von Kohlen verschiedenen Alters von dem Western Canadian Coalfield u. von einigen bituminösen Kohlen. Es ist nicht möglich, die vielen Einzelheiten dieser Unterss. hier anzuführen, sondern es können nur die allgemeinen Ergebnisse wiedergegeben werden. 1. Die früheren Ergebnisse werden bestätigt u. erweitert; es wird zugegeben, daß gelegentlich Fraktion II (ebenso wie III u. IV) zu den Verkokungseigg. beitragen kann, die hauptsächlich von IV bestimmt werden; ohne jeden Einfluß ist dagegen der Geh. an I. 2. Die Rückstände von der Bzl.-Druckextraktion sind nicht mehr verkokbar. 3. Die bei der Extraktion gewonnenen Stoffe sind entweder frei oder in lockerer Molekülassoziation in der Kohle vorhanden u. entstehen nicht erst durch therm. Zers. während derselben. 4. Die Fraktionen I u. II entstehen sowohl aus bituminösen u. subbituminösen Kohlen, wie aus Braunkohlen u. Ligniten; dagegen fanden sich III u. IV in der Morwell-Braunkohle u. einem Saskatchewan-Braunlignit nicht vor, sondern an ihrer Stelle phenol. Ester u. Phenole. Daher scheint es, daß die Fraktionen III u. IV der älteren Kohlen, die die Verkokungsfähigkeit bedingen, aus den Phenolen der Braunkohlen entstanden sind. Das Altern dürfte ganz allgemein darin bestehen, daß der O-Geh. sowohl der verschiedenen Fraktionen des Benzol-Druckextraktes wie des Rückstandes vermindert wird. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. **120**. 523—45. 1/10. 1928.) Klemm.

Kichiro Yamaguchi und **Yuji Sugino**, *Waschversuche mit minderwertigen bituminösen Kohlen.* Von der Siebmaschine aufgeklaubte minderwertige Kohlen, die gewöhnlich im Betrieb der Kokereikesselanlagen verbrannt werden, wurden darauf untersucht, ob sie durch den Waschprozeß vorteilhafter verwendbar würden. Mittels der näher beschriebenen Röhrenmethode (Henry-Tube) wurden Kohlenproben (500 g) in „geolog. Säulen", die sich nach dem spezif. Gewicht, d. h. nach dem Aschegeh., in mehrere Schichten trennten, untersucht u. die Resultate (Asche in der Rohkohle — Asche in den Schichten) an 4 japan. Kohlenarten unter Verwendung von 12 Siebgrößen (nach der Tyler-Siebskala) tabellar. wiedergegeben. (Journ. Fuel Soc. Japan **7**. 95—104. Okt. 1928.) Naphtali.

G. Lambris, *Das Blähen und Treiben von Steinkohlen.* Das Blähen des Kohlenpulvers im Tiegel bei den üblichen Verkokungs- u. Blähproben wird begrenzt durch die bei Temp.-Steigerung sich bildende Koksschale. Vf. verzögert deren Entstehung an der Unterseite der Kohlenprobe durch Unterschichtung mit einer Lage die Wärme schlecht leitender Kieselgur u. erzielt dadurch eine sehr große Verstärkung der Blähung. Die so aus stark treibender Kohle erhaltenen Kokse (langgestreckte Kegel) erreichten eine Höhe bis zu 170 mm für 1 g Kohle, bei einem Vol. von rund 28 ccm u. eine Höhe bis zu 240 mm für 1,5 g Kohle. Der Triebgrad betrug 35,7, auf die gewachsene Kohle bezogen. Diese, bisher stärkst getriebenen Kokse sind silberglänzend, außen vollständig geschlossen u. weisen bis über 98% Porenvolumen auf. Sie sind reproduzierbar. (Brennstoff-Chem. **9**. 341—46. 1/11. 1928. Aachen, Chem.-techn. Inst. der Techn. Hochschule.) Börnstein.

W. Ipatjew, *Die Hydrierung unter Druck.* Zusammenfassender Vortrag über die Arbeiten des Vfs. über die *Druckhydrierung* von *organ. Verbb.*, die Rolle der Katalysatoren bei diesen Vorgängen u. ihre Anwendung zur Gewinnung von *fl. Brennstoffen* aus Kohle unter Hinweis auf die Arbeiten von Bergius, Fischer u. a. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlennosti] **5**. 675—82. Juli 1928.) Röll.

Ralph L. Brown und **A. E. Galloway**, *Methanol aus Wasserstoff und Kohlenmonoxyd.* Nach einem Überblick über die europäische Literatur der *Methanol*synthesen aus *CO* u. H_2 wird der bei den Verss. der Vff. über die Drucksynthese von CH_3OH verwendete, mit Rezirkulation arbeitende App. beschrieben (Abbildung), in welchem ein aus 2 Teilen H_2 u. 1 Teil CO bestehendes, von O_2 sorgfältig befreites, im Durchschnitt 5% inerte Bestandteile (N, CH_4) enthaltendes Gasgemisch unter dem Einfluß von drei Katalysatoren, u. zwar von *ZnO*, *bas.* u. *n. Zn-Chromat* (Darst. des letzteren vgl. Gröger, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **70**. 135. [1911]), bei erhöhter Temp. zur Rk. gebracht wurde. Von diesen Katalysatoren erwiesen sich nach Studium der Zeit-Druckverhältnisse, des Verh. bei konstantem Druck u. der Raum-Zeitausbeuten (Kurven), die Chromate als wirksamer als das ZnO, u. bei höheren Drucken u. Tempp. das n. Zn-Chromat als hervorragend aktiv. Die experimentelle Verfolgung der Gleichgewichtsverhältnisse ergab unter Benutzung der bereits vorliegenden thermodynam. Daten bei 400° u. einem Druck von 180 at für eine theoret. Mischung von H_2 u. CO eine prakt.

Umsetzung des letzteren zu CH_3OH von ungefähr 20%, welcher Wert indes nicht als endgültig zu betrachten ist (Tabellen). (Ind. engin. Chem. **20**. 960—66. Sept. 1928. Pittsburgh [Pa.].) Herzog.

H. M. Stanley und **A. W. Nash**, *Höhere Kohlenwasserstoffe aus Methan.* In Bestätigung von Befunden von Franz Fischer (C. **1928**. II. 2208) erhielten Vff. beim Durchgang von gereinigtem *Methan* durch ein Quarzrohr bei 1100° (Erhitzungsdauer 12 Sek.) annähernd 10% fl. u. feste KW-stoffe, während bei anderen Verss. die gasförmigen Rk.-Prodd. 0,9% *Acetylen* wie auch *Olefine* enthielten. Gleichzeitig hatte sich immer Kohlenstoff abgeschieden. (Nature **122**. 725. 10/11. 1928. Birmingham, Univ.) Behrle.

Harvey S. Garlick, *Lösungsmittel aus Naturgas.* Beschreibung nebst Abbildungen von einer Anlage der Sharples Solvents Corporation bei Charleston, West-Virginia, in der aus Naturgasgaolin bzw. Grubenkopfgasolin mit 20—40% Pentan zunächst ca. 30% einer Pentanfraktion (Kp. 28—37°) herausfraktioniert werden, aus der man mittels Chlorierung bei 100° in einem Röhrensystem ein Chlorpentangemisch herstellt. Dabei ist entsprechende Kühlung erforderlich, da die Rk. stark exotherm ist. Die als Nebenprod. entstehende HCl von 21° Bé. ist am Orte verwertbar. — Das rohe Amylchlorid wird fraktioniert u. mit kaust. Sodalsg. in senkrechten Stahlrohren bei Ggw. eines Katalysators in ein Gemisch chem.-reiner Amylalkohole umgewandelt. Dieses Prod., *Pentasol* genannt, besteht z. B. aus 8% Diäthylcarbinol, 18% Methylpropylcarbinol, 32% asymm. Amylalkohol, 16% Isoamylalkohol, 26% n. Amylalkohol. Durch Veresterung mit Eg. wird daraus *Pentacetat*, ein Gemisch von Amylalkohol mit mehr als 85% Ester, gewonnen. Einige der Chloride, Alkohole u. Ester werden besonders isoliert z. B. eine zu 95% von 90—106° sd. Fl., die aus den Monochloriden von n-Pentan u. Iso-Pentan besteht. — *n-Amylchlorid*, Kp. 106°, wird in einer Reinheit von 95% herausfraktioniert. — *Amylendichlorid* ist eine Mischung der meisten möglichen Dichloride mit Ausnahme derer mit 2 Cl-Atomen am gleichen C. — Eine Fraktion fast gleicher Mengen von *n-* u. Isopentanen, im wesentlichen frei von anderen KW-stoffen, Kp. 28—36°. Auch 95%ig. *n-Pentan*, Kp. 36° u. *Isopentane*, Kp. 28°, sollen erhalten werden, ebenso *Amylen* (sym. Methyläthyläthylen) mit weniger als 5% Pentanen zu 95%. Pentasol u. Pentacetat dienen zur Herst. von Celluloselacken. Ihr Geruch ist milder als der der entsprechenden Prodd. aus Fuselöl, auch in ihren sonstigen techn. Eigg. sollen sie diesen überlegen sein. Weiterer Ausbau der Anlage in chem. u. techn. Beziehung steht zu erwarten. (Ind. Chemist chem. Manufacturer **4**. 363—67. Sept. 1928.) Naphtali.

G. G. Oberfell, L. S. Gregory und **T. W. Legatski**, *Verfahren zur fraktionierten Destillation von Naturgasgasolin unter Druck.* Das Verf. u. der dazu gehörige App. werden von der Probenahme, die ganz besondere Sorgfalt erfordert, bis zur Auswertung der Resultate beschrieben. Betreffend aller Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Oil Gas Journ. **27**. No. 22. 251. 281. 18/10. 1928.) Naphtali.

J. Gwosdz, *Gewinnung von Starkgas aus Braunkohle.* Krit. Besprechung der neueren Verss. u. Vorschläge, um das nach den heutigen Schwelverff. gewonnene Braunkohlenschwelgas von hohem spezif. Gew. u. Heizwert durch therm. Zers. oder Vermischung mit ärmeren Gasen zur Verwendung auf den vorhandenen Brennern als Stadtgas nutzbar zu machen. (Wasser u. Gas **19**. 136—46. 1/11. 1928. Berlin.) Börns.

R. van A. Mills, Joseph Chalmers und **J. S. Desmond**, *Untersuchungen über Ölgewinnung.* Bei der Gewinnung von Rohpetroleum aus Ölsandlagern mit Preßgas wurde gefunden, daß sich die Löslichkeit des Gases im Öl mit der Höhe des Anfangsdruckes steigert, u. daß mit steigendem Druck auch die Unterschiede zwischen den Ausbeuten bei Anwendung enger Gasrohre ($^1/_{50}$″) u. bei Anwendung weiter Rohre ($^1/_8$″) entsprechend wachsen. Es wurden daraus Verff. abgeleitet, um die Menge des gewinnbaren Öles zu schätzen. Die Verfahren werden näher beschrieben. (Oil GasJourn. **27**. No. 22. 151. 154. 207. 18/10. 1928.) Naphtali.

N. Danaila und **Venera Stoenescu**, *Die chemische Zusammensetzung der rumänischen Rohöle nach ihren Fundstellen und geologischen Vorkommen.* Die nach Fundstellen u. selbst in der gleichen geolog. Stufe sehr schwankende Zus. der rumän. Rohöle läßt sich hinsichtlich des Geh. an aromat. KW-stoffen in 3 geograph. umrissene Fundgebiete einteilen, von denen die reichsten (Moreni, Baicoiu) bis zu 4% die anderen nur $2^1/_2$% bzw. 1—$1^1/_2$% leichte aromat. KW-stoffe enthalten. Methoden zur wirtschaftlichen Extraktion dieser Stoffe aus dem Rohöl werden ausgearbeitet. — Reiches

Tabellenmaterial. (Petroleum **24**. 1303—09. 10/10. 1928. Bukarest, Univ., Inst. f. industrielle Chemie.) Naphtali.

P. G. Nutting, *Der Sodaprozeß zur Gewinnung von Erdöl (aus alten Sonden)*. (Vgl. C. **1927**. II. 199.) Man fand, daß einige Ölsande der trennenden Wrkg. der Sodalsg. nur sehr langsam entsprachen, daß aber mineral. Stoffüberzüge z. B. von Fe- oder Al-Silicaten, Kalk oder Gips, nicht dafür verantwortlich zu machen seien. Dagegen halten gepulverte Kohle u. Metallsulfide ebenso wie ein Teerüberzug von wenigen Millionstel Zoll Stärke das Eindringen der Sodalsg. zwischen Sand u. Öl auf. — Nach der Theorie des Vf. sind die Poren des Ölsands mit Öl gefüllt u. können durch W. nur, wenn sehr leichte Öle ohne bas. Anteile vorliegen, verdrängt werden. Da aber die meisten Öle stärker bas. Bestandteile als OH enthalten u. damit die Ölsande tränken, so müsse Na_2CO_3 als noch stärkere Base dazu dienen, die Öle vom Sand zu trennen. — Weitere Ausführungen behandeln die Dauer des Vorgangs u. seine Wirtschaftlichkeit sowie die Patentsituation des Verf. (Oil Gas Journ. **27**. No. 22. 146. 238. 18/10. 1928.) Naphtali.

J. A. Carpenter, *Über die Zusammensetzung von Erdöl (Petroleum und andere Fraktionen)*. III. Mitt. *Anilinpunkt, spezifisches Gewicht, Refraktionsindex nebst Eigenschaften der einzelnen Kohlenwasserstoffe*. (II. vgl. Journ. Inst. Petroleum Technologists **12**. 518. 1926.) Der Anilinpunkt wird nach steigenden Kpp. der Petroleumfraktion für Paraffine u. andere KW-stoffreihen u. für feste Paraffine bestimmt. Paraffin-KW-stoffe konnten in allen Fraktionen isoliert werden. Naphthene boten größere Schwierigkeit. Im allgemeinen können alle anderen KW-stoffreihen chem. durch Sulfurierung, Nitrierung oder mittels selektiven Lösungsmm. in Verb. mit diesen Verff. entfernt werden; bei den höheren Gliedern tritt dazu die Gefriermethode. Die ersten Fraktionen von Birmahrohölen enthalten größere Mengen Paraffine mit verzweigter Kette, ebenso Naphthene, die sich von Cyclopentan- u. Cyclohexanringen ableiten. Entgegen der Vermutung anderer Autoren scheinen höhere Ringsysteme in diesen Ölen nicht vorhanden zu sein. — Einfache Naphthen-KW-stoffe haben Anilinpunkte, die etwa 20° unter denen der entsprechenden Paraffine liegen, der Einfluß von ungesätt. KW-stoffen ist dagegen sehr ungleichmäßig. Ggw. von durch H_2SO_4 nicht angegriffenen Aromaten oder mehrkernige Verbb. beeinträchtigen die Best. der Naphthene.

Verss. zur Best. der KW-stoffklassen mittels spezif. Gewichts u. Refraktionsindex ergaben keine verwendbaren Werte. Für die Petroleumfraktionen gelangte man auf Basis der Anilinpunktbest. in Verb. mit Säurebehandlung zu gewissen Richtlinien zur Best. der 4 Klassen von KW-stoffen. Die Anwendung des Anilinpunktverf. kann mithin besonders zur Identifizierung von Petroleumsorten verschiedener Herkunft zur Abschätzung ihrer Verbrennungseigg., zur Best. der Wrkg. extrahierender Lösungsmm., zur Entscheidung über Abgrenzung der Fraktionen, zur Best. von Crackprodd. u. zur Best. des Raffinationswertes verschiedener Rohöle empfohlen werden. Angaben über Ausführung der verschiedenen Trennungsverff. u. Tabellen. (Journ. Inst. Petroleum Technologists **14**. 446—76. Juni 1928.) Naphtali.

Ernest Owen, *Die Entwicklung des Crackverfahrens in der Petroleumindustrie* wird in drei Aufsätzen beschrieben, von denen der vorliegende die geschichtliche Entw. u. eine Einteilung enthält (1. elektr., 2. chem., 3. Wärmeverff. a) reine Dampfphase, b) halbfl, oder Dest.-Verff., c) Verff. in fl. Phase ohne Dest. in der Crackzone). Die Verff. werden im Prinzip kurz beschrieben u. ausführlicher die Prozesse in *Dampfphase* nebst ihren techn. Schwierigkeiten geschildert, die wegen des dabei entstehenden nichtklopfenden Gasolins in letzter Zeit wieder erhöhtes Interesse beanspruchen. Besonders werden von diesen das *Gyro-* u. das *Leamon*verf. (beide unter atmosphär. Druck) behandelt u. auf eingehende Unterss. darüber seitens der Gulf Refining u. der Texas Co. hingewiesen, die noch im Gange sind. (Chem. metallurg. Engin. **35**. 610—13. Okt. 1928. Brooklyn.) Naphtali.

F. E. Frey und **David F. Smith**, *Thermische Zersetzung von Äthan, Äthylen, Propan und Propylen*. Vff. studieren im Hinblick auf die Bedeutung für die techn. Crackprozesse die therm. Zers. von C_2H_6, C_2H_4, C_3H_8 u. C_3H_6 in Ggw. verschiedener Katalysatoren u. gelangen hierbei zu folgenden Ergebnissen: Die Zers. von C_3H_8 (im Quarzrohr) am *Ni*-Kontakt (Red. von NiO mit H_2) schreitet bei 350° u. 400° (elektr. Ofen) rasch fort, vermutlich nach den beiden Rkk.:

1. $C_3H_8 \longrightarrow 2\,CH_4 + C$ u. 2. $C_3H_8 \longrightarrow C_3H_6 + H_2 \longrightarrow CH_4 + 2\,H_2 + C_2$

(im Original irrtümlich C, der Ref.), wobei mit steigenden Tempp. steigende Mengen

von H_2 u. fallende von CH_4 gebildet werden. Bei 200° sind nur mehr geringe Mengen von CH_4 nachweisbar. *Cu-* bzw. *Pt-(Pd)*-Kontakte haben bei 350° u. 400° bzw. 568° nur geringen Einfluß auf die Zers. von C_3H_8, wobei C, H_2, CH_4, C_2H_4, C_2H_6 u. C_3H_6 (bzgl. der Analysenmethoden vgl. C. **1928**. I. 135) gebildet werden. Auch körnige, glasige *Kieselsäure* übt bei 575° nur geringe Wrkg. aus (keine C-Abscheidung). Bei Verss. in Quarzgefäßen (Kolben) allein bei 575° ergibt die in einem weiten Druckbereich als Rk. 1. Ordnung verlaufende Zers. von C_2H_6 nur C_2H_4 u. H_2, so lange die Konz. an C_2H_4 nicht erheblich ist. Unter gleichen Bedingungen dürfte die Zers. von C_3H_8 nach den Rkk.:

$$3.\ C_3H_8 \longrightarrow C_2H_4 + CH_4, \qquad 4.\ C_3H_8 \longrightarrow C_3H_6 + H_2$$
$$\text{u.}\quad 5.\ 2\,C_3H_8 \longrightarrow C_3H_6 + C_2H_6 + CH_4$$

verlaufen, wobei die Rkk. 3 u. 4 mit erheblicher u. ungefähr gleich großer, die Rk. 5 mit wesentlich geringerer Geschwindigkeit ablaufen. — Die Hydrierung des C_2H_4 bei 575° im Quarzgefäß verläuft in Übereinstimmung mit Wartenberg (Ztschr. physikal. Chem. **61**. 366. [1908]) weit rascher als die Dehydrierung. Die Geschwindigkeit der Hydrierung, die offenbar eine heterogene Rk. ist, hängt mehr von der Konz. des H_2 als des C_2H_4 ab. Unter gleichen Bedingungen erfolgt die Hydrierung von C_2H_4 rascher als die von C_3H_6. Die Hydrierung wird kompliziert durch die Neigung der Olefine zur Polymerisation, die beim C_2H_4 bei 575° in Quarzgefäßen eine erhebliche Menge an C_3H_6, ferner höhere KW-stoffe, sowie etwas CH_4 u. C_2H_6, beim C_3H_6 unter gleichen Bedingungen C_4H_8, höhere KW-stoffe, sowie merkliche Mengen von CH_4 u. C_2H_4 ergibt. Die Polymerisation in Abwesenheit von H_2 liefert ungesättigtere Prodd. als die in Ggw. von H_2 (Tabellen). (Ind. engin. Chem. **20**. 948—51. Sept. 1928. Pittsburgh [Pa.].) Herzog.

C. K. Francis, *Neuere Fortschritte in Petroleumraffinerien.* (Oil Gas Journ. **27**. No. 22. 128. 292. 18/10. 1928.) Naphtali.

G. G. Oberfell und **R. C. Alden**, *Fraktionierte Destillation bei niedriger Temperatur.* Laboratoriumsvers. Mittels eines näher beschriebenen u. abgebildeten App., bei dem z. B. die Rückflußkühlung durch Verdampfen von fl. N_2, der von einem Pentanbad umgeben ist, bewirkt wird, werden flüchtige KW-stoffgemische z. B. von Propan u. Butan, Kraftstoffe, Gas usw. fraktioniert destilliert. Einzelheiten im Original. (Oil Gas Journ. **27**. No. 22. 142. 364. 366. 368. 372. 18/10. 1928.) Naphtali.

Robert E. Wilson, *Fünfzehn Jahre Burton-Prozeß.* Vf. erinnert daran, daß im Januar 1913 die ersten Öfen zur *Gasolin*darst. durch Rohöldest. unter hohem Druck nach Burtons Crackingverf. in Betrieb genommen wurden, das seitdem von großer Bedeutung für die Erdölindustrie geworden ist. (Ind. engin. Chem. **20**. 1099 bis 1101. Okt. 1928. Whiting [Ind.], Standard Oil Co. [Indiana].) Börnstein.

Tsutomu Kuwata, *Untersuchungen über Naphthensäuren.* XV. *Betrachtung über die chemische Konstitution der aus Nishiyamapetroleum stammenden Octonaphthensäure.* (XIV. vgl. C. **1928**. II. 2313.) Durch wiederholtes Fraktionieren der aus genanntem Petroleum isolierten Naphthensäuren (13. Mitt.) wurde eine *Octonaphthensäure* von Kp. 231,5—237,5°, $D.^{20}_4$ 0,9417, $n_D^{20} = 1{,}4318$, erhalten; *Amid*, F. 81,5 bis 83,0°. Die Säure wurde in ein *Monobromderiv.* u. dieses mit verd. wss. KOH in ein *Monooxyderiv.* übergeführt, welches die Eigg. einer α-Oxysäure aufweist. Diese Oxysäure gab mit PbO_2 große Mengen eines neutralen Öls, welches ein Semicarbazon von F. 89—90° bildet, mit Bisulfit reagiert, ammoniakal. Ag-Lsg. schwach, Fehlingsche Lsg. nicht reduziert, durch Schiffs Reagens rot gefärbt u. durch KOH nicht polymerisiert wird. Mit J u. KOH gibt es reichlich Jodoform. Mit alkal. $KMnO_4$ liefert es sehr wenig saure Substanz, vielleicht eine Dicarbonsäure, jedoch reichlich neutrale, ll., blättrige Krystalle. — Die Octonaphthensäure scheint ein Homologes einer Methylpentamethylencarbonsäure zu sein, welche kein tert. C in α zum CO_2H besitzt. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **31**. 246 B—47 B. Okt. 1928. Tokio, Univ.) Lb.

Charles Edmund Wood und **Sydney Diggary Nicholas**, *Untersuchung eines Lignits aus Nigeria. Gewinnung von Montanwachs.* Die Unters. ergab, daß dieser Lignit solchen aus anderen Bezirken Nigerias sehr ähnlich ist, die sich besonders zur Herst. von Briketts eignen. Man kann aus manchen Proben bis zu 25% Montanwachs mit Butanol ausziehen. Das aus dem Lignit mit Butanol isolierte Bitumen ist ein Rohmontanwachs von sehr guter Handelsqualität. F. 84—88°. Die Asche kann zur Herst. von Zement herangezogen werden. (Journ. Inst. Petroleum Technologists **14**. 493—501. Juni 1928. Birmingham, Univ.) Naphtali.

George A. Burrell, *Zusammensetzung und Eigenschaften von Paraffin.* Dieselben werden an Hand neuerer Publikationen beschrieben. Zum Schluß wird über stufenweise Kühlung der Paraffindestillate u. über Abscheidung von Weichparaffin nach Buchler u. Graves aus Fraktionen der modernen Röhrenkessel berichtet. Mischungen von 40% direktem (straight) Paraffindestillat u. 60% Crackparaffindestillat werden vorteilhaft zur Herst. des Preßgutes angewandt, sie geben trockene Pressen, die sich leicht entleeren lassen. (Oil Gas Journ. 27. Nr. 22. 130. 18/10. 1928. Pittsburgh.) Naphtali.

Typke, *Untersuchungsmethoden zur Beurteilung der weiteren Verwendbarkeit gebrauchter Transformatoren- und Schalteröle.* Die krit. Betrachtung aller vorgeschlagenen physikal. u. chem. Prüfungsmethoden ergibt als die wichtigsten Prüfungen für gebrauchte Öle auf ihre weitere Verwendbarkeit: W.-Geh. bzw. Durchschlagsfestigkeit (Mindestwert 80 kV/cm), Säurezahl (Höchstgrenze 1,0) u. gegebenenfalls Mischbarkeit mit Nachfüllöl. (Brennstoff-Chem. 9. 346—48. 1/11. 1928. Berlin-Oberschöneweide, Chem. Lab. der AEG.-Transformatorenfabrik.) Börnstein.

J. Tausz und **M. Dreifuß**, *Beiträge zur Kenntnis der Schmieröle.* Das Ergebnis der eingehenden Unters. kann im wesentlichen wie folgt zusammengefaßt werden: 1. Der *Randwinkelbest.* nach v. Dallwitz-Wegener zur Ölcharakterisierung oder zur Auswahl eines geeigneten Lagermetalles in bezug auf dieses Öl kommt keine Bedeutung zu. — 2. Die *Oberflächenspannungs*temperaturfunktion der Mineralöle wurde zwischen 20 u. 100° nach der Steighöhenmethode ermittelt u. festgestellt, daß sie in diesem Temp.-Bereich nahezu linear verläuft. — Die Best. des Mol.-Gew. von Schmierölen aus Oberflächenspannungsmessungen nach Eötvös-Ramsay-Shields ist nicht möglich, weil bei den viscosen Mineralölen die Konstante K_E nicht stimmt. Ist aber das Mol.-Gew. bekannt, so kann man K_E auswerten, so daß man annäherungsweise die krit. Temp. u. damit auch die Kpp. von solchen Ölen bestimmen kann, deren Kpp. schwer oder überhaupt nicht experimentell bestimmbar sind. — Das Verhältnis γ^{20}/M nimmt im allgemeinen mit zunehmender Dielektrizitätskonstante der Öle ab. — Die Oberflächenspannung der Öle ist der Viscosität symbat. — 3. Zur *Viscositätsbest.* sehr kleiner Ölmengen wurde die zeitliche Abnahme der Schichtdicke von Öl, das zwischen ebenen hochglanzpolierten Metallflächen ausgebreitet war, bei bestimmter Belastung gemessen. Da das System Metall-Öl-Metall einen elektr. Kondensator darstellt, wurde die Änderung des Dielektrikums u. damit die in der Zeiteinheit ausfließende Ölmenge bestimmt. Graph. Auswertung der erhaltenen Kurven zeigt, daß die Zeiten, die erforderlich sind, um eine bestimmte Ölmenge unter konstanter Belastung ausfließen zu lassen, den Viscositäten direkt, den Belastungen umgekehrt proportional sind. Das Poiseuillesche Gesetz gilt hier noch bei einer Schichtdicke von 0,003 mm. 4. Graph. dargestellte Ergebnisse von *Gleitverss.* (Rotguß- über Stahlplättchen) zeigen, daß bei doppelter Zugbelastung die Gleitgeschwindigkeiten an 2 Ölen bei bekannter Schichtdicke mehr als doppelt so groß sind. Aus der linearen Gleichung von Reiner: $v = d\,(P - P_0)/\eta$ kann bei gegebener Versuchsanordnung die *Fließfestigkeit* der beiden Öle ermittelt werden. 5. Aus den *Dielektrizitäts*konstanten K der untersuchten Mineralöle, verglichen mit deren Brechungsexponenten n_D folgt, daß ein mineral. Schmieröl um so hochwertiger ist, je kleiner sein Wert $\sqrt{K} - n_D$ bei möglichst hoher Viscosität ist. (Petroleum 24. 1383—1412. 1/11. 1928. Karlsruhe.) Naphtali.

C. R. Burch, *Öle, Fette und hohe Vakua.* Vf. berichtet über Verwendung eines *Schmieröls* mit einem Sättigungsdruck von ca. 1 Dyn/qcm bei 118° (ohne Zers.), also etwa demselben wie Hg bei Zimmertemp., als Arbeitsfl. an Stelle von Hg in Kondensationspumpen. 10^{-3} Dynen/qcm konnten damit erreicht werden, ohne die Glasapparatur zu öffnen. Die untere Grenze des mit diesen Vakuumpumpen erreichten Drucks ließ sich nicht messen, der Druck ging wahrscheinlich nicht über 10^{-4} Dynen/qcm hinaus. — Für die Verbindungsstücke der Pumpe konnte bis zu 70° ein aus Petroleumrückstandsprodd. gewonnenes *Fett* gebraucht werden, dessen Dampfdruck bei 320° 1 Dyn/qcm nicht überstieg u. nach J. D. Cockcroft bei 70° geringer als 10^{-3} Dynen/qcm war. (Nature 122. 729. 10/11. 1928. Manchester, Metropolitan-Vickers Electrical Co.) Behrle.

H. J. Robertson und **R. G. Bowers**, *Antiklopfversuche im Laboratorium.* Ein Fordmotor, Modell *T*, wurde für veränderliche Kompression in näher beschriebener Weise eingerichtet. Der „Benzolwert" der verschiedenen Kraftstoffe u. die Eignung verschiedener Motorschmieröle wurde nach ausführlich angegebenen Verff. im Automobillaboratorium der Pierre Petroleum Corporation ermittelt. (Oil Gas Journ. 27. No. 22. 139. 234. 235. 18/10. 1928.) Naphtali.

C. E. Betz und **James Holden**, *Betz-Holdenrohr zur Bestimmung von Wasser in Teer, Straßenölen usw.* Es ist brauchbar, in all den Fällen, in denen Dest. mit einem nicht mischbaren Lösungsm. möglich ist. Das untere Ende des Rohres ist geschlossen u. so weit verjüngt, daß in der Verjüngung die Teilung für 2 ccm in 0,1 ccm möglich ist, für 3 in 0,2 ccm; der gesamte Fassungsraum ist 25 ccm. Am oberen Ende des Rohres ist seitlich ein Rohr angeschmolzen zum Ablauf des Lösungsm. (Laboratory **1**. 60. 1928. Pittsburgh, Testing Lab.) Rühle.

W. Zimmermann, *Messungen und Beobachtungen bei Durchschlagsfestigkeitsprüfungen technischer Isolieröle.* Der Mittelwert aus mehreren Durchschlagsmessungen reicht wegen der starken Schwankungen der Einzelwerte nicht zur Charakterisierung eines Öles aus. Durch den Feuchtigkeitsaustausch aus der Luft sind Öle in Apparaten, deren Ölraum mit der Außenluft in Verb. steht, starken Feuchtigkeitsschwankungen unterworfen. (Petroleum **24**. 1213—30. 20/9. 1928.) Naphtali.

August Noll, *Zur Kenntnis der Analyse von Spirituskraftstoffen.* Zur Analyse von Kraftstoffen, die aus Spiritus, Bzl. u. Bzn. bestehen, indem entweder zwei dieser Bestandteile oder alle drei gemischt sind, empfiehlt Vf. folgende Verff. Die Best. des Bzl.-Geh. erfolgt nach der Sulfurierungs- oder Nitrierungsmethode durch Schütteln einer Probe von je 10 ccm mit einem Gemisch von 80 Vol.-% konz. H_2SO_4 u. 20 Vol.-% Oleum von 20% Anhydridgeh. resp. mit Nitriersäure aus 80 Vol.-% konz. H_2SO_4 mit 20 Vol.-% HNO_3 (1,4) 15 Min. lang im kon., 100 ccm fassenden Schüttelkolben mit einer Halsgraduierung von 100—110 ccm in genauester $^1/_{10}$-Teilung, darauffolgender Auffüllung mit konz. H_2SO_4 u. Ablesung der Vol.-Abnahme. Andere Bzl.-Best.-Methoden sind nicht genau. Zur Spiritusbest. wird in gleicher Weise A. u. W. durch Schütteln mit einer wss. $CaCl_2$-Lsg. vom spezif. Gew. 1,2—1,3 aufgenommen u. in dieser der A.-Geh. durch Abdest. der Hälfte u. spezifimetr. Prüfung des Destillats ermittelt. Die Bzn.-Menge ergibt sich immer aus der Differenz. (Technologie u. Chemie d. Papier- und Zellstoff-Fabrikation **25**. 144—55. Beilage zu Wchbl. Papierfabr. **59**. 27/10. 1928.) Börnstein.

Herbert E. Wetherbee, **Richard F. Grant** und **Howard M. Hanna**, Cleveland, Ohio, *Brennstoff.* Feuchte Brennstoffe werden in fein zerteiltem Zustand mit einer ein Häutchen bildenden Substanz (Öl) behandelt u. dann in ein Bad eines Bindemittels eingebracht. (**A. P. 1 687 815** vom 13/4. 1926, ausg. 16/10. 1928.) Kausch.

Nils Flodin und **Gaston Cornelius**, Schweden, *Brikettfabrikation.* Man läßt das Gemisch von Brennstoff u. Bindemittel durch sein eigenes Gewicht in eine Trommel fallen, wobei sich Bänder bilden entsprechend der Konsistenz der M. u. in ein Silo gelangen mit kon. sich verjüngenden Wänden, die sich entgegen einem aufsteigenden Luft- oder Gasstrom bewegen. (**F. P. 643 986** vom 27/10. 1927, ausg. 29/9. 1928.) Kausch.

Aurèle Voiuchet und **Achille Lerciu**, Frankreich, *Brikettieren von Brennstoffen.* Man verwendet als Bindemittel Cellulosederivv., die durch Behandeln der Cellulose mit einem Ätzalkali u. CS_2 entstehen. (**F. P. 644 225** vom 25/4. 1927, ausg. 4/10. 1928.) Kausch.

Aurèle Voiuchet und **Achille Lerciu**, Frankreich, *Brikettieren von Brennstoffen.* Man verwendet als Bindemittel ein Gemenge von Alkali- oder Erdalkalisilicaten u. Kaolin oder Erdalkalihydrat. (**F. P. 644 226** vom 25/4. 1927, ausg. 4/10. 1928.) Kau.

Patent Retorts, Ltd., Westminster und **T. M. Davidson**, Hatch End, Middlesex, *Anlage zur vollständigen Vergasung von Brennstoffen.* Diese Anlage enthält über einem Wassergasgenerator eine Retorte, die von außen durch gewonnene Gase erhitzt wird. Der Generator und das Gitterwerk, das die Retorte umgibt, sind durch eine oder mehrere Teilwände derart geteilt, daß die Charge beim Eintritt in mehrere Teile geteilt wird. (**E. P. 296 161** vom 2/7. 1927, ausg. 20/9. 1928.) Kausch.

The Carbocite Co., V. St. A., *Herstellung von Brennstoffen aus Kohle.* Es wird ein App. zur Durchführung der *Tieftemperaturverkohlung* gemäß F. P. 583557 (C. **1925**. I. 2275) beschrieben, der zur Erzeugung eines brauchbaren, nicht bröckligen, ohne Rauchentw. brennbaren Halbkokses dient. Der App. besteht aus zwei übereinander angeordneten, doppelmantligen, gegen Wärmeausstrahlung geschützten Drehretorten. In der oberen findet eine Vorbehandlung der Kohlen, „Thermodisation", mit dem Zwecke statt, das Ansetzen der Kohle an den Wänden bei der eigentlichen Verkokung zu verhindern, die darin besteht, die fein verteilte Kohle je nach ihrer Herkunft u. ihren Eigg. in Ggw. von w. Luft kürzere Zeit bei einer Temp. zu erwärmen,

die ein wenig unterhalb der krit. Temp., bei der die KW-stoffe bereits verdampfen, liegt. Die eigentliche Verkokung erfolgt in der unteren Retorte bei einer Temp., bei der die KW-stoffe verdampfen, jedoch noch unterhalb der Cracktemp. (**F. P. 641 110** vom 3/8. 1927, ausg. 28/7. 1928. A. Prior. 7/8. 1926.) Radde.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, übert. von: **Synthetic Ammonia & Nitrates Ltd.**, **Roland Edgar Slade** und **Frederick Charles Reed Harrison**, Billingham, England, *Tieftemperaturverkohlung.* Möglichst feinverteiltes, bei 100 bis 200° vorerhitztes, Kohlenstoff enthaltendes Material wird zunächst mit überhitztem W.-Dampf in einem horizontalen Drehofen im Gegenstromprinzip bei 450—300° behandelt, wobei die wertvollen organ. Verbb. entfernt werden, während nach ihrer Kondensation der wieder überhitzte Dampf in den Prozeß zurückgeführt wird. Die Abscheidung der organ. Verbb. aus dem Dampf erfolgt durch Temp.-Erniedrigung u. Waschen mit Öl, wobei dafür Sorge getragen wird, daß die Temp. nicht unter den Kp. des W. fällt. Man kann auch unter Druck u. in Ggw. von Katalysatoren (Eisenoxyd) mit oder ohne Zusatz von Alkali arbeiten. Erhalten werden 10—15% flüchtige *Öle* u. ein *Halbkoks*, der einen wertvollen, rauchlosen Brennstoff darstellt. (**Aust. P. 9597/27** vom 28/9. 1927, ausg. 6/3. 1928. E. Prior. 13/10. 1926.) Radde.

Delaware Lackawanna & Western Coal Co., New York, übert. von: **Gustavus J. Esselen jr.**, Swampscott und **Mark W. Weiss**, Boston, Mass., *Kohle* mit irregulärer Oberfläche, die in ihren Vertiefungen mit einem Farbstoff (Carminrot, Ponsol-Rotviolett 2 BNX) versehen ist. (**A. P. 1 688 695** vom 28/12. 1927, ausg. 23/10. 1928.) Kausch.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Katalytische Überführung von Kohlenwasserstoffen oder Gasgemischen.* H_2 u. CO oder CO_2 oder O_2 oder Luft oder mehrere dieser Stoffe enthaltende Gasgemische werden vor der katalyt. Verarbeitung von den anorgan. u. organ. S-Verbb. befreit. (**F. P. 644 147** vom 18/11. 1927, ausg. 2/10. 1928. D. Prior. 26/11. u. 27/11. 1926.) Kausch.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen Derivaten aus Kohlenoxyd und Wasserstoff* bei gewöhnlichem, wenig erhöhtem Druck oder Unterdruck u. Tempp. < 300° in Ggw. eines Katalysators aus Fe mit geringen Mengen Alkalien, alkal. Erden oder ihren Verbb. (**F. P. 643 784** vom 12/11. 1927, ausg. 22/9. 1928. D. Prior. 15/11. 1926.) Dersin.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, *Herstellung organischer Verbindungen, insbesondere von Methanol.* CO u. H_2 wird über einen Katalysator geleitet, der durch Erhitzen einer Zn u. gebundenes CO_2 enthaltenden M. hergestellt ist. Zweckmäßig verwendet man einen Katalysator, in dem sich Zn u. Cr wenigstens in einem Falle in Gestalt eines *bas. Carbonats* vorfinden. Die Herst. erfolgt z. B. durch gemeinsames Ausfällen von *bas. Zink-* u. *Chromcarbonaten* aus ihrer Lsg., der Katalysator soll etwa 70—80 Atome Zn u. 30—20 Atome Cr enthalten. Die nach dem Verf. hergestellten Katalysatoren sind imstande *Methanol* von hoher Reinheit zu geben; sind besondere Zusätze von *Alkalien* gemacht worden oder *Alkalisalze* in den Katalysatoren zurückgeblieben, so sind die Katalysatoren zur Herst. von *höheren Alkoholen* geeignet. — Die Katalysatoren können z. B. durch Erhitzen auf 300—400° in einem Strom von Luft oder O_2 wieder regeneriert werden. (**F. P. 644 189** vom 21/11. 1927, ausg. 3/10. 1928. E. Prior. 23/12. 1926.) Ullrich.

Ges. für Lindes Eismaschinen Akt.-Ges., Deutschland, *Gewinnung von Ammoniak und Kohlenwasserstoffen aus Koksofengasen u. dgl.* Die entteerten u. mit W.-Dampf gesätt. Gase werden auf einen Druck von etwa 4 at gebracht u. in diesem Zustand einer allmählichen starken Abkühlung mittels Kühlfll. u. der entspannten, von NH_3 u. Bzl. befreiten Gase unterworfen. (**F. P. 643 839** vom 14/11. 1927, ausg. 24/9. 1928. D. Prior. 27/11. 1926.) Kühling.

Dessauer Vertikal-Ofen-Gesellschaft m. b. H., Deutschland, *Mischgas.* In eine von außen erhitzte Retorte oder Kammer führt man Kohle u. in eine andere minderwertigere Kohle ein u. läßt die Destillationsgase der Kohle durch diesen Brennstoff strömen. Ferner leitet man Wasserdampf in die Kohleschicht, nachdem die minderwertige Kohle auf Rotglut erhitzt worden ist. (**F. P. 643 965** vom 7/10. 1927, ausg. 29/9. 1928. D. Prior. 13/10. 1926.) Kausch.

Emil Menz, Berlin-Friedenau, *Acetylenentwickler nach dem Verdrängungs- oder Berührungssystem, bei welchem Schlammeimer um die Entwicklerhaube angeordnet sind,* 1. dad. gek., daß die Oberkante der Schlammeimer mit dem Wasserspiegel des die Gasentwicklerglocke umgebenden W. bei Inbetriebsetzung u. Unterbrechung der

Gasentwicklung abschließt. — 2. Ein weiterer Anspruch kennzeichnet eine Ausführungsform der Vorr. (D. R. P. 467 901 Kl. 26b vom 1/12. 1927, ausg. 2/11. 1928.) Kausch.

Emil Menz, Berlin-Friedenau, *Vorrichtung zur selbsttätigen Entlüftung von Acetylen-Entwicklern nach dem Verdrängungs-, Tauch- oder Berührungssystem*, gek. dad., daß die Entwicklerhaube oben mit einem nach unten geführten Entlüftungsrohr versehen ist, das von einem zweiten, am unteren Ende durch ein Ventil verschließbaren Rohr umgeben ist, welches sich selbsttätig öffnet, wenn das Gas-Luftgemisch entwichen ist, dadurch sich selbsttätig füllt u. so den Gasabschluß bewirkt. (D. R. P. 467 902 Kl. 26b vom 19/11. 1927, ausg. 2/11. 1928.) Kausch.

Mc Kenzie Mortar Co., Pittsburgh, übert. von: **Douglas M. Harrison**, Dormont, Pennsylvan., *Basisches Material aus dem Schlamm der Acetylenerzeugungsanlagen u. dgl.* Man setzt zu dem Schlamm $CaCl_2$ u. erhitzt das Gemisch bis zum Sieden, um zerstörende Stoffe abzutreiben. Das erhaltene Prod. kann zu Stuck, Pflaster, Mörtel usw. verarbeitet werden. (A. P. 1 688 542 vom 5/7. 1924, ausg. 23/10. 1928.) Kausch.

William Huntley Hampton, New York, *Extraktion von bitumenhaltigen Schiefern.* Man digeriert die Schiefer in fein zerteiltem Zustande mit einem schweren Mineralöl bei 500—700° F., mischt mit den ausgetriebenen Dämpfen Wasserdampf u. unterwirft das Gemisch der Crackung, kondensiert sie fraktioniert, worauf die Rückstände mit einem leichteren Öl behandelt u. von der festen M. getrennt werden. Die so erhaltenen schweren Fraktionen benutzt man wieder zur Behandlung von Schiefern. (A. P. 1 687 763 vom 11/12. 1919, ausg. 16/10. 1928.) Kausch.

Co. Minière des Pétroles de Madagascar, Frankreich, *Ausziehen von Kohlenwasserstoffen aus Sanden u. dgl.* Die gegebenenfalls zerkleinerten KW-stoffe führenden Sande u. dgl. werden mit auf etwa 100° erhitzten wss. Lsgg. von NaCl, Na_2CO_3, Wasserglas o. dgl. verrührt, deren D. größer ist als die der zu gewinnenden KW-stoffe. Diese sammeln sich auf der Oberfläche der Salzlsgg. Zuweilen ist es zweckmäßig, den Sand o. dgl. mit einem Lösungsm. für den zu gewinnenden KW-stoff zu tränken. (F. P. 643 514 vom 7/4. 1927, ausg. 18/9. 1928.) Kühling.

Sinclair Refining Co., New York, übert. von: **John E. Bell**, Brooklyn, N. Y., *Cracken von Kohlenwasserstoffen.* Man läßt Öl von dem Rohflüssigkeitsbehälter nach den unteren Enden senkrecht angeordneter Erhitzungsrohre strömen, sie darin aufsteigen u. in den Behälter zurückkehren. Das Öl wird in den Rohren auf Cracktemp. erhitzt, indem man Heizgase erst in Berührung mit den oberen Enden der Heizrohre bringt u. dann mit gesteigerter Geschwindigkeit an diesen herabströmen läßt. (A. P. 1 688 325 vom 22/1. 1925, ausg. 22/10. 1928.) Kausch.

Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: **Robert T. Pollock**, Boston, Mass., *Cracken von Öl.* Man dest. das Öl unter Druck, unterwirft die erzeugten Dämpfe einer Dephlegmation u. Kondensation u. verwendet dabei W. u. Frischöl als Dephlegmationsmittel. (A. P. 1 688 830 vom 6/12. 1926, ausg. 23/10. 1928.) Kausch.

Universal Oil Products Co., übert. von: **Gustav Egloff** und **Harry P. Benner**, Chicago, Ill., *Cracken von Kohlenwasserstoffen.* Man dispergiert in einem fl. KW-stofföl wenigstens 10 Vol.-% eines festen Bitumens in kolloidaler Form, worauf man das Gemisch auf Cracktemp. bei Überdruck erhitzt. (A. P. 1 688 859 vom 20/12. 1920, ausg. 23/10. 1923.) Kausch.

Universal Oil Products Co., übert. von: **Gustav Egloff**, Chicago, Ill., *Cracken von Öl.* Man erhitzt das Öl unter Druck zunächst auf Cracktemp., dephlegmiert u. kondensiert die dabei erzeugten Dämpfe u. führt das nicht verdampfte Öl in eine zweite Heizzone, wo es unter gesteigertem Druck bei erhöhter Temp. behandelt wird. Die hierbei entstehenden Dämpfe werden kondensiert u. getrennt gesammelt. (A. P. 1 688 860 vom 31/10. 1921, ausg. 23/10. 1928.) Kausch.

Universal Oil Products Co., übert. von: **Gustav Egloff**, Chicago, *Cracken von Petroleumöl.* Man behandelt den Rückstand der Reaktionszone eines Crackapp. beim Zersetzen von KW-stoffölen mit Hilfe von Hitze unter Druck, führt ihn durch eine Kühlzone u. dann in ein Gefäß, das wenigstens zu 50% seines Inhalts mit fl. SO_2 gefüllt ist, rührt ihn damit um u. läßt ihn dann sich in zwei Lagen schichten. Man trennt die auf beiden Lagen abgetriebenen Bestandteile u. unterwirft diese getrennter chem. Behandlung, um Schmier- u. Zylinderöle zu erhalten. (A. P. 1 688 861 vom 17/10. 1923, ausg. 23/10. 1928.) Kausch.

Universal Oil Products Co., übert. von: **Aubrey D. David**, Chicago, Ill., *Zersetzende Destillation von Petroleumölen.* Man erhitzt das Öl auf Cracktemp. beim

Hindurchströmen durch eine Heizzone, führt es dann in eine weitere Rk.-Kammer, in der sich eine Menge Öl befindet u. die Temp. des Öles nicht noch weiter steigt, zieht die Dämpfe aus der Kammer ab u. bringt sie zur Kondensation. (**A. P. 1 688 855** vom 14/2. 1923, ausg. 23/10. 1928.) Kausch.

Gray Processes Corp., Newak, N. J., übert. von: **Ernest B. Phillips**, East Chicago, und **James G. Stafford**, Hammond, Indiana, *Raffinieren von Ölen.* Um aus Petroleumdestillaten saure Bestandteile zu entfernen, wird das fl. Öl, das frei von W. ist, mit festem $CuCl_2$ behandelt u. sodann werden die Ölreaktionsprodd. des $CuCl_2$ durch Bleicherde entfernt. (**A. P. 1 687 992** vom 29/5. 1926, ausg. 16/10. 1928.) Kausch.

August Jungnickel, Deutschland, *Reinigen von Rohbenzin und Trichloräthylen.* Zur kontinuierlichen Reinigung in der Kälte wird Rohbzn. oder Trichloräthylen durch ein Vorfilter in ein zweites Filter, das aus mit Filtertuch überzogenen Wellblechplatten zusammengesetzt ist, gepumpt u. durch Filtration von den Verunreinigungen befreit, worauf die Reinigung in bekannter Weise durch Dest. oder Klärung beendet wird. Um das zweite Filter wieder verwendbar zu machen, werden die auf den Filtertüchern abgesetzten Verunreinigungen durch Bzn. abgespült. Gegenüber den üblichen Druckfiltern zeichnet sich die beschriebene Vakuumfiltration durch die Möglichkeit aus, die Filter leicht u. in kurzer Zeit reinigen zu können. (**F. P. 641 836** vom 5/10. 1927, ausg. 11/8. 1928.) Radde.

Ludwig Bachrich, Österreich, *Holztrocknung.* Holz oder Holzgegenstände werden in einer Trockenkammer von einer auf höhere Temp. erhitzten Luftschicht umgeben, welche ein Verdampfen der Fl. bewirkt. Darauf wird die mit Wasserdampf gesätt. Luft entfernt u. durch h. Luft ersetzt, welch letztere im Laufe des Verf. auf gewöhnliche Temp. gebracht wird, um die Entfernung des Zellinhaltes des Holzes zu bewirken. Das Verf. wird zweckmäßig nach 6—12 std. Erhitzung unterbrochen, um der im Innern des Holzes zurückgebliebenen Fl. Gelegenheit zu geben, in die weniger wasserreichen Schichten einzudringen, worauf das Verf. fortgesetzt wird. (**F. P. 642 583** vom 19/10. 1927, ausg. 31/8. 1928. Oe. Prior. 20/10. 1926.) Schütz.

Frank M. Gentry, The Technology of low temperature carbonization. London: Bailliere 1928. 8°. 34 s. net.

William A. Gruse, Petroleum and its products. New York: Mc Graw-Hill 1928. (377 S.) 8°. (Mellon Inst. technochemical ser.) Lw. $ 4.50.

Stanley C. Herold, Analytical principles of the production of oil, gas, and water from wells. Stanford univ. Cal.: Stanford Univ. Press 1928. (677 S.) 8°. Lw. $ 7.50.

XX. Schieß- und Sprengstoffe; Zündwaren.

Phokion Naoum, *Der heutige Stand des Nitroglycerins. Zusatz- und Ersatzstoffe.* (Praktika de l'Academie d'Athenes **3**. Heft 3. 195. 1928.) Gasopoulos.

Elwyn Jones, *Photographische Untersuchung der Detonation in festen Explosivstoffen. I. Die Entwicklung einer photographischen Methode zur Messung von Detonationsgeschwindigkeiten.* Die Methode wird zur Messung von Detonationsgeschwindigkeiten benutzt; Differenzen zwischen „Oberflächen"- u. „axialer" Geschwindigkeit werden betrachtet; Fehler, die infolge der Erschütterung der Umgebung eintreten können, werden besprochen; es kann z. B. die Explosionswelle sich in der Luft neben der Patrone sich schneller bewegen als in dieser selbst. Die Beitst. stimmen mit den nach Dautriche (Compt. rend. Acad. Sciences **143** [1906]. 641) erhaltenen gut überein. Weitere Einzelheiten, auch über die Ergebnisse an Gelatinesprengstoffen u. den Einfluß des Nitroglyceringeh. eines Pulversprengstoffes, im Original. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. **120**. 603—20. 1928. Nobels Explosive Co.) Klemm.

E. I. Du Pont de Nemours & Co., Washington, Delaware, übert. von: **Frank H. Bergeim**, Woodbury, New Jersey, V. St. A., *Herstellung von explosiven Cyannitraten* durch Nitrierung von *Cyanalkoholen.* Z. B. wird *Cyanäthanol* mit *Nitriersäure* (40% HNO_3, 60% H_2SO_4) in Abwesenheit von W. oder in Ggw. von nicht mehr als 10% W. zwischen 0 u. 10° nitriert. Das erhaltene *Cyanäthanolnitrat*, $CN \cdot CH_2CH_2 \cdot O \cdot NO_2$, Öl, wird mit einer schwach alkal. wss. Lsg. (3% Na_2CO_3) gewaschen. Das Nitrat kann als *Explosivstoff* Verwendung finden, z. B. in Mischung mit *Dynamit* (15% Cyanäthanolnitrat, 15% *Trinitroglycerin*, 58% $NaNO_3$, 11% *Holzmehl*, 1% *Kreide*). (**A. P. 1 685 771** vom 15/9. 1927, ausg. 2/10. 1928.) Ullrich.

[russ.] I. Oelenberger, Der chemische Krieg. Pokrowsk: Deutscher Staatsverlag 1928. (64 S.) Rbl. 0.20.
[russ.] Ossoaviachim, Kurze Beschreibung des Kampfgases TT-S. Seine Anwendung, Prüfung und Behandlung. Moskau: Ossoaviachim 1928. (7 S.)

XXI. Leder; Gerbstoffe.

N. T. M. Wilsmore, *Die Gerbextrakt-Versuchsstation in Crawley (Westaustralien).* Vf. gibt eine Beschreibung des Aufgabenbereichs u. der techn. Einrichtungen der Versuchsstation. (Chem. News **137**. 278—80. 2/11. 1928.) Stather.

A. Smetkin und **P. Jakimow**, *Fabrikversuche zur Herstellung von veredeltem Gerbextrakt aus Badan nach der Methode von Smetkin-Jakimow.* Vff. beschreiben einen Laboratoriumsvers. in halbtechn. Maßstab zur Herst. von veredelten Gerbextrakten aus Badan. Zur Verarbeitung gelangte Badanwurzel mit folgender Durchschnittszus.: W. 10,5%; Trockenrückstand 42,08%; Unlösliches 1,22%; Gesamtlösliches 40,86%; Nichtgerbstoffe 20,66% u. Gerbstoffe 20,17%. Da nicht zerkleinerte Wurzelstöcke sich nicht erschöpfend extrahieren lassen, wurde der Badan zerkleinert u. durch Sieben in eine mittelmäßig zerkleinerte Portion mit einem Teilchendurchmesser von 3—6 mm u. eine grob zerkleinerte Portion mit einem Teilchendurchmesser von 6—15 mm geteilt. Während das mittelmäßig zerkleinerte Material nach 1½ Stdn. durchfeuchtet war u. bei einer Volumvergrößerung von 120% 170% W. eingesaugt hatte, nahm das grob zerkleinerte Material in 4 Stdn. bei einer Volumvergrößerung von 96% nur 120% W. auf. Die kalte Auslaugung des feiner zerkleinerten Materials bei ca. 23° dauerte 1½ Stde., die des gröber zerkleinerten Materials 3½ St. — Die h. Auslaugung erfolgte bei 95°. Nach Eindampfen auf 20° Bé ergab der Extrakt folgende Analyse: W. 65,81%; Trockenrückstand 34,19%; Gesamtlösliches 33,04%; Unlösliches 1,15%; Nichtgerbstoffe 11,44%; Gerbstoffe 21,60%; Anteilzahl 65,4%. Der erhaltene Extrakt war von der Art eines in der Kälte schwerl. Quebrachoextraktes u. war nach geringer Sulfitierung in der Kälte gut l. — Bei grob zerkleinertem Material wird eine etwas geringere Extraktqualität erhalten. (Collegium **1928**. 477—80. Leningrad, Staatsinst. f. angew. Chemie.) Stather.

A. Smetkin und **A. Pissarenko**, *Gerbung des Leders mit Badanextrakt.* Vff. beschreiben ihre Verss. über die Gerbung von Leder ausschließlich mit Badanextrakt. Zur Verwendung gelangte ein Extrakt, der bei 21° Bé enthielt: 34,19% Gesamttrockenrückstand; 33,04% Gesamtlösliches; 1,15% Unlösliches; 11,44% Nichtgerbstoffe; 21,60% Gerbstoffe. Die Anteilzahl betrug 65,4. Vorverss. mit Blößenstückchen von einer mit Na_2S u. NaOH geäscherten Haut, die mit NH_4Cl u. $NaHSO_3$ entäschert u. in dest. W. (p_H = 5,3) gewaschen worden war, bei verschiedenen Konzz. ergaben, daß die größte Diffusionsgeschwindigkeit, Schwellung u. Quellung bei 6—8° Bé stattfinden; in Extraktlsgg. von 8° Bé wurde bei verschiedenen p_H-Werten die Durchfärbung, Schwellung u. Quellung bei p_H = 3—4 am besten befunden. Die Diffusion des Badanextrakts in die Blöße war in allen Verss. geringer als bei anderen vegetabil. Gerbextrakten. Ein Vergleich der Viscosität des Badanextraktes beim natürlichen p_H-Wert mit der von Quebracho- u. Eichenholzextrakt ebenfalls bei natürlichem p_H ergab, daß Badanextrakt die größte Viscosität besitzt, die in starken Konzz. besonders hoch ist. Die Aussalzbarkeit des Badanextrakts ist geringer als die des Quebrachoextrakts. Diese geringere Aussalzbarkeit bei größerer Viscosität hängt wahrscheinlich mit der Ggw. gummiartiger Nichtgerbstoffe im Badanextrakt zusammen. — Im Betriebsvers. wurde eine Partie Häute zunächst durch einen 10-tägigen Farbengang, beginnend mit Brühen von 0,15° Bé u. endend mit solchen von 5° Bé, geschickt. Nach dem Farbengang erreichte die Durchfärbung in den Seiten 35%, im Kern 25% der Lederstärke. Es folgten weiter während 60 Tagen drei Versenke mit einer Brühenstärke von 5, 7 u. 9° Bé. Das Leder sah gut aus, hatte etwas gezogenen Narben u. war äußerst weich. Die Faßgerbung erfolgte 4 Stdn. mit Brühen von 10° Bé, 12 Stdn. mit Brühen von 11,5° Bé u. weitere 12 Stdn. mit Brühen von 12° Bé. Nach Entsäuern in w. W. (30°) u. Abpressen wurde mit einer Emulsion aus ⅓ sulfuriertem Tran u. ⅔ unsulfuriertem Fischtran gefettet. Die warm getrockneten Leder dunkelten im Gegensatz zu den k. getrockneten etwas nach u. mußten gebleicht werden. Das fertige Leder unterschied sich äußerlich nicht von dem üblichen typ. Sohlleder u. ergab folgende Analyse: Feuchtigkeit 18,00%; Asche 1,12%; Fett 2,87%; Auswachbares 13,97%; Ledersubstanz 64,04%; Hautsubstanz 37,30%; gebundene Gerbstoffe 26,74%; Durchgerbungszahl 71,72; Ren-

dementszahl 268. (Collegium **1928**. 481—87. Taganrog, Labor der ersten Lederfabrik.) Stather.

G. Grasser und **Hirose**, *Der Chemismus der kombinierten Chrom-Tanningerbung.* Vff. untersuchten den Chemismus der kombinierten Chrom-Tanningerbung als Typus einer kombinierten Mineralgerbung u. vegetabil. Gerbung durch Best. von Schnelligkeit u. Intensität dieser Gerbungsart. Zur Verwendung gelangten eine 48—50%ig. bas. Chromalaunlsg. mit einem Geh. von 1,86% Cr_2O_3, sowie eine 5%ig. Tanninlsg. Gleichgroße, abgewogene Stücke mit reinem Kalk enthaarter, entäscherter u. in Borsäure-Phenollsg. konservierter Kalbsblöße wurden 22 Stdn. in Mischungen verschiedenen Verhältnisses beider Lsgg. eingelegt u. die Gerbgeschwindigkeit festgestellt. Mit abnehmendem Cr-Geh. der Chromalaun-Tanninlsgg. nimmt die Oberfläche der behandelten Blößenstücke (Verhältniszahl vor u. nach der Kochprobe) um 65% ab. Chrom besitzt also eine größere Gerbgeschwindigkeit als Tannin. Das Vol. nimmt ebenfalls ab, doch entspricht diese Abnahme nicht der Verringerung der Oberfläche u. beträgt nur ca. 30%. Das Schwellungsvermögen der behandelten Blößenstücke sinkt zunächst bei abnehmendem Cr-Geh. bis zu einem Mischungsverhältnis der Chromalaun-Tanninlsg. 70 : 30 u. steigt dann wieder stark an. Die Gerbgeschwindigkeit ist also bei diesem Mischungsverhältnis am größten. Zur Best. der Gerbintensität wurden die Gerbverss. über 8 Tage ausgedehnt. Die erhaltenen Oberflächen-, Volumen- u. Schwellungsdiagramme zeigen mit den bei der Best. der Gerbgeschwindigkeit erhaltenen im Prinzip eine ziemliche Übereinstimmung. Noch bei einem Mischungsverhältnis Chromalaun-Tanninlsg. 50 : 50 bleiben Volumen u. Oberfläche der behandelten Hautstücke nach der Kochprobe fast völlig erhalten, die Hautstücke haben anscheinend eine reine Chromgerbung erhalten. Das Schwellungsdiagramm ist zugunsten des Tannins verschoben, die längere Gerbdauer ermöglicht dem Tannin seine volle Gerbintensität zu entfalten. Geringstes Schwellungsvermögen u. damit größte Gerbintensität wird bei einem Mischungsverhältnis Chromalaun-Tanninlsg. 20 : 80 festgestellt. — In einer letzten Versuchsreihe untersuchten Vff. den Einfluß der Verdünnung der Lsgg. auf die Gerbgeschwindigkeit. Einwandfreie Schlüsse konnten aus diesen Versuchsergebnissen nicht gezogen werden. Interessant ist die Feststellung, daß bei reiner Chromgerbung ein Leder erhalten wird, dessen gebundenes Cr-Salz bei der Kochprobe einer Hydrolyse unterliegt u. infolge dieser eine Schwellung des Leders eintritt. Ähnliches wurde bisher nur bei vegetabil. gegerbtem Leder festgestellt. (Cuir techn. **21**. 438—45. 1928. Sapporo, Japan, Kais. Hokkaido-Univ.) Stather.

P. Jakimow und **N. Weltistowa**, *Die Rinde der sibirischen Lärche als Rohmaterial für die Herstellung von Gerbstoffen.* Vff. geben zunächst eine Übersicht über die Verbreitung der Lärche (Larix decidua var. Sibirica) in Rußland u. eine Schätzung des aus ihrer Rinde gewinnbaren Gerbstoffs, behandeln weiter die anatom. u. physiolog. Eigentümlichkeiten der Rinde des Lärchenbaums u. beschreiben schließlich die chem. u. technolog. Eigg. der Lärche. Je nach dem Alter der Bäume enthält die Lärche 14 bis 29% Extraktivstoffe, 0,8—3,9% swl. Stoffe, 4,3—7,1% Nichtgerbstoffe, 8,2—19,2% Gerbstoffe bei einer Anteilzahl von 60—73. Junge Bäume enthalten besonders viel Gerbstoff. Mit zunehmender Entfernung vom Boden weist die Rinde eine Steigerung des Geh. an allgemeinen Extraktivstoffen, an Nichtgerbstoffen u. traubenzuckerartigen Stoffen u. eine Verminderung der Anteilzahl auf. Bei kranken Bäumen sind die Eigg. der Rinde verschlechtert. (Collegium **1928**. 488—95. Leningrad, Inst. f. angew. Chemie.) Stather.

A. Deforge, *Sulfitcellulose-Extrakte.* Vf. beschreibt an Hand der Arbeiten von Escourrou (C. **1928**. I. 2562) u. von Wallace u. Bowker (Technologie Paper of Bureau of Standards **1927**. Nr. 339) die Eigg. von Sulfitcelluloseablauge als Gerbmittel. (Halle aux Cuirs [Suppl. techn.] **1928**. 292—98. 21/10.) Stather.

Yoshisuke Ueda und **Nobuatsu Senda**, *Untersuchungen über japanische färbende Gerbstoffe.* IV. *Notiz zur technischen Analyse färbender Gerbstoffe.* Vff. vergleichen an einigen japan. färbenden Gerbmaterialien die verschiedenen Methoden der Gerbstoffbest. (Permanganatmethode von Löwenthal, Cinchoninmethode von Hooper, intern. offizielle Methode der J. S. L. T. C. u. Wilson-Kern-Methode). Cinchoninmethode u. Wilson-Kern-Methode zeigen bei ein u. demselben Gerbstoff eine weitgehende Übereinstimmung. Weiter wird der Einfluß der Konz. der Lsg., der Menge benutzter Gelatine u. der Temp. auf die Resultate der Permanganatmethode untersucht. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **31**. 236 B—37 B. Okt. 1928. Kanagawa, Higher Techn. School, Dep. of appl. Chem.) Stather.

XXIII. Tinte; Wichse; Bohnermassen usw.

F. Jacobsohn, *Eine neue Art der Reinigung mit Öl.* Einiges aus der Praxis der mineralölhaltigen Reinigungsmittel für Lackanstriche, Fußböden, Möbel usw. (Seifensieder-Ztg. **55**. Chem.-techn. Fabrikant **25**. 111—13. 25/10. 1928.) Rietz.

Bruno Kalischer, Deutschland, *Tinte o. dgl., die rasch von dem Papier absorbiert wird.* Die Tinte enthält Ester zwei- oder dreiwertiger Alkohole u. fetter Säuren. (**F. P. 644 086** vom 18/11. 1927, ausg. 2/10. 1928.) Kausch.

Joseph Walker Co., Irvington, N. Y., übert. von: **Oliver L. Davis**, Glen Ridge, N. J., *Mittel zum Übertragen von Zeichen*, bestehend aus Cumargummi, Harz, Carnaubawachs, Stearinsäure u. Farbstoff (Ultramarinblautinte u. eine besondere weiße Tinte, die Titanox- u. Lithofirnis enthält). Titanox enthält TiO_2 u. $BaSO_4$ (gefällt). (**A. P. 1 688 117** vom 7/4. 1927, ausg. 16/10. 1928.) Kausch.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Putzcreme für Schuhe, Parkettwichse usw.* Man verwendet zu ihrer Herst. Montanwachs, das mit anderen oxyd. Agentien als HNO_3 raffiniert worden ist (z. B. H_2CrO_4). (**F. P. 644 149** vom 18/11. 1927, ausg. 2/10. 1928. D. Prior. 7/12. 1926.) Kausch.

British Dyestuffs Corp., Ltd., **J. B. Payman** und **W. Gibson**, Manchester, *Poliermittel.* Man setzt α-Chlornaphthalin zu den nach E. PP. 291849 (C. **1928**. II. 2286) u. 292056 (C. **1928**. II. 2286) erhältlichen Polychlornaphthalinen. (**E. P. 292 058** vom 4/3. 1927, ausg. 12/7. 1928.) Kausch.

Karl Maier, Baden, Schweiz, *Reinigungsmittel*, dad. gek., daß es Seifenleim, ein alkal. reagierendes Na-Salz, z. B. $Na_2B_4O_7$ oder Na_2CO_3 u. kalibrierte Sägespäne enthält. (**Schwz. P. 127 537** vom 13/8. 1927, ausg. 1/9. 1928.) Engeroff.

Stephen D. Franco und **Harry Edgar Dyer**, Havre de Grace, Maryland, *Reinigungsmittel* für Lederwaren usw. Man mischt 1 Gallone W., 4 Unzen S, 3 Unzen Oxalsäure, 2 Unzen Bleiacetat, 4 Unzen Na_2CO_3, 2 Unzen $NaHCO_3$, $^1/_2$ Pfund Na_2SO_3, 2 Unzen Alaunstein, 3 Unzen H_2O_2 u. einem Teelöffel Parfüm. (**A. P. 1 688 540** vom 13/10. 1926, ausg. 23/10. 1928.) Kausch.

Walter Spengler, Bern, *Trockenreinigungsmittel für Wände, Decken usw.* Man setzt sd. W. $CuSO_4$, Alaun u. Alkalien zu, fügt der Mischung ein desinfizierendes Mittel (Lysol) zu u. knetet das Ganze zu einer plast. M. (**Schwz. P. 127 485** vom 13/4. 1927, ausg. 1/9. 1928.) Kausch.

XXIV. Photographie.

A. Steigmann, *Sensibilisierung mit künstlich der Emulsion zugesetzten Metallkeimen und Theorie der photographischen Lichtempfindlichkeit.* (Vgl. C. **1928**. II. 2320.) Vf. hat durch Verss. über die Sensibilisierung photograph. Emulsionen mit kolloidem Ag_2S (aus Silberoxydammoniak u. Na_2S) die Ergebnisse von Jenisch (C. **1926**. II. 2956) bestätigt. Im Anschluß an diese Verss. diskutiert Vf. die Natur der Reifungs- u. Sensibilisationskeime. Es ist nach Ansicht des Vf. zwischen stark adsorbierten Reifungskeimen u. weniger stark adsorbierten, katalyt. wirksameren, aber auch leichter oxydierbaren, eigentlichen Oberflächen-, d. h. Sensibilisierungskeimen zu unterscheiden. Es ist anzunehmen, daß die durch n. Reifung entstehenden Oberflächenkeime kleiner sind als die durch Sensibilisierung entstehenden Keime. (Photogr. Industrie **26**. 1062—63. 17/10. 1928. Berlin.) Leszynski.

Paul Knoche, *Die Entwicklung der photographischen Emulsionstechnik im Spiegel der deutschen Patentschriften.* IV. *Halogensilberemulsionen mit verschiedenen Kolloiden und Emulsionen mit anderen Silbersalzen als Silberhaloiden.* (III. vgl. C. **1928**. II. 2428.) (Photogr. Industrie **26**. 1116—18. 31/10. 1928. Berlin.) Leszynski.

R. W. Harrison, *Der Quecksilberjodidverstärker.* Vf. gibt eine neue einfache Methode zur Darst. dieses Verstärkers an, die mühelos von Amateuren ausgeführt werden kann. Das auf diese Weise hergestellte Verstärkerbad ist lange haltbar u. gibt eine gute Verstärkung. (Brit. Journ. Photography **75**. 630—31. 19/10. 1928.) Menke.

Richard, *Zweifarbentonung.* Ein Verf., Photographien rot bis braun zu tönen. Die Abzüge werden mit $K_3[Fe(CN)_6]$ u. KBr geschwächt u. nacheinander mit selenhaltigem Na_2S (Bad I) u. Thiocarbamid, Weinsäure; $AuCl_3$, NaCl (Bad II) behandelt. Je geringer der Selengeh. des Na_2S, um so roter sind die Töne. (Rev. Française Photographie **9**. 302—03. 15/10. 1928. Milau.) Einecke.

Strauß, *Das Kopieren harter Negative unter Benutzung des Herrscheleffekts.* Da durch den Herscheleffekt das latente Bild am stärksten an den Stellen angegriffen wird, die entwickelt die höchsten Schwärzungen geben, kann von dem Effekt beim Kopieren harter Negative auf Gaslichtpapieren prakt. Gebrauch gemacht werden. Um die Einw. der langwelligen Belichtung auf die hohen Schwärzungen zu konzentrieren, d. h. um die Lichter u. geringeren Schwärzungen zu schützen, kann die Nachbelichtung durch das Negativ hindurch vorgenommen werden. Arbeitsverf. u. prakt. verwendbare Lichtfilter sind im Original angegeben. (Photogr. Industrie **26**. 1061—62. 17/10. 1928. Berlin.) LESZYNSKI.

H. Arens und **J. Eggert**, *Zur Sensitometrie desensibilisierter Schichten.* Es werden die Schwärzungsflächen (vgl. C. **1928**. I. 1487) der n. Agfa-Extrarapidplatte u. der mit Phenosafranin (1: 2000 + 2% KBr) desensibilisierten Platte gegenübergestellt. Aus den Ergebnissen ist hervorzuheben, daß die für den *Schwarzschildeffekt* kennzeichnende Größe p bei der desensibilisierten Platte anormale Werte annimmt: In einem weiten Bereiche ist $p = 0$, im Gebiet des Ausbleichens sogar $p = -2{,}3$. Aus dem quantitativen Vergleich wurden drei Flächen für das Maß der Desensibilisation abgeleitet, aus deren Formen geschlossen wird, daß kein einfacher oder gar konstanter zahlenmäßiger Ausdruck für die Größe der Desensibilisation besteht. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. **26**. 111—26. Okt. 1928. Wolfen, Wien, Zentrallab. d. Phot. Abt. d. I. G.) LESZYNSKI.

Du Pont-Pathé Film Mfg. Corp., Wilmington, Delaware, übert. von: **Frank Forster Renwick**, Parlin, New Jersey, V. St. A., *Photographischer Film.* Der aus Nitrocellulose bestehende Film wird auf der Rückseite mit einer Lsg. von Casein in NH_3 oder einer Mischung aus einer Lsg. von Celluloseacetat u. einer Lsg. von Gelatine usw. überzogen. Man erhält einen elektr. nicht erregbaren Film. (**A. P. 1 680 635** vom 20/8. 1925; ausg. 14/8. 1928.) FRANZ.

Du Pont-Pathé Film Mfg. Corp., Wilmington, Delaware, übert. von: **Frank Forster Renwick**, Parlin, New Jersey, V. St. A., *Photographischer Film.* Der aus Nitrocellulose bestehende Film wird auf der Rückseite mit einem Überzug von Eiweiß oder einem Gemisch von Eiweiß und Cellulosenitrat versehen, der so erhaltene Film ist elektr. erregbar. (**A. P. 1 680 636** vom 20/8. 1925, ausg. 14/8. 1928.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Gustav Reddelien** und **Werner Müller**, Leipzig), *Photographische Entwickler* nach Patent 454839, dad. gek., daß die N-Monooxyäthylderivv. der Kernsubstitutionsprodd. u. Homologen des 4-Amino-1-oxybenzols, sofern sie keine Nitrogruppen enthalten, verwendet werden. — Die Entwickler wirken auch in von KBr freien Lsgg. ohne Schleierbldg. (**D. R. P. 467 818** Kl. 57b vom 22/11. 1927, ausg. 1/11. 1928. **Zus. zu D. R. P. 454 839; C. 1928. I. 1352.**) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Inschriften auf photographischen Filmen.* Beim Verf. gemäß dem Hauptpatent wird der Farbstofflsg. ein Kolloid, vorzugsweise eine Zellstoffverb., zugesetzt, welche unl. ist in den bei der Weiterbehandlung der Filme verwendeten Fll. u. es wird gegebenenfalls der l. Farbstoff ganz oder teilweise durch einen fein verteilten Deckfarbstoff, wie Ruß, ersetzt. Die mittels einer Farbstofflsg. aufgebrachte Inschrift kann auch mittels eines nachträglich aufgebrachten Überzuges aus einem Kolloid der erwähnten Art, z. B. Benzylcellulose, geschützt werden. (**E. PP. 295 383** vom 27/7. 1928, Auszug veröff. 3/10. 1928. Prior. 12/8. 1927 u. **295 578** vom 28/7. 1928, Auszug veröff. 10/10. 1928. Prior. 13/8. 1927. **Zuss. zu E. P. 287 124; C. 1928. I. 3144.**) KÜHLING.

J. Lagendyk, Nürnberg, *Bildübertragung.* Photograph. Papierbilder (Positive) werden mit der Bildseite nach unten in feuchtem Zustande auf Urkunden, wie Pässe o. dgl., mit steigendem Druck aufgepreßt u. nach Entfernung aller Luftblasen u. inniger Vereinigung des Bildes mit dem Dokument mit feuchtem Dampf behandelt, bis das Papier sich leicht abziehen läßt. (**E. P. 295 345** vom 9/5. 1927, ausg. 3/10. 1928.) KÜHLING.

John Eggert, Einführung in die Röntgen-Photographie. 4. Aufl. Mit Regeln f. d. Röntgendunkelkammer [u.] Expositionstab. Leipzig: S. Hirzel 1928. (94 S.) gr. 8°. Pp. M. 4.50.

Printed in Germany Schluß der Redaktion: den 14. Dezember 1928.