

Chemisches Zentralblatt.

1929 Band II.

Nr. 7.

14. August.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Harold Hunter, *Allgemeine und physikalische Chemie*. Fortschrittsbericht. (Annual Reports Progress Chemistry 25. 11—35.) POETSCH.

J. Lyman Sheehan, *Die Anfänge elektrochemischen Arbeitens*. Geschichtlicher Überblick, beginnend mit den Beobachtungen des THALES von MILET über PRIESTLEY, GUERICKE, COULOMB, NEWTON, GALVANI, VOLTA, VAN GROTHIUS, DAVY, FARADAY bis BERZELIUS. (Trans. Amer. electrochem. Soc. 55. 13 Seiten Sep.) ASCH.

E. E. Mogendorff, *Einige Mitteilungen über die praktischen Übungen in der Physik*. (Physica 9. 235—46. Enschede.) K. WOLF.

Alfred Weis, *Übungsmäßige Einführung der Begriffe des chemischen Gleichgewichts und der Massenwirkung*. Beschreibung einfacher Schülerübungen zum M. W. G. (therm. Dissoziation von Magnesit, NaHCO_3) mit anschließenden theoret. Erörterungen. (Ztschr. physikal. chem. Unterr. 42. 151—60. Juli. Leipzig.) LORENZ.

H. G. Tanner, *Mechanisches Modell eines asymmetrischen C-Atoms*. Zur Veranschaulichung des opt. Verh. asymmetr. C-Atome konstruiert Vf. ein mechan. Modell u. beobachtet sein Verh. bei erzwungenen mechan. Schwingungen. Das Modell besteht aus 4 Drähten, die an einem Ende aneinander befestigt, in Richtung der 4 Tetraederachsen auseinanderlaufen u. am anderen Ende mit je einer Feder verbunden sind. Das System wird an einem Drahtseil befestigt, das vertikal herabhängt. Das Seil kann in ebene u. zirkuläre Wellenbewegung versetzt werden; man beobachtet die Änderung der Bewegung nach Passieren des Atommodells; am unteren Ende des Seils ist eine Dämpfung angebracht, um Reflexion der Wellen zu verhindern. Werden die Federn verschieden angespannt, so erhält man in manchen Stellen Rechts-, in anderen Linksdrehung, in bestimmten Ebenen keine Drehung der Schwingungsebene. Dagegen über die beiden Zirkularwellen ein verschiedenes Drehmoment auf das Modell aus; dadurch gewinnt man ein quantitatives Maß für das Drehungsvermögen. (Journ. physical Chem. 33. 755—59. Mai. Eugene, Univ. of Oregon, Dep. of Chem.) EISENSCHITZ.

Georges Fournier, *Über eine Größe, die eine neue Einordnung der Atome gestattet*. Zur vollständigen Definition eines Atoms braucht man das At.-Gew. A u. die Atomnummer N . Vf. versuchte eine Größe U zu finden, die eine Funktion von A u. N ist, u. die allein genügt, um ein Atom zu kennzeichnen. Er wählt hierfür $U = \frac{3}{4}A - N$. Diese Größe U nimmt regelmäßig um 1 ab, wenn man von einem radioakt. Atom zu seinem direkten Zerfallsprod. übergeht, gleichgültig, ob es sich um eine α - oder eine β -Umwandlung handelt. Auch im Gebiet der inakt. Atome ist die Größe U nützlich zur Einordnung des Isotopen. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 1553—55. 10/6.) WRESCHNER.

Robert Napier Kerr, *Der Einfluß der Polarität des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeit einer Reaktion*. Die Unters. sollte zeigen, ob eine Beziehung zwischen der Rk.-Geschwindigkeit u. der Polarität des Lösungsm., wie es durch das elektr. Moment des Mol. charakterisiert wird, besteht. Benutzt wurde die Rk. zwischen *Allylbromid* u. *Pyridin*, weil hier schon HAWKINS (C. 1922. III. 1949) einen Zusammenhang zwischen dem Einfluß des Lösungsm. u. seiner DE. gefunden hatte. Man erhielt folgende Werte bei $56,4^\circ \pm 1,0^\circ$ (dabei bedeutet die erste Zahl die Geschwindigkeitskonstante $k \cdot 10^3$, die zweite das Dipolmoment $\mu \times 10^{18}$ bzw. bei den Äthern die DE.): *Bzl.* 0,308; 0,20; *Chlorbzl.* 0,924; 1,56; *o-Dichlorbzl.* 1,566; 2,25; *m-*: 0,866; 1,48; *p-*: 0,799; 0,00; *Anisol*: 1,581; *o-Polylmethyläther*: 0,829; 3,37; *m-*: 1,108; 4,08; *p-*: 1,103; 4,03; *Nitrobzl.*: 10,15; 3,90; *o-Nitrotoluol*: 5,993; 3,75; *m-*: 4,841; 4,20; *p-*: 6,145; 4,50. Es zeigt sich also, daß vielfach k u. μ parallel gehen, daß aber an anderen Stellen sich k auch dann verändert, wenn beide Lösungsmm. keine polaren Moll. enthalten. (Journ. chem. Soc., London 1929. 239—42. Febr. London, Univ.) KLEMM.

A. Weißweiler, *Über eine neue Methode zur Messung der relativen Zähigkeit von Gasen und Dämpfen*. Das strömende Gas wird durch ein horizontales Rohr geführt. Ein 0,1 mm starker Quarzfaden hängt in einem senkrechten Rohrstück u. durchdringt in der Mitte das Leitungsrohr. Durch den Gasstrom wird der Faden abgelenkt. Für ein Vergleichsgas bekannter Zähigkeit wird die Ablenkung als Funktion der Strömungsgeschwindigkeit gemessen. Die ablenkende Kraft ist proportional der Ablenkung; sie kann aus Konstanten der Apparatur berechnet werden, bis auf einen Faktor, der Funktion der REYNOLDSschen Zahl ist. Vf. findet nun ein Gleichungssystem, welches aus zwei experimentellen Kurven u. der einen REYNOLDSschen Zahl die Berechnung der zweiten ermöglicht. Mit Hilfe der D. des zweiten Gases erhält man dann seine Zähigkeit. Als Beispiel wird CO_2 bei 23° (im Vergleich mit Luft) untersucht. Der Zähigkeitskoeffizient ergibt sich zu 0,0001494. (Physikal. Ztschr. 30. 364—67. 1/6. Ludwigshafen a. Rh., Physikal. Lab. d. I. G. Farbenindustrie.) EISENSCHITZ.

W. Lawrence Bragg, R. W. James, J. D. Bernal und A. J. Bradley, *Krystallographie*. Fortschrittsbericht. (Annual Reports Progress Chemistry 25. 275 bis 302.) POETSCH.

Adolf Smekal, *Krystalleigenschaften und Krystallisationsbedingungen*. Vf. erörtert den Einfluß der Krystallisationsbedingungen auf die strukturempfindlichen Krystalleig. (vgl. C. 1929. I. 23). Der Vergleich der Eigg. von Schmelzfluß- u. Lösungskristallen wird hauptsächlich an Alkalihalogeniden, besonders Steinsalz angestellt. Alle Eigg., bei denen Strukturempfindlichkeit zu erwarten ist (lichtelektr. bzw. Verfärbungseigg., Kohäsionseigg., Wärmeleitvermögen, Diffusion, Ionenleitvermögen), sind deutlich von den Krystallisationsbedingungen abhängig, während bei strukturempfindlichen Eigg. (D., Röntgeninterferenz) eine solche Abhängigkeit nicht besteht. Es ergibt sich, daß bei den Schmelzflußkristallen stets bedeutend mehr Lockerbausteine vorhanden sind als bei den Lösungskristallen. Für diesen Unterschied sind hauptsächlich die Anlagerungsgeschwindigkeit u. die Temp. der Krystallentstehung verantwortlich. Beide sind im wesentlichen Ausdruck der Unregelmäßigkeit der therm. Molekularbewegung. Die Existenz der Lockerstellen zeugt also für den statist. Charakter der Molekularvorgänge. (Ztschr. Physik 55. 289—303. 13/6. Halle a. S., Inst. f. theoret. Phys.) LORENZ.

Paul Beck, *Über die Verteilung der Rekrystallisationskeime in gedehnten Zinnstreifen*. Zur Beobachtung der Verteilung der Rekrystallisationskeime wird von Vf. das Verf. von v. ARKEL u. v. AMSTEL (C. 1929. I. 7) etwas modifiziert. Die Rekrystallisation wird vor Erreichen des stabilen Zustandes abgebrochen. — An einem Sn-Streifen, der um etwa $0,80\%$ gedehnt u. bei 218° (unvollkommen) rekrystallisiert war, zeigt sich nach Anätzen mit konz. HCl u. KClO_3 , daß die großen Krystalle auf einer Zickzacklinie angeordnet sind. Dies weist darauf hin, daß die Rekrystallisationskeime bei Dehnung quasisotrop-polykristalliner Körper an den LÜDERS-HARTMANNschen Verschiebungslinien entstehen. — Die Beziehung, daß die Zahl der Keime von einer bestimmten Deformation ab sich mit steigender Deformation vergrößert, wird so verständlich. Die Zahl der entstandenen Keime/cm der Verschiebungslinie hängt in erster Annäherung nur von der Korngröße des Ausgangsmaterials u. der Temp. des Deformationsprozesses ab. Die Zahl der Verschiebungen, also auch der Linien, wächst fortwährend mit der Dehnung. Jede Verschiebung erzeugt eine bestimmte, annähernd konstante Zahl der Rekrystallisationskeime. Der Zuwachs der Keimzahl mit zunehmender Deformation ließe sich dann besser durch eine Treppenkurve als durch eine gerade Linie (v. ARKEL, l. c.) abbilden, wodurch die Streuung der experimentellen Werte um die gerade Linie verständlich wird. (Ztschr. Physik 55. 374—77. 13/6. Houghton, Michigan College. Metallograph. Lab.) LORENZ.

H. Gries und H. Esser, *Über Einkristalle aus Eisen*. Bei der Herst. großer Einkristalle nach dem Rekrystallisationsverf. von CZOCHRALSKY ist geringer Geh. an nicht gel. Begleitelementen wichtig. Das Eisen wird daher zunächst bei 950° in feuchtem H_2 entkohlt. Für ein bestimmtes Eisen hängt die erreichbare Korngröße vom Verformungsgrad ab. Günstig war eine Verformung von $3\text{—}3,25\%$ bei einer Korngröße von $100\text{—}140$ Körnern je qmm. Nach dem Verformen wird 48 Stdn. bei 880° geglüht. Best. der Orientierung nach Punkten maximaler Reflexion u. mittels Druckfiguren. Einfluß des Sauerstoffs. Verformung durch Walzen im Zusammenhang mit der Orientierung. (Arch. Eisenhüttenwesen 2. 749—61. Mai. Aachen, Eisenhüttenmännisches Inst. d. Techn. Hochsch.) SCHULZ.

E. K. Rideal und **O. H. Wansbrough-Jones**, *Katalyse*. Fortschrittsbericht. (Annual Reports Progress Chemistry 25. 323—59.) POETSCH.

Harry N. Holmes und **Robert C. Williams**, *Die gleichmäßige Verteilung von Katalysatoren in porösen festen Stoffen*. Taucht man ein poröses Material erst in eine von zwei reagierenden Lsgg. u. dann in die andere, so erhält man keine gleichmäßige Verteilung des Nd. im Innern der Poren. Um dies zu erreichen, wenden Vff. einen Kunstgriff an, die „Methode der wasserlöslichen Gase“. Das poröse Material wird zunächst in einer der reagierenden Lsgg. getaucht (z. B. in AgNO_3 -Lsg.), dann getrocknet u. ungefähr 1 Stde. auf 150—200° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird ein trockener Gasstrom eingeleitet, der alle Poren der Substanz erfüllt (z. B. H_2S). Dann wird der poröse Körper in W. getaucht, damit die gewünschte Rk. vor sich gehen kann. Nicht nur Metallsulfidablagerungen können auf diese Weise erzielt werden, sondern auch Metalloxydndd. (z. B. mit FeCl_3 u. NH_3 -Gas). Reine Metallndd. von Pt, Pd, Ag usw. können auf ähnliche Weise hergestellt werden. man tränkt z. B. den porösen Körper mit Na_2PtCl_6 , trocknet bei 100°, kühlt ab u. befeuchtet vorsichtig mit Formalinlg. (Überschuß der Lsg. würde das Pt-Salz herauswaschen.) Dann wird wieder auf ca. 100° erhitzt, bei dieser Temp. geht die Red. zu metall. Pt rasch vor sich, auch in den innersten Capillaren. (Colloid Symposium Monograph 6. 283—85. 1928. Oberlin, Ohio, Oberlin College.) WRESCHNER.

Das Buch der großen Chemiker. Hrsg. von Günther Bugge. Bd. 1. Berlin: Verlag Chemie (Komm.: H. Haessel, Leipzig) 1929. gr. 8°. I. Von Zosimos bis Schönbein. (XII, 496 S.) Lw. M. 24.—.

Raymond E. Neal, Short laboratory course in general chemistry. New York: Macmillan 1929. (136 S.) 12°. \$ 1.50.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

Max Planck, *Zwanzig Jahre Arbeit am physikalischen Weltbild*. Vortrag, gehalten am 18/2. 1929 im Physikal. Inst. der Univ. Leiden. Überblick über die charakterist. Merkmale des neuen physikal. Weltbildes. Der Determinismus kann nach Ansicht des Vfs. gewahrt werden, allerdings muß hierzu eine Betrachtungsweise angewendet werden, bei der der Sinn des Determinismus ein etwas anderer ist als der früher in der klass. Physik übliche. (Physica 9. 193—222.) LESZYNSKI.

G. W. Kellner, *Die Kausalität in der Quantenmechanik*. Wenn man eine dem Wesen der Feldtheorie adäquate Interpretation der Quantenmechanik vornimmt, ist die Quantenmechanik u. das Kausalgesetz vereinbar. (Ztschr. Physik 55. 44—51. 27/5. Berlin, Inst. f. theoret. Physik d. Univ.) LESZYNSKI.

Tibor Erdely-Grúz, *Über die Strukturchemie*. Erster Aufsatz einer Artikelserie, worin zunächst die BOHRsche Theorie sowie die Einteilung der Verb. in solche hetero- bzw. homöopolarer Art abgehandelt werden. (Magyar chem. Folyóirat 35. 66—77. Mai. Budapest.) SPETER.

F. Dacos, *Bemerkung über ein experimentum crucis zur Beugung von Elektronen*. Qualitative Verss. zum Nachweis der Beugung von Elektronen an einem Spalt. Aus dem Vers. ergibt sich die dem Elektron zugehörige Wellenlänge zu 0,87 Å, während sie sich theoret. zu 0,64 Å berechnet. Quantitative Verss. sind im Gange. (Bull. Acad. Roy. Belg., Classe Sciences [5] 15. 452—60. Lüttich, Univ.) LOENZ.

Samuel Sugden, *Molekularvolumen beim absoluten Nullpunkt*. III. *Nullpunktsvolumina, Parachor und Molekulardiameter*. (II. vgl. C. 1927. II. 2143.) Für eine Reihe von Elementen u. Verb. wurden die Molekulardiameter σ unter verschiedenen Bedingungen in Å errechnet. σ_η aus der Formel von CHAPMAN (Philos. Trans. Roy. Soc. London. Serie A. 216 [1916]. 347): $\pi \sigma^2 = 0,491 (1 + \varepsilon) m \sqrt{V} \sqrt{2\eta} (1 + C/T)$ (η die Viskosität des Gases bei der Temp. T , m die Masse des Moleküls, σ sein Diameter, \sqrt{V} die mittlere Geschwindigkeit, C die Sutherlandkonstante (Philos. Magazine 36 [1893]. 507), ε kann als sehr gering vernachlässigt werden). σ_0 , σ_p u. σ_c geben die mittleren Entfernungen der Moleküle (s. Tabelle im Original) beim absol. Nullpunkt, berechnet aus Bestst. der Nullpunktsvolumina, bei der Einheit der Oberflächenspannung, berechnet aus dem Parachor, u. bei der krit. Temp. Wie zu erwarten, liegt das Verhältnis σ_0/σ_η zwischen 1,2—1,3, nur He u. H_2 haben 1,92 u. 1,71; das Verhältnis von σ_p/σ_η liegt für alle untersuchten Verb. u. Elemente bei 1,78, das Verhältnis σ_c/σ_η zeigt wiederum für He u. H_2 hohe Werte, für die übrigen Verb. ist die mittlere Entfernung

der Zentren benachbarter Moleküle annähernd das zweifache ihrer Diameter. (Journ. chem. Soc., London 1929. 1055—58. Mai. London, BIRKBECK Coll., Univ.) TAUBE.

M. v. Laue, *Über eine röntgenographische Methode, Größe und Form ultramikroskopischer kristalliner Teilchen zu bestimmen*. Vortrag über die theoret. Arbeiten des Vfs. (C. 1926. II. 2384; PATTERSON, C. 1928. I. 2692) u. ihre experimentelle Anwendung u. Prüfung durch BRILL (C. 1928. II. 2620) u. HENGSTENBERG u. MARK (C. 1929. I. 3088). (Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss., Berlin 1929. 227—28.) SKALIKS.

H. Möller und A. Reis, *Über die Beschaffenheit der Interferenzlinien bei Röntgenaufnahmen an vielkristallinem Material*. II. Mitt. (I. vgl. C. 1929. II. 128.) Die theoret. Unters. wird erweitert auf den Einfluß der wirksamen Brennfleckbreite u. der Intensitätsverteilung über die Brennfleckbreite. Es werden Verf. angegeben, u. aus den Aufnahmebedingungen u. Bedingungen der Präparatadjustierung die Beschaffenheit der Interferenzkurven zu ermitteln, u. um die zu einem bestimmten Zweck günstigste Präparatadjustierung zu finden. Vff. besprechen die prakt. Folgerungen besonders für folgende Fälle: 1. Übersichtsaufnahmen (Präparate unbekannter Beschaffenheit, qualitative Feststellung der vorhandenen Phasen), 2. Aufnahmen zur Beurteilung der Intensitäten, 3. Präzisionsmessung von Abbeugungswinkeln, 4. Messung der Linienverbreiterung. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 2. 317—39. März. Karlsruhe, Inst. f. physikal. Chemie d. Techn. Hochschule.) SKALIKS.

O. Hassel, *Ist das Gitter des tetragonalen Quecksilbercyanids ein Molekül- oder Radikalgitter?* Nach einer früheren Unters. des Vfs. (C. 1927. I. 14) gehört Hg(CN)₂ zur Raumgruppe V_d^{12} u. die Hg-Atome besetzen eine 8-zählige Punktlage der Eigensymmetrie C_2 . FRICKE u. HAVESTADT (C. 1928. II. 1970) ermittelten dieselbe Raumgruppe, plazierten jedoch Hg in 2 vierzählige Punktlagen der Eigensymmetrie S_4 . Sie beobachteten auf einem Drehdiagramm um [110] nur Schichtlinien gerader Ordnung. — Vf. stellte nachträglich diese Drehaufnahme ebenfalls her u. erhielt Schichtlinien ungerader Ordnung von kaum geringerer Intensität als die gerader Ordnung. Die benutzten Krystalle waren einwandfreie, klare tetragonale Prismen, die nicht falsch orientiert werden konnten. — Die [100]-Periode wurde vom Vf. zu 9,67 Å angegeben, FRICKE u. HAVESTADT fanden 9,74 Å. Vf. bestimmte die Periode genauer (auf 0,01 Å) durch Messung der Reflexe an (100) in einem BRAGG-Spektrographen. Es ergab sich [100] = 9,68 Å u., mit Benutzung des kristallograph. Achsenverhältnisses, [100] = 8,90 Å. — Die Punktlagen ohne Freiheitsgrad u. mit der Symmetrie S_4 können die große Intensität einer Reihe von Interferenzen unmöglich erklären, es bleibt nach wie vor die 8-zählige Lage d (nach WYCKOFF) als einzige mit der Raumgruppe V_d^{12} verträgliche Möglichkeit. Die Best. des Parameterwertes $u = 0,21$ ist nicht sehr genau, aber zurzeit ohne größeres Interesse. In den Lagen der Symmetrie S_4 wären die Hg-Atome symm. u. in gleichem Abstand von 4 CN-Gruppen umgeben, was nicht zu einem Molekülgitter stimmen würde; nach den Resultaten von Vf. entspricht die Symmetrie der Hg-Atome einem Molekülgitter. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 180. 370—73. 7/6. Oslo, Chem. Lab. d. Univ.) SKALIKS.

R. Fricke, *Zur Arbeit von O. Hassel: Ist das Gitter des tetragonalen Quecksilbercyanids ein Molekül- oder Radikalgitter?* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. hat die Drehaufnahme um [110] wiederholt. Die 1., 3. u. 5. Schichtlinie wurden beobachtet, doch mit sehr viel schwächeren Reflexen belegt, als die 2. u. 4. Schichtlinie, während HASSEL auf den verschiedenen Schichtlinien durchschnittlich gleiche Intensitäten fand. Die Erklärung des Widerspruches ist zunächst unklar, vielleicht in der von MARK u. SUSICH (C. 1929. I. 2520) beschriebenen Erscheinung zu suchen (relative Intensitätsverhältnisse abhängig von der Belichtungszeit). — Die nach HASSEL gegenüber der früheren Best. des Vfs. doppelt so große [110]-Periode beseitigt einen Widerspruch, u. gegen die von ersterem errechneten Atomlagen ist nunmehr nichts einzuwenden. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 180. 374—76. 7/6. Münster i. W., Chem. Inst. d. Univ.) SKALIKS.

G. Natta und L. Passerini, *Spinelle vom Typus $Me_2^{IV}Me^{IV}O_4$* . (Vgl. C. 1929. I. 370.) Nach den bisherigen Unters. über Spinelle war gemäß der Hypothese der Ionenradien zu erwarten, daß die Orthostannate von Mg u. Co strukturell zur Spinellgruppe gehörten. Vff. konnten diese Voraussetzung durch Röntgenunters. (Pulverdiagramme mit Fe-Strahlung) bestätigen. Die Darst. der Salze geschah durch Fällung von Lsgg. von SnCl₄ u. MgCl₂ bzw. CoCl₂ (Mol.-Verhältnis 1:2) mittels Alkalihydroxyd u. Erhitzen der Ndd. auf 900°. — Co₂SnO₄ hat einen Elementarkörper der Kantlänge $a = 8,605 \text{ Å} \pm 0,005$ u. einen Inhalt von 8 Moll. Die röntgenograph. gefundene D ist 6,307, die pyknometr. gemessene 6,108. — Mg₂SnO₄ ist isomorph mit dem Co-Salz

u. hat eine Gitterkonstante von $8,580 \text{ \AA} \pm 0,007$; D., röntgenograph. 4,864, pyknometr. 4,738. Die Werte des Strukturfaktors sind in Übereinstimmung mit einer Atomordnung nach dem Spinelltyp; der Sauerstoffparameter ist nahezu $u = \frac{1}{8}$. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 9. 557—63. 7/4. Mailand, Lab. f. allgem. Chemie d. Techn. Hochsch.)

SKALIKS.

R. Salvia, *Röntgenanalyse des kathodisch in Gegenwart von Helium niedergeschlagenen Platins*. Ein von DAMIANOVICH in He-Atmosphäre kathod. abgeschiedener Pt-Nd. wird direkt u. als Pulver der Röntgenanalyse unterworfen. Es liegen die charakterist. flächenzentrierten kub. Gitter des Pt vor mit einer Elementarwürfelkante von $3,99 \text{ \AA}$. Für zwischen den Pt-Atomen eingelagerte He-Atome ist nach der Berechnung kein Raum übrig. Die Krystalle sind sehr klein u. in dem Nd. nach allen Richtungen orientiert. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 27. 285—89. Mai. Madrid, Lab. Invest. Fis.)

R. K. MÜLLER.

A. S. Russell, *Subatomare Phänomene und Radioaktivität*. Fortschrittsbericht. (Annual Reports Progress Chemistry 25. 303—22.)

POETSCH.

L. Bogojavlensky, *Die Zerfallsgeschwindigkeit von Polonium an verschiedenen Orten der U.S.S.R.* Die Halbwertszeit eines radioakt. Elements ist ein Maßstab für die Zerfallsgeschwindigkeit. Nach der klass. Theorie des spontanen Atomzerfalls müßte die Zerfallsgeschwindigkeit an allen Orten der Erde gleich sein. Vf. untersuchte die Zerfallsgeschwindigkeit von Po an 18 verschiedenen Orten Rußlands, der nördlichste Ort war Murmansk ($68^{\circ} 59'$), der südlichste Erivan im Kaukasus ($40^{\circ} 11'$). Reine Po-Präparate wurden in Leningrad hergestellt u. gemessen, dann in sicherer Verpackung an die 18 verschiedenen Orte geschickt. Nach 5 Monaten wurden die Präparate nach Leningrad zurückgesandt u. dort ein zweites Mal gemessen. Die Halbwertszeit wurde bestimmt aus den Gleichungen: $J_t = J_0 e^{-\lambda t}$ u. $T = \log 0,5 \cdot J/\lambda$, dabei bedeutet J_0 die ursprüngliche Aktivität vor der Versendung, J_t die Aktivität nach der Rückkehr nach Leningrad, t die Zeit zwischen den beiden Messungen, λ die radioakt. Konstante u. e die Basis des natürlichen Logarithmus. Es zeigte sich, daß die Zerfallsgeschwindigkeit des Po an den verschiedenen Orten sehr verschieden ist, sie variierte von 125,6 Tagen (Tiflis) bis zu 181,6 Tagen (Krasnodar). Nachdem die Präparate wieder 5 Monate in Leningrad gelegen hatten, wurden sie noch einmal gemessen. Die für diesen Zeitraum berechnete Halbwertszeit war für alle 18 Präparate wieder gleich, sie lag zwischen 137,2 u. 139,5 Tagen, diese Differenz liegt innerhalb des Vers.-Fehlers. Die vorläufigen Vers. sollen in erweitertem Maßstabe fortgesetzt werden. Dieses Phänomen ist leicht zu erklären, wenn man mit PERRIN annimmt, daß der radioakt. Atomzerfall durch eine äußere Quelle strahlender Energie verursacht wird. Nimmt man an, daß diese Energiequelle im Mittelpunkt der Erde liegt, so müßte der Zerfall durch die Verteilung der radioakt. Substanzen im Erdinnern beeinflußt werden. Tatsächlich wurden die größten Abweichungen von der n. Halbwertszeit an solchen Orten gefunden, wo das geolog. Gefüge der Erdrinde zerstört ist, nämlich im Kaukasus u. den nördlich angrenzenden Gegenden. (Nature 123. 872. 8/6. Leningrad, Kammer für Gewicht u. Maß.) WRESCH.

L. Wertenstein, *Über den β -Rückstoß*. Die Translationsenergie eines Atoms, welches durch β -Rückstoß aus der radioakt. Substanz herausgeworfen wird, ist größenordnungsmäßig gleich der mittleren Translationsenergie eines Atoms bei 1000°. Es ist demnach zu erwarten, daß das Herausschleudern sowie das Anhaften eines radioakt. Atoms hauptsächlich von der Oberfläche des Strahlers sowie des Auffängers bedingt wird. Die Vers. des Vfs. beziehen sich auf den β -Rückstoß von RaC aus RaB. Die radioakt. Quelle wurde 1. durch direkte Aktivierung in RaEm, 2. durch α -Rückstoß des RaB aus RaA, u. 3. durch Dest. des Nd. auf eine Pt-Oberfläche im Vakuum hergestellt. Das Rückstoßprod. wurde auf verschiedenen Metallen aufgefangen. Vers. mit Erwärmung der radioakt. Quelle, sowie Kühlung des Auffängers wurden unternommen. Ein merklicher Einfluß der Herstellungsarten der Quellen auf die Ausbeute zeigte sich nicht, dagegen wurde durch vorherige therm. Behandlung der Quelle die Ausbeute herabgesetzt. Eine Änderung der Ausbeute durch Kühlung des Auffängers mit fl. Luft ließ sich nicht feststellen. Nur die durch Dest. hergestellten Quellen lieferten reines RaC, während sich in den anderen Fällen eine gewisse Menge von RaC auf dem Auffänger befand. Die vom Vf. ermittelte Ausbeute wird hauptsächlich von der Natur der Oberflächen des Strahlers u. Auffängers bestimmt. Es werden für die verschiedenen Metalle für Strahler u. Auffänger die für die Ausbeute charakterist. Faktoren angegeben; Bi wird als bester Auffänger gefunden (RaC ist Bi-Isotop), Al als günstigstes Metall

für die Quellen angegeben. Die maximale Ausbeute mit Bi als Auffänger u. Al als Trägersubstanz der Quelle wird zu 20% bestimmt. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 1045—47. 15/4. Paris.)

G. SCHMIDT.
H. Jedrzejowski, *Über die Gruppenbildung radioaktiver Atome.* In der Arbeit von RUSS u. MAKOWER (C. 1910. II. 1868) wird angenommen, daß beim radioakt. Rückstoß die Gruppenbildung radioakt. Atome von großer Bedeutung ist. Nach der Annahme von WERTENSTEIN (vgl. vorst. Ref.) erklärt sich die Verbesserung der Bedingungen beim β -Rückstoß, die man bei Herst. der radioakt. Quelle durch Dest. erhält, durch die Zerstörung der Atomgruppen. Vf. untersucht die Verteilung der radioakt. Substanz in einer durch Dest. hergestellten Quelle. Es wird die photograph. Methode von CHAMIÉ (C. 1928. I. 2906) übernommen. Dünne Glimmerblättchen werden aktiviert u. zwischen 2 photograph. Platten gebracht. Es wurden 4 Arten der Aktivierung vorgenommen: 1. die direkte Aktivierung in RaEm; 2. Aktivierung im Vakuum durch α -Rückstoß des RaB aus RaA; 3. Aktivierung im Vakuum durch β -Rückstoß des RaC aus RaB, u. 4. Aktivierung durch Dest. des Ra (B + C). Im Falle der direkten Aktivierung, sowie der α - u. β -Rückstoßaktivierung konnten auf den Photographien Atomgruppen nachgewiesen werden. Dagegen hatten die Bilder, die mit der durch Dest. erzeugten Quelle erhalten wurden, ein gänzlich verschiedenes Aussehen. Es zeigte sich dort ein gleichmäßiger Untergrund, der von zerstreuten Atomen herührt. Mit einer sehr starken Quelle konnten auf den für die durch Dest. hergestellte Quelle charakterist. Untergrund einige isolierte Gruppen nachgewiesen werden, die wahrscheinlich vom Rückstoß herrühren. Ein Einfluß der Temp. auf die Bldg., sowie Zerstörung von Atomgruppen in den bisher untersuchten Fällen (1. u. 2. Aktivierungsmethode) ließ sich nicht feststellen. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 1043—45. 15/4. Paris.)

G. SCHMIDT.
G. Aliverti, *Messungen der atmosphärischen Radioaktivität.* Auf dem Col d'Olen (2900 m hoch) hat Vf. im August 1928 Messungen der atmosphär. Radioaktivität vorgenommen. Er arbeitete nach der Methode der aktivierten Drähte, die sich für Verss. auf hohen Bergen am besten eignen, u. die es gestattet, die Ndd. der 3 verschiedenen Emanationen zu unterscheiden. Ein Cu-Draht von 15 m Länge u. 0,5 mm Durchmesser wurde ca. 3 m über dem Erdboden ausgespannt. Die Exposition dauerte 2 Stdn., dabei wurde der Draht auf einem negativen Potential (nicht unter 2500 V) gehalten, mit Hilfe einer elektrostat. W.-Tropfenmaschine. Nach 2 Stdn. wurde der exponierte Draht auf einen Metallrahmen gewickelt u. in die Ionisationskammer eines Blättchenelektroskops gebracht. Es zeigte sich eine recht erhebliche Aktivität, die zum größten Teil der Wrkg. der Ra-Em zugeschrieben werden mußte. Zum Vergleich hat Vf. auch Messungen in Turin (Seehöhe = 240 m) ausgeführt. Der Draht wurde dabei zwischen 2 Fenstern des 1. Stockwerks über den Hof des physikal. Instituts ausgespannt, u. es wurde nur an klaren Tagen bei ruhiger Luft gemessen, im Juli, Oktober u. November 1928. Die gemessene Aktivität betrug im allgemeinen $\frac{1}{4}$ der Aktivität auf dem Col d'Olen. Am 25. Oktober wurde ein Maximum, am 17. November ein Minimum der Aktivität festgestellt. (Atti R. Accad. Scienze Torino 64. 97—103. Turin Univ.)

WRESCHNER.
Gustav Ortner und Georg Stetter, *Die Verwendung von Elektronenröhrenverstärkern zur Zählung von Korpuskularstrahlen.* (Vgl. C. 1929. II. 526.) Den wesentlichen Inhalt der Arbeit bildet die Best. der notwendigen Bedingungen für den Bau der Verstärker, die bei der Zählung von H-Strahlen (Atomtrümmern) verwendet werden können. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien Abt. IIa. 137. 667—703. 1928. Wien, Inst. f. Ra-Forschung.)

WRESCHNER.
N. Dobronrawow, P. Lukirsky und V. Pawlow, *Höhenstrahlung und radioaktiver Zerfall.* Aus der Best. der wahrscheinlichen Wellenlängen der Höhenstrahlung in Verb. mit der PERRINschen Hypothese, nach der diese Strahlung als mögliche Ursache der radioakt. Zerfallerscheinungen aufzufassen ist, stellen die Vff. die Vermutung auf, daß die Höhenstrahlung als wirkliche Ursache der radioakt. Prozesse angenommen werden kann. Ähnlich dem Vers. von MAXWELL (C. 1929. I. 840) wurde das eine von 2 RaEm-Präparaten für mehrere Tage auf den Grund des Golfs von Finland in einer Tiefe von ca. 6 m heruntengelassen, das andere im Laboratorium aufbewahrt. Beim späteren Vergleich der Aktivitäten der beiden Präparate zeigte sich, daß innerhalb der möglichen Fehlergrenze ($< 1\%$) die Geschwindigkeit des Zerfalls des Präparates, was unter W. gehalten wurde, sich nicht bestimmbar verändert hatte. Während für Po u. RaEm der experimentelle Beweis erbracht worden ist, daß die Höhenstrahlung

keinen Einfluß auf die Zerfallsgeschwindigkeit ausübt, wird von den Vf. auf die Möglichkeit hingewiesen, daß die Höhenstrahlung einen Anlaß zum Zerfallsprozeß in der radioakt. Familie geben kann, u. den Zerfall des ersten Elements in der radioakt. Familie, so z. B. U, bewirken kann. (Nature 123. 760. 18/5. Leningrad.) G. SCHMIDT.

H. Hellmann, *Analyse von Absorptionskurven für allseitige Inzidenz inhomogener Strahlung bei ebenen Grenzflächen*. Vf. entwickelt ein Rechenverf. zur Auswertung von Absorptionskurven, die mit Höhenstrahlung, also bei allseitiger Inzidenz erhalten werden. Die Rechnung schließt sich an das bekannte Verf. bei einseitiger Inzidenz an. (Physikal. Ztschr. 30. 357—60. 1/6. Stuttgart, Physikal. Inst. d. T. H.) EITZ.

M. Desmet und van Haeperen, *Die Zählung von α -Teilchen nach der Methode von Th. Wulf*. Vf. vergleichen Zählungen nach der *Scintillationsmethode* mit den Ergebnissen des WULF'schen *Spitzenzählers* (vgl. C. 1925. II. 1334). Sie kommen zu dem Schluß, daß die WULF'sche Methode in ihrer augenblicklichen Form für quantitative Messungen nicht geeignet ist. (Ann. Soc. scient. Bruxelles. Serie B. 48. 100—13. 1928. Löwen, Univ.) WRESCHNER.

Paul Kirkpatrick und Iwao Miyake, *Polarisation der L-Strahlung des Wolframs*. Es wird gefunden, daß die Linien L_{α_1} , L_{β_1} u. L_{γ_1} der charakterist. Röntgenstrahlung des W nicht polarisiert sind; dieses Ergebnis stimmt mit dem Befund anderer Forscher an anderen charakterist. Röntgenstrahlungen überein. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 15. 418—21. Mai. Hawaii, Univ., Dep. of Phys.) RABINOWITSCH.

H. Seemann, *Versuch zum Nachweis der Polarisation der Röntgenstrahlen einer Lilienfeld-Röntgenröhre*. Vf. konnte mit dem DEBYE-SCHERRER-Verf. eine Polarisation der ungefilterten Bremsstrahlung einer LILIENFELD-Röhre bei 100 kV nicht nachweisen, obwohl diese Röhre vom Brennfleck ein fast vollkommen linear polarisiertes blaues Licht mit kontinuierlichem Spektrum aussendet. Der Anteil der Minimumwellenlänge, die erfahrungsgemäß allein stark polarisiert sein kann, ist allerdings sehr klein. (Ztschr. Physik 55. 371—73. 13/6. Freiburg i. Br.) LORENZ.

A. Sommerfeld, *Über die Entstehung von kontinuierlichen Röntgenspektren*. Die Intensität der kontinuierlichen „Bremsstrahlung“ als Funktion des Ausstrahlungswinkels wird wellenmechan. neu berechnet, u. die Ergebnisse mit den experimentellen Ergebnissen, hauptsächlich denen von KULENKAMPF (C. 1929. I. 350) verglichen; letztere sind an dünnen Folien gewonnen u. daher frei von Komplikationen, die durch endliche Schichtdicke entstehen. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 15. 393—400. Mai. Pasadena, California Inst. of Technology.) RABINOWITSCH.

Jean Thibaud, *Mögliche Existenz wichtiger Ausnahmen vom Auswahlprinzip der ganzen Quantenzahlen. N-Spektrum des Thoriums*. Der Ursprung des Dubletts, das Vf. in der N-Serie von Ta, W, Pt u. Au fand (C. 1928. I. 1746), liegt in Übergängen $N_{IV}-N_V$ für die erste, in N_V-N_{VI-VII} für die zweite Linie. Die Intensität dieser verbotenen Linien ist groß, verglichen mit der Intensität der verbotenen Linien der Neben- u. inneren Quantenzahl. Bei Ag, Pd, Bi u. Th konnte Vf. das Dublett nicht auffinden. Bedingung für das Auftreten dieser verbotenen Linien scheint zu sein, daß das Auswahlprinzip für k u. j erfüllt ist, u. daß das Verhältnis der Energie der Untergruppen, zwischen denen der Übergang vor sich geht, genügend groß, etwa gleich 5, ist, wie es für Ta, W, Pt u. Au der Fall ist, während beim Bi u. Th das Verhältnis kleiner ist. Bei Ag u. Pd ist das Dublett nicht zu erwarten, da der Ausbau des Niveaus N_{VI-VII} dort erst beginnt. Die Niveaus N_{IV-V} u. N_{VI-VII} sind übrigens die einzigen, bei denen obige Bedingungen erfüllt sind. Eine theoret. Deutung läßt sich nicht geben. — Im Spektrum des Th findet Vf. die bekannten Linien der M- u. N-Serie, außerdem noch zwei schwache Linien bei 44,9 u. 50,3 Å, dagegen nicht die von DAUVILLIER angegebenen Linien der O-Serie. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 1394—96. 27/5.) LORENZ.

Jenny E. Rosenthal und F. A. Jenkins, *Perturbationen in Bandenspektren. I*. Die Vf. bestimmen genau die Abweichungen der Bandenlinien in den Banden $b^2S(11) \rightarrow a^2S(11)$ u. $b^2S(12) \rightarrow a^2S(12)$ des CN von der „normalen“ Lage. Die Kurve, die diese Abweichungen als Funktion von j darstellt, hat die Form der Dispersionskurve an den Stellen anomaler Dispersion; die „Resonanzstellen“ sind $j = 13\frac{1}{2}$, $25\frac{1}{2}$ u. $28\frac{1}{2}$. Nach der Theorie von KRONIG (C. 1928. II. 1859) sollen die Perturbationen an folgende Bedingungen geknüpft sein: a) Zwei Elektronenterme sollen, bei gleichem j , fast gleiche Energie haben; b) die Elektronenazimutalquantenzahlen σ_k der beiden Zustände sollen um nicht mehr als 1 verschieden sein; c) beide

Zustände sollen gleiche Multiplizität haben, u. d) sie sollen beide „gerade“ oder „ungerade“ sein. Im Falle des Grundzustandes a^2S des CN zeigt sich tatsächlich: a) der „gestörte“ 11. Schwingungszustand liegt nahe dem 4. Schwingungszustand des angeregten 2P -Zustandes. In der roten Bande $^2P(4) \rightarrow ^2S(2)$, die von diesem letzten Zustand ausgeht, zeigen sich starke Perturbationen bei denselben j -Werten; b) die Forderung $\Delta\sigma_x \leq 1$ ist für 2S u. 2P erfüllt; c) die Forderung gleicher Multiplizität ist ebenfalls erfüllt; d) man findet in der $^2P(4) \rightarrow ^2S(2)$ -Bande Perturbationen nur in einem von den beiden Q - u. P -Zweigen. Dies ist nach KRONIG verständlich, da dem einen Zweig gerade, dem anderen ungerade Terme entsprechen. Zum Schluß wird erwähnt, daß in NO (2S) keine Perturbationen aufgefunden werden konnten, obwohl auch hier die nötigen Bedingungen scheinbar erfüllt sind. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 15. 381—87. Mai. New York, Univ., Dep. of Phys.)

RABINOWITSCH.

H. Rausch von Traubenberg und **R. Gebauer**, *Bemerkung zu unserer Arbeit „Über den Starkeffekt II. Ordnung bei der Balmerreihe des Wasserstoffs“*. (Vgl. C. 1929. I. 2856.) Eine verbesserte Berechnungsweise für die höheren Komponenten von Hg ergibt auch für diese eine gute Übereinstimmung der Messungen der Rotverschiebung mit der SCHRÖDINGERSCHEN Theorie. (Naturwiss. 17. 442—43. 14/6. Prag, Physikal. Inst. d. Dtsch. Univ.)

LESZYNSKI.

G. H. Dieke, **S. Imanishi** und **T. Takamine**, *Neue Gesetzmäßigkeiten im Bandenspektrum des Heliums*. II. Vff. teilen im Anschluß an ihre erste Veröffentlichung (C. 1928. II. 1184) eine Reihe neu aufgefundener Banden des He₂-Moleküls mit. Sie sind zum größten Teil höhere Serianglieder oder Schwingungsbanden der früher gefundenen Banden. Es werden die, ebenfalls das He-Molekülspektrum behandelnden Arbeiten von CURTIS (C. 1928. I. 2052) u. WEIZEL (C. 1929. I. 2856) im einzelnen diskutiert. Das reiche Tatsachenmaterial ist im Original einzusehen. (Ztschr. Physik 54. 826—43. 16/5. Tokio.)

FRANKENBURGER.

Paul S. Epstein und **Morris Muskat**, *Über das kontinuierliche Spektrum des Wasserstoffatoms*. Es wird die Intensität des kontinuierlichen H-Spektrums theoret. berechnet; als Beispiel werden Formeln für die Intensität der Absorption hinter den Grenzen der LYMAN-Serie u. der BALMER-Serie explizite angegeben. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 15. 405—11. Mai. California Inst. of Technol., NORMAN BRIDGE Lab. of Phys.)

RABINOWITSCH.

R. J. Lang, *Über die Spektren ZnII, CdII, InIII und SnIV*. Zn: Es werden 6 neue Kombinationen zwischen schon früher bekannten Zn⁺-Termen identifiziert. Cd: Es wird der 7 S-Term des Cd⁺ identifiziert. In: Ein neues Multiplett des In⁺⁺ wird angegeben. Sn: Vier neue Multipletts des Sn⁺⁺⁺ werden identifiziert, die Kombinationen zwischen bekannten Termen entsprechen. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 15. 414—18. Mai. Univ. of Alberta, Dep. of Phys.)

RABINOWITSCH.

R. C. Gibbs und **C. V. Shapiro**, *Die Absorptionsspektren einiger Phthaleine der Trioxyphenole*. (Vgl. C. 1928. II. 522.) Vff. untersuchten das Benzein, Phthalein u. Sulphonphthalein des Pyrogallols, das Phthalein u. Sulphonphthalein des Oxyhydrochinons u. das Sulphonphthalein des Phloroglucins. Der Effekt der Einführung von Oxygruppen auf die chem. Eig. u. die Natur der Absorption ergab sich als Funktion sowohl der Zahl, als der Stellung dieser Gruppen. So sind die sauren Eig. des Sulfonsäureradikals in den Sulphonphthaleinen weitgehend beeinflusst von der Natur der Substitution in den beiden phenol. Resten. Die Neigung zur Bldg. eines inneren Salzes kann als quantitatives Maß der Dissoziationskonst. der Säuregruppe genommen werden, u. ein zuverlässiges Anzeichen der Existenz u. Stabilität eines solchen Salzes ist durch die Ähnlichkeit der Absorptionsspektren der neutralen u. sauren Lsgg. gegeben. So erscheint Hydrochinonsulphonphthalein als stärkere Säure wie Phenol- oder o-Kresolsulphonphthalein, denn es zeigt denselben Typus von Absorption in wss., alkoh. u. schwefelsauren Lsgg., während die beiden letzteren Verb. die innere Salzstruktur in alkoh. Lsg., aber die chinoide Hydratkonfiguration in wss. Lsg. zeigen. Wenn zugestanden wird, daß die Einführung von Hydroxylgruppen zur Erhöhung der sauren Eig. dient, so ist anzunehmen, daß das Carboxylradikal, gewöhnlich eine schwach dissoziierende Gruppe, in einem genügend hydroxylierten Phthalein seine Dissoziationskonst. so erhöhen wird, um ein mögliches inneres Salzen geben. Dies konnte beim Hydroxyhydrochinonphthalein gezeigt werden, dessen Lsgg. in A. u. konz. H₂SO₄ genau entsprechende Absorptionsspektren geben, welche denjenigen ähneln, die mit der entsprechenden Lsg. des Oxyhydrochinonsulphonphthaleins erhalten werden. Die Wrkg.

der Stellung der Oxygruppen auf die Eigg. zeigt sich klar beim Pyrogallolphthalein oder Gallein, welches mit Oxyhydrochinonphthalein isomer ist, aber dessen Absorptionsspektrum in absol. A. typ. Lactonstruktur zeigt, was darauf hindeutet, daß seine Carboxylgruppe die gewöhnliche schwache Säurefunktion besitzt, wie in den anderen lactoiden Phthaleinen. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 1755—66. Juni. Ithaca [N. Y.], Univ.)

KINDSCHER.

R. C. Gibbs und C. V. Shapiro, *Die Absorptionsspektren einiger halogenierter Fluoresceine*. (Vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchten Di- u. Tetrabromfluorescein (Eosin), in welchen die Bromatome in den Phenolresten sitzen, u. Tetrachlorfluorescein, in dem die Cl-Atome H im Phthalsäurerest ersetzen. Es ergab sich eine vollkommene Ähnlichkeit zwischen den Absorptionsspektren von Fluorescein u. seinen Halogenderiv., was zeigt, daß irgendeine Änderung in den Säureigg. relativ gering u. zu vernachlässigen ist, im Vergleich mit der Wrkg., die bei Einführung von Hydroxylgruppen auftritt. Welches also auch der Einfluß auf die Acidität sein mag, er genügt nicht, um deutliche Änderungen in den Absorptionsspektren hervorzubringen. Das Resultat einer Halogensubstitution ist vornehmlich eine Verschiebung der Absorptionsbanden nach den längeren Wellenlängen hin, mit der deutlichsten Veränderung beim Eosin u. der geringsten gewöhnlich beim Tetrachlorfluorescein. Dibromfluorescein, welches ungefähr dasselbe Mol.-Gew. wie Tetrachlorfluorescein hat, zeigt Verschiebungen in den Absorptionsbanden, die zwischen Eosin u. Tetrachlorfluorescein liegen. Es scheint somit, daß Substitution in den Phenolresten wirksamer als im Phthalsäureanteil des Mol. in bezug auf die Änderung der Absorption des Fluoresceins ist. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 1769—73. Juni. Ithaca [N. Y.], Univ.)

KINDSCHER.

Bruno Rossi, *Der Ramaneffekt*. Ein Jahr ist vergangen seit der Entdeckung des RAMAN-Effekts. Vf. gibt einen zusammenfassenden Überblick über die Ergebnisse auf diesem Gebiet u. über die Art, wie sich dieselben in das allgemeine Schema der Atomphysik einordnen. (Nuovo Cimento 6. LXI—LXIX. März. Florenz, Arctetri.)

WRESCHNER.

Wolfgang Leithe, *Über Rotation, Refraktion und Volumen organischer Basen in Lösung*. III. Mitt. der Serie: *Über die natürliche Drehung des polarisierten Lichtes durch optisch-aktive Basen*. (II. vgl. C. 1929. I. 2953.) Es wird nunmehr der Einfluß des Lösungsm. auf Refraktion, Rotation u. molekulares Lsgs.-Vol. V_m studiert unter Vergleich der für diese Größen erhaltenen Werte. Von den zur Unters. herangezogenen organ. Basen wurde das α -Pipicolin (I), Kp. 117—117,5°, durch Red. von α -Picolin mittels Na u. A. u. Reinigung über das Chlorhydrat (die für D. u. n_D von I ermittelten Werte weichen von denen BRÜHLS (Ztschr. physikal. Chem. 16 [1895]. 193) erheblich ab, das *d*-Pipicolin-Chlorhydrat (II), F. aus Aceton 191°, aus dem Bitartrat gewonnen. Das α -Phenyläthylamin (III), Kp. 185°, ergab sich durch Red. von Acetophenonoxim mit Na u. A. u. Reinigung über das Oxalat, Chlorhydrat, F. aus Ä.-A. 160°, das Tetrahydrochinaldin (IV), Kp. 247—248°, aus Chinaldin mit Na u. A. u. Reinigung über das Chlorhydrat, F. aus A. 199°, u. das α -Methylindolin (V), Kp. 224°, durch Red. von α -Methylindol mit Sn u. HCl u. Reinigung über das Pikrat; Chlorhydrat, $C_9H_{12}NCl$, F. aus Ä.-A. 142 bis 143°. Zu Vergleichszwecken wurden noch Cyclohexan (VI) u. Äthylbenzol (VII) herangezogen (reinste KAHLBAUM-Präparate). Die Werte der Drehung wurden ermittelt nach der in der II. Mitt. beschriebenen Methode, die der Mol.-Refraktion mit dem ZEISSsehen Totalrefraktometer nach PULFRICH, die der D. mit dem OSTWALDsehen Pyknometer. Da die Werte von D. u. Mol.-Refraktion bei I (nach LADENBURG) u. IV (nach POPE u. PEACHEY) für die aktiven u. inaktiven Basen gleich sind, was sich auch für das Chlorhydrat von III als gültig erwies, wurden sämtliche Größen stets bei den ungespaltenen Basen ermittelt. Zu berücksichtigen war, daß der Einfluß des Lösungsm. auf die Refraktion als vorwiegend additive Größe weniger von Bedeutung sein konnte, als auf die Mol.-Rotation, eine hauptsächlich konstitutive Größe. Von bestimmendem Einfluß unter den konstitutiven Faktoren (Doppelbindung, insbesondere Konjugation, Phenylgruppe etc.) auf die Drehung ist die Entfernung dieser Gruppen vom Asymmetriezentrum, u. zwar macht sich der Einfluß des Solvens vorwiegend für in der Nähe des asymmetr. C sich abspielende Effekte geltend. Erschwerend für den Vergleich kommt weiter hinzu, daß bei der Drehung als einseitiger Eig. des binären Fl.-Gemisches nur die Veränderungen an den opt.-akt. Moll. sich im Drehwert auswirken, während alle die Brechung des Gemisches beeinflussenden Wechselwrkgg. zwischen Base u. Solvens willkürlich auf eine Komponente bezogen werden. Es werden daher die Vorgänge im binären Fl.-Gemisch an solchen Meßreihen verfolgt, bei denen

das Vorwalten eines Vorgangs zu erwarten war. Die Messungen mit I ergaben eine Erhöhung der Brechungswerte in CCl_4 , Ä., Heptan u. Aceton, eine schwache Verminderung in Bzl., Pyridin etc. u. eine erhebliche Verminderung in Alkoholen u. W. Hierbei scheint es sich vornehmlich um eine deformierende Wrkg. des Solvens auf die NH-Gruppe u. eine abschwächende Wrkg. der gesätt. KW-stoffkette von I auf die Dipole des Solvens zu handeln. Der Anteil des 2. Effektes wurde in einer Vers.-Reihe mit VI in den gleichen Solventien festgestellt, wobei sich durchweg eine Erhöhung der Refraktion von VI ergab. Die Abweichungen in der Drehung scheinen vorwiegend durch Deformation des NH-Restes bedingt zu sein. Mit Ausnahme des CCl_4 ergab sich in großen Zügen Parallelität zwischen den Beobachtungen bei der Drehung u. Brechung. Bei III riefen außer Bzl., Pyridin u. W. alle Solventien eine meist erhebliche Steigerung der Brechung hervor. Der Anteil von C_6H_5 wurde in einer Vers.-Reihe mit VII bestimmt, wobei sich ergab, daß in den meisten Solventien die Abweichungen der Refraktion für III u. VII die gleichen waren. Nur dem Heptan u. den halogenierten KW-stoffen kommt eine spezif. Wrkg. auf die NH_2 -Gruppe von III zu, während die Alkohole im Gegensatz zur Beobachtung bei I diese Gruppe refraktometr. nicht tangieren. Die Abweichung der Drehung von III in den verschiedenen Solventien scheint hauptsächlich auf die Funktion von C_6H_5 zurückzuführen zu sein. Messungen der Refraktion von IV u. V ergaben eine erheblich gesteigerte Wirksamkeit des Bzl.-Kerns. Die nach PULFRICH (Ztschr. physikal. Chem. 4 [1889]. 568) zu erwartende Proportionalität zwischen Drehung u. V_m war häufig nicht zu beobachten. Zur Feststellung der Wrkg. der unpolaren KW-stoffkette auf die Moll. des Solvens wurde auch bzgl. des V_m die Vers.-Reihe mit VI bei I u. VII bei III durchgeführt. Hierbei ergab sich eine bessere Übereinstimmung zwischen den Abweichungen von V_m u. der spezif. Drehung in gel. Zustände (den Drehungsvermindernungen entsprechen Vol.-Kontraktionen) als zwischen Refraktion u. Drehung. Vor entsprechender Prüfung der Chlorhydrate wurde die Drehung von II bei verschiedenen Konz. ermittelt. An Regelmäßigkeiten bei den Chlorhydraten ließen sich feststellen: Abnehmende Drehung, jedoch zunehmende Refraktion mit abnehmender Konz. In der Reihe CH_3OH -A.-W. zeigen die untersuchten Salze bei einander entsprechenden Konz. in A. den höchsten Drehwert. Mol.-Refr. u. V_m nehmen in entgegengesetztem Sinne ab u. zu. Schließlich werden die Vers.-Fehlergrenzen bei Best. der Werte von D. u. n_D festgestellt (Tabellen). (Monatsh. Chem. 52. 151—62. Juni. Wien, Univ.)

HERZOG.

F. Rasetti, *Über ein Fluoreszenzspektrum des Sauerstoffs*. Bei einer Exposition von 50—80 Stdn. erscheint im Spektrum des Hg-Lichts, das im O_2 gestreut wurde, außer den RAMAN-Linien des O_2 , noch eine Reihe von Liniendoublets, die von der ultravioletten Grenze des Spektrums bis ins Sichtbare läuft. Vf. deutet dieses Spektrum als ein durch die Hg-Linie 1849 Å angeregtes Resonanzspektrum des O_2 , welches infolge der äußersten Schwächung der anregenden Linie beim Durchgang durch Quarz bis jetzt noch nicht bemerkt wurde. Die Deutung wird durch die Auffindung der Beziehung des Resonanzspektrums zum bekannten O_2 -Bandenspektrum gestützt. Die Linie 1849 steht in Resonanz mit den Übergängen $R_{8,0}(11)$ u. $P_{8,0}(9)$ im Bandenspektrum des O_2 [$R_{8,0}(11)$ bedeutet die 11. Linie des R-Zweiges der Bande, die vom 8. Schwingungszustand im angeregten Zustand zum nichtschwingenden u. unangeregten Zustand führt; $P_{8,0}(9)$ die 9. Linie des P-Zweiges derselben Bande]. In Emission wären also alle Linien zu erwarten, die von den obigen Termen mit 8 Schwingungsquanten u. 8 oder 12 Rotationsquanten ausgehen. Alle beobachteten Linien können als Übergänge aus dem zweiten dieser beiden Zustände gedeutet werden. Auffallend ist, daß die O_2 -Fluoreszenz bei Drucken von etwa 1 at auftritt, während Vers. bei 8 mm negativ ausfielen; bei 1 at ist aber die mittlere Stoßzeit so klein, daß eigentlich eine Verwandlung der Lini fluoreszenz in Banden fluoreszenz zu erwarten wäre. Vf. meint daher, daß es sich in diesem Fall vielleicht um keine gewöhnliche Fluoreszenz, sondern um eine Zwischenerscheinung zwischen Fluoreszenz u. RAMAN-Effekt — einen „selektiven RAMAN-Effekt“ — handelt. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 15. 411—14. Mai. California Inst. of Technol., NORMAN BRIDGE Lab. of Phys.)

RABINOWITSCH.

F. Vitte, *Untersuchungen über das Fluoreszenzvermögen von Lösungen. Einfluß der Konzentration. Wirkung der Antioxygene*. Die Unters. wurden mit einem neuen Fluorometer von FRANCIS PERRIN ausgeführt, das ist eine Art Photometer, mit dem die Fluoreszenz zweier Lsgg. verglichen werden kann. Der Einfluß der Konz. auf das Fluoreszenzvermögen wurde bei *Fluorescein* u. *Erythrosin* in verschiedenen Lösungsm.

untersucht; die Ergebnisse sind in einem Kurvenbilde zusammengestellt. Viele farblose Substanzen können das Fluoreszenzvermögen fluoreszierender Stoffe herabsetzen oder unterdrücken, die Wrkg. dieser sogenannten „*Antioxygene*“ wurde an *KJ* u. *Resorcin* studiert. Auch der Einfluß der Viskosität des Lösungsm. wurde untersucht. (Journ. Chim. physique 26. 276—87. 25/5.)

WRESCHNER.

Rudolf Wegscheider, *Über Licht- und Dunkelreaktionen mit Gegen- und Folgewirkung*. Die Geschwindigkeitsgleichungen der HBr-Bldg. aus H_2 u. Br_2 , sowie die photochem. Geschwindigkeitsgleichungen, in denen die Quadratwurzel der Lichtintensität J auftritt, lassen sich nicht durch die Annahme ableiten, daß die Konz. in kleiner Menge vorhandener Zwischenprodd. als konstant betrachtet werden kann. Die Abhängigkeit der Bldg.-Geschwindigkeit des Endprod. von \sqrt{J} kann erklärt werden, wenn trotz Fehlens eines vorgelagerten Gleichgewichts die Rkk. sich so verhalten, als ob ein Gleichgewicht vorgelagert wäre, d. h. wenn das in der Gleichgewichtsbedingung auftretende Konz.-Verhältnis annähernd konstant ist, obgleich die Geschwindigkeit der Folgerk. nicht sehr klein ist gegenüber den Geschwindigkeiten der einleitenden Rk. u. ihrer Gegenrk.; für diese Erklärung des Quadratwurzelgesetzes ist c in instabiles Zwischenprod. ausreichend. Diese Voraussetzung wird bei geeigneten Werten der Geschwindigkeitskonstanten sowohl bei Dunkel-, als auch bei Lichtrkk., u. zwar nicht nur bei monomolekularer, sondern auch bei bimolekularer Gegenrk. innerhalb eines weiten Umsatzbereiches erfüllt. Aus der klass. Kinetik lassen sich ohne weitere Hilfsannahmen folgende Erscheinungen ableiten: Abnahme der Potenz, mit der J in der Geschwindigkeitsgleichung des Endprod. auftritt, mit steigendem J ; Veränderlichkeit der auf 1 Mol. des Endprod. entfallenden Quantenzahl in endlichen Zeiten mit J . Eine zeitliche Abhängigkeit dieser Quantenzahl ist ebenfalls vorauszusehen. (Monatsh. Chem. 51. 285—324. April. Wien, Univ.)

KRÜGER.

Mario Conti, *Die Wirkung kurzweiliger Strahlen auf einige spezielle chemische Reaktionen*. Bei elektr. Präzisionsmessungen bemerkte V. Änderungen des elektr. Verh. von Normalelementen (CLARK) unter der Einw. kurzweiliger Strahlen. Er untersucht nun dieses Phänomen systemat. in bezug auf die Beziehung zwischen elektr. u. chem. Veränderungen. Diese chem. Veränderungen werden durch ultraviolettes Licht u. durch Röntgenstrahlen verursacht. (Nuovo Cimento 6. 99—105. März. Rom, Physikal. Kabinett.)

WRESCHNER.

Antonio Carrelli, *Die longitudinale Verteilung der Photoelektronen*. Ausgehend von den Arbeiten von WENTZEL (C. 1927. I. 2040), durch welche die EINSTEINSche Gleichung theoret. bestätigt wird, knüpft V. an die SOMMERFELDSche Theorie zur Berechnung der Dissymetrie der Photoemission an u. gibt für den Fall, daß die SOMMERFELDSche Näherungsrechnung nicht ausreicht, eine verwickelte Formel an, deren Brauchbarkeit an einigen Zahlenbeispielen erläutert wird. (Nature 123. 836. 1/6. Neapel, Physikal. Inst. d. Univ.)

K. WOLF.

Horst Teichmann, *Über die Höchstgeschwindigkeit lichtelektrischer Elektronen im selektiven Empfindlichkeitsbereich*. V. bildet die Gegenspannungsmethode von LENARD (Ann. Physik 8 [1902]. 149) techn. so aus, daß die Fehlerquellen möglichst vermieden werden. Dies wird dadurch erreicht, daß die Belichtungs elektrode kleiner gewählt wird, das Netz die Form einer Kugel erhält u. die Kontaktpotentialdifferenz gemessen wird. Die Versuchsanordnung ist eingehend beschrieben. — Die Messung der Höchstgeschwindigkeit der lichtelektr. Elektronen wurde für die blauen u. ultravioletten Linien ausgeführt. Die Höchstgeschwindigkeit der Elektronen nimmt der EINSTEINSchen Gleichung $[e \cdot V = h(\nu - \nu_0)]$, wo e = Elementarladung, h = Wirkungsquantum, V = Geschwindigkeit u. ν u. ν_0 die Frequenz des auslösenden Lichtstrahls bzw. der langwelligen Grenze $1060 \mu\mu$] entsprechende Werte an (von $0,73 \cdot 10^8$ cm/sec⁻¹ für $436 \mu\mu$ bis $1,05 \cdot 10^8$ cm/sec⁻¹ für $280 \mu\mu$ steigend). Sämtliche Messungen am gashaltigen Kalium zeigen bei einem Vergleich der Absolutwerte der emittierten Elektronenmengen ein selektives Empfindlichkeitsgebiet mit einem Maximum bei $\lambda = 436 \mu\mu$. (Ann. Physik [5] 1. 1069—95. 7/5. Dresden, Sächs. techn. Hochschule. Phys. Inst.)

LOR.

F. Krüger und A. Ball, *Über den äußeren lichtelektrischen Effekt der Silberhalogenide und des Silbersulfids*. Der äußere lichtelektr. Effekt von *AgJ*, *AgBr*, *AgCl* u. *Ag₂S* wird nach einer äußerst empfindlichen elektrometr., ferner mit verschiedenen Verstärkeranordnungen gemessen. Die Grenzwellenlänge, bis zu der der Effekt noch gemessen werden kann, ergab sich für *AgJ* zu $407 \mu\mu$, für *AgBr* zu $332 \mu\mu$, u. für *AgCl* zu $312 \mu\mu$. Da die Kurven aber asymptot. in die Abszissenachse einmünden, läßt sich

eine scharfe Grenze nicht angeben. Jedenfalls liegt das Maximum des inneren photoelektr. Effekts, das mit dem der photochem. Wrkg. zusammenfällt, bei größeren Wellenlängen (AgCl: 384 μ ; AgBr: 430 μ ; AgJ: 420—432 μ). Danach muß bei dem äußeren photoelektr. Effekt das austretende Elektron in der Oberfläche eine Arbeit leisten gegen eine hemmende Oberflächenschicht, oder eine in ihr vorhandene Potentialdifferenz. Das gilt vor allem auch für Ag₂S, bei dem die Absorptionskante im ultraroten Gebiet bei etwa 1,3 μ u. das Maximum des inneren photoelektr. Effekts bei 1,3 bis 1,4 μ liegt, während ein äußerer photoelektr. Effekt sich nur bis 407 μ nachweisen ließ. (Ztschr. Physik 55. 28—43. 27/5. Greifswald, Physikal. Inst. d. Univ.) LE.

Handbuch der Physik. Hrsg. von Hans Geiger u. Karl Scheel. Bd. 4. Berlin: J. Springer 1929. 8^o. 4. Allgemeine Grundlagen der Physik. Bearb. von Guido Beck, Walter E. Bernheimer, Reinhold Fürth u. a. Redig. von Hans Thirring. (XI, 667 S.) M. 60.—; Lw. M. 62.80.

[russ.] B. Menshutkin, Das Molekül und das Atom in der Chemie. Moskau: Staatl. landwirtschaftl. Verlag „Das neue Dorf“ 1929. (144 S.) Rbl. 1.25.

Carl Stormer, De l'espace à l'atome. Nouvelle collection scientifique. Paris: F. Alcan 1929. (160 S.) Br. 15 fr.

Theodor Wulf, Lehrbuch der Physik. 2. verb. u. verm. Aufl. Freiburg: Herder 1929. (XIV, 547 S.) 4^o. M. 20.—; Lw. M. 22.—.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

Alex. Véronnet, *Elektronentheorie des Äthers und des Lichts*. Vf. berichtet: Unter der Annahme, daß der Ä. aus negativen elektr. Teilchen — Ätheronen — besteht, läßt sich die Lichtgeschwindigkeit berechnen, die elektromagnet. Wellen, die Quantentheorie, der Atombau u. die Spektralgesetze erklären. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 1380—81. 27/5.) LORENZ.

E. Perucca, *Über die Elektrisierung durch Reibung und den Voltaeffekt*. Unter diesem Titel erschien (Nuovo Cimento 6. X) der Auszug einer Veröffentlichung von S. TAMPANARO. Vf. ist der Meinung, daß die dort geschilderten Ergebnisse die qualitative Gleichheit des triboelektr. Effekts u. des Voltaeffekts zwischen Metallen nicht beweisen. (Nuovo Cimento 6. LXXII. März.) WRESCHNER.

Walter Hüchel, *Molekülbau und Dipolmoment*. (Vgl. C. 1928. II. 2097.) Vf. deutet die an C_α-Verbb. gefundenen Dipolmomente durch Ungleichwertigkeit der 4 Substituenten; diese kommt durch Verdrehung um die Verbindungslinie zweier benachbarter Atomkerne zustande. Über die Zeit während welcher das Mol. sich im deformierten Zustande befindet, wird nichts vorausgesetzt u. die Folgerungen für den Verlauf der Dispersionskurve nicht erörtert. Vf. sieht Widersprüche in der aus der Depolarisation des Streulichtes gefolgerten Anisotropie des CCl₄ u. dem Fehlen eines Dipolmomentes bei demselben Mol., ferner zwischen der Anwendung strenger Symmetriebetrachtungen auf die Gleichgewichtslagen der Atome u. der Tatsache, daß sich die Atome im allgemeinen nicht in den Gleichgewichtslagen befinden. Die Annahme, daß bei chem. Substitution die Konfiguration der Moll. sich ändert, bedeutet nach Ansicht des Vfs. „eine Wertloserklärung nicht nur des Tetraeder-, sondern eines jeglichen Atommodells für den Aufbau von Molekülmodellen.“ Vf. meint, daß das rein geometr. von der Gesamtsymmetrie des Moleküls ausgehende Grundprinzip für den amorphen Zustand nicht in seiner Berechtigung erwiesen wäre. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 2. 451—57. April. Freiburg, Chem. Inst. d. Univ.) EISENSCHITZ.

A. Schleede, G. Jung und A. Hettich, *Bemerkung zur Erklärung der an C_α-Derivaten gefundenen Orientierungspolarisation*. Vorläufige Mitteilung. Zur Entscheidung, ob die an C_α-Substanzen gefundenen Molekularpolarisationen (vgl. C. 1928. II. 2097) durch Orientierung des Mol. oder durch innermolekulare Vorgänge zudeuten ist, schlagen Vff. Messungen der Temperaturabhängigkeit vor. Bei starren Dipolmoll. geht die Polarisation linear mit der reziproken Temp.; bei deformierbaren dipolfreien Moll. ist die Polarisation nach einer von den Vff. abgeleiteten Formel als lineare Funktion der Temp. anzusehen. Die Messung der Polarisation im festen Zustand ergibt nach Ansicht der Vff. zu niedrige Werte der Atompolarisation, da die Beweglichkeit der einzelnen Atomgruppen im Kristall gehemmt ist. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 3. 479—80. Juni. Greifswald, Chem. Inst. d. Univ.) EISENSCHITZ.

Gunnar Hedestrand, *Die Berechnung der Molekularpolarisation gelöster Stoffe bei unendlicher Verdünnung*. Die Molekularpolarisation gel. Moll. ist meist konzentrationsabhängig; der Grenzwert für unendliche Verd. ist als Konstante des Einzelmol. anzu-

sehen. Zu deren Ermittlung wird gewöhnlich die Polarisationskonzentrationskurve extrapoliert. Unter der Annahme linearer Konzentrationsabhängigkeit der DE. u. D. in verd. Lsg. entwickelt Vf. Formeln für den Grenzwert, wodurch eine Extrapolation überflüssig wird. Das Rechenverf. wird ausführlich beschrieben. An den Beispielen: $C_6H_6-C_6C_5Cl$; $C_6H_6-C_6H_5COOH$; $CS_2-C_6H_6$; $CCl_4-C_2H_5OH$; $C_6H_6-H_2O$ wird die Anwendung der Rechnung erläutert. In einer größeren Sammlung von Beispielen werden die Grenzwerte der Polarisationen berechnet. Dabei werden bekannte Messungen von WILLIAMS u. Mitarbeitern (C. 1928. I. 1840), SMYTH, MORGAN u. BOYCE (C. 1928. II. 625), WALDEN u. WERNER (C. 1929. II. 12) u. des Vfs. (C. 1928. II. 1984) zugrunde gelegt u. je nach vorhandenem Versuchsmaterial die Dipolmomente bzw. deren obere Grenze berechnet. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 2. 428—44. April. Stockholm, Inst. f. allgem. u. org. Chemie.)

EISENSCHITZ.

Wilhelm Anderson, *Über die „mechanische“ Ionisation von Gasen durch extremen Druck bei beliebig tiefer Temperatur.* Bei dichter Packung der Atome wird die Bindungsenergie eines Elektrons an den Kern von derselben Größenordnung wie die Störungsenergie durch Einw. der Nachbarkerne. Infolgedessen wird bei extrem hohen Drucken die Ionisierungsarbeit abnehmen; ein Gas unter hohen Drucken muß bei Zimmertemp. metall. leiten. Aus Betrachtungen am BOHRschen H-Atom wird die kinet. Energie von Elektronen u. Kernen beim absol. Nullpunkt abgeschätzt u. mit Hilfe der FERMI-schen Formel für den Nullpunktsdruck der Druck des entarteten Gases berechnet; er ergibt sich proportional der $5/3$. Potenz der D. Wird bei steigender D. die kinet. Energie auf den Kreisbahnen gleich der Nullpunktenergie freier Elektronen, so tritt die „mechan. Ionisation“ ein. Beim absol. Nullpunkt ist hierzu ein Druck von $3,5 \cdot 10^6$ at erforderlich. Die H-Atome verwandeln sich dabei in freie Elektronen u. Kerne. Im Inneren der Sterne können die Bedingungen für mechan. Ionisation vorhanden sein. (Physikal. Ztschr. 30. 360—64. 1/6. Dorpat [Estland].)

EISENSCHITZ.

John Thomson, *Über die Ionisation von Wasserstoff durch seine eigene Strahlung.* (Vgl. C. 1929. I. 1421.) Es war der Zweck dieser Arbeit, zu bestimmen, ob reiner, trockener H_2 durch Strahlungen ionisiert wird, die durch eine Punktentladung im selben Gas ausgesendet werden. Die Ergebnisse scheinen zu zeigen, daß dies wirklich der Fall ist, auch wenn keine Verunreinigungen im Gas oder an den Elektrodenoberflächen vorhanden sind. Die Vers. von CHATTOCK u. TYNDALL (C. 1910. I. 1683) werden am Schlusse der Arbeit diskutiert u. in Zusammenhang mit den Unters. des Vfs. gebracht. (Philos. Magazine [7] 7. 970—80. Juni. Glasgow, Univ.) WRESCHNER.

Melville J. Marshall und **Edward H. Nunn**, *Der Einfluß von Hochfrequenzentladung auf die Dissoziation von Gasen.* Hochfrequenzentladungen bewirken in 2-atomigen Gasen Dissoziation. Diese wird gemessen durch das Steigen des Druckes während des Durchgangs der Entladung. Dieses Steigen des Druckes beruht nicht auf Erwärmung, da nach Aufhören der Entladung der Druck plötzlich um etwa ebenso viel abfällt, wie er bei Einsetzung der Entladung rasch gestiegen war. Außerdem erscheint das plötzliche Ansteigen des Druckes beim He nicht, der Einfluß der Erwärmung bei Stromdurchgang ist also klein. — Die Größe der Dissoziation hängt von den Dimensionen der Entladungskammer ab. In einem gewöhnlichen Ozonisator ist die Dissoziation klein, in zylindr. Röhren mit Elektroden an den Enden ist das Gas bei höherem Druck bis zu 50% dissoziiert. Die Elektroden sind an der Außenwand der Entladungsröhre angebracht; je kleiner sie sind, um so größer ist die Dissoziation. Eine Grenze für die Größe der Elektroden ist durch das Durchschlagen des Glases gesetzt. Weiter ist die Dissoziation bei höherem Druck größer als bei kleinerem. Die M. W. G.-Betrachtungen können also nicht angewendet werden. In Luft ist die Dissoziation fast doppelt so groß, wie in Wasserstoff. Die Ergebnisse sind in Tabellen für die verschiedenen Formen der Entladungskammern zusammengestellt. Die z. T. widersprechenden Unters. anderer Forscher werden besprochen. (Trans. Amer. electrochem. Soc. 55. 11 Seiten. Vancouver, Canada, Univ. Sep.)

LORENZ.

Leonard B. Loeb, *Der Mechanismus der Funkenentladung in Luft von Atmosphärendruck.* Die von TOWNSEND aufgestellte Theorie des Mechanismus der Funkenentladungen kann heute nicht mehr als ausreichend angesehen werden. Eine neue Theorie muß die Entstehung des ungleichförmigen Potentialgradienten in Feldern von 30 000 V bei 1 cm Elektrodenabstand u. die Erzeugung solcher Felder in etwa 10^{-8} sec erklären. — Betrachtungen über die Zahl der Ionen, die normalerweise in Luft vorliegen, u. über die Zahl der Ionen u. Elektronen, die durch Stoß entstehen, sowie über deren Geschwindigkeit führen Vf. zu der Annahme, daß bei anfänglich

zufälliger Verteilung der Elektronen sich ein Zustand einstellen wird, bei dem an der Kathode eine starke positive Raumladung u. an der Anode eine Elektronenwolke vorliegen. Zwischen diesen werden Anhäufungen von Elektronen bzw. Ionen eingetreten sein, so daß der Potentialfall als Funktion der Entfernung nicht mehr als gerade, sondern als wellenförmige Linie erscheint. — Auch die Verzögerung läßt sich unter ähnlichen Gesichtspunkten verstehen. — Qualitativ kann diese Annahme die verschiedenen Erscheinungen erklären, quantitative Folgerungen stehen noch aus. (Science 69. 509—12. 17/5. California, Univ.)

LORENZ.

M. L. Brüninghaus, *Über die Existenz eines leitenden Zustandes von sogenannten isolierenden Flüssigkeiten*. In Schichten von etwa 10 μ Dicke besitzen reines Vaselinöl u. reines Bzl. bei Spannungen von etwa 100 000 V/cm eine Leitfähigkeit von der Größenordnung derjenigen der Metalle. Die Bldg. dieser leitenden Modifikation ist reversibel. Es besteht ein Zwischengebiet, wo leitende u. isolierende Modifikation gleichzeitig nebeneinander existieren. Ist der leitende Zustand einmal erreicht, so kann die Entfernung zwischen den Elektroden auf etwa 70 μ gesteigert werden. Oberhalb dieser Grenze hört der leitende Zustand auf. — Direkter Stromschluß oder auch andere Erklärung soll ausgeschlossen sein. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 1386 bis 1388. 27/5.)

LORENZ.

G. Borelius, *Bemerkungen zu den Resultaten der wellenmechanischen Berechnungen der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes reiner Metalle*. Vf. bezieht sich auf die neue Elektronentheorie der metall. Leitung von SOMMERFELD, deren Temp.-Abhängigkeit von der „Streuung der Elektronen“ herrühren soll. Letztere Größe ist in jüngster Zeit versuchsweise mit der Streuung der, den bewegten Elektronen zugeordneten DE BROGLIESchen Wellen verknüpft worden u. die Erfahrung über Streuung der Röntgenstrahlen dabei in Rechnung gezogen worden. (HOUSTON, C. 1928. I. 2786; FRENKEL u. MIROLUBOW, C. 1928. II. 2105; BLOCH, C. 1929. I. 1782.) Vf. weist nach, daß die auf diese Berechnungen sich gründenden Temp.-Abhängigkeiten des Widerstands reiner Metalle sich nicht mit den experimentellen Befunden decken; als Belege werden die Messungen an reinsten Proben von *Au*, *Pt*, *Pb*, *Cu* u. *W* herangezogen. (Ztschr. Physik 54. 806—10. 16/5. Stockholm.)

FRANKENBURGER.

James H. Bartlett jun. und **P. Kapitza**, *Eine Eigenschaft supraleitender Metalle*. Diskussion zwischen BARTLETT u. KAPITZA über das Phänomen der Supraleitfähigkeit. KAPITZA nimmt an, daß die Überleitfähigkeit bei allen Metallen vorhanden sein kann, u. nur durch einen Zusatzwiderstand verdeckt wird, der bei den meisten Metallen bei tiefen Temp. nicht verschwindet. Dieser Zusatzwiderstand hat seine Ursache in strukturellen u. chem. Unvollkommenheiten des Metalls. BARTLETT dagegen versucht die Erscheinungen der Überleitfähigkeit mit Hilfe eines Krystallmodells zu erklären. Im Krystall wirken zwei Systeme gegeneinander: 1. das Krystallgittersystem mit seinen charakterist. Schwingungen, u. 2. das Elektronensystem. Für 2. läßt sich eine SCHRÖDINGER-Gleichung aufstellen, u. 1. kann als Störung für 2. aufgefaßt werden. Im Zustand der Supraleitfähigkeit gibt das Gitter keine kinet. Energie an die Elektronen ab, diese können nur ihre magnet. Energie ändern. Die theoret. Spekulationen beider Vff. haben vorläufig nur den Wert von Arbeitshypothesen. (Nature 128. 869 bis 870. 8/6. Zürich u. Cambridge, CAVENDISH Lab.)

WRESCHNER.

W. Tuyn, *Versuche über persistierende Ströme*. Es werden außer einer ausführlicheren Beschreibung früherer Verss. von KAMERLINGH ONNES, noch einige Verss. über persistierende Ströme mitgeteilt. Nach KAMERLINGH ONNES bleibt ein in einem in sich geschlossenen Supraleiter einmal erzeugter Induktionsstrom bestehen. Die zeitliche Abnahme dieses persistierenden Stromes kann als Maß für den in diesem Supraleiter verbliebenen Widerstand gelten. Die benutzte Apparatur u. die damit durchgeführten Dauerverss. werden beschrieben. Bei jeder Temp. ist die Größe der persistierenden Ströme abhängig vom benutzten Magnetfeld u. von dem Schwellenwert. Weit unterhalb des Schwellenwertes sind die Vorgänge umkehrbar, u. eine Abschwächung des Feldes läßt denjenigen persistierenden Strom verschwinden, der durch eine gerade so große Verstärkung erzeugt war. Bei Benutzung schwacher Felder muß man erst das Magnetfeld anbringen, dann den Kryostaten mit He füllen, u. hierauf den Magneten entfernen. Um die Beziehung zwischen Stromstärken u. induzierendem Feld festzustellen, muß man die Ringe bei schwachen Feldern immer einen Augenblick über die Sprungpunkttemp. bringen, so daß diese Verss. einen großen Verbrauch an fl. He bedingen. (Physica 9. 145—60. 3/6.)

K. WOLF.

N. Zehodro, *Änderung der Leitfähigkeit gefärbter Lösungen während der Entfärbung*.

(Vgl. C. 1929. I. 3072.) Vf. untersucht die Leitfähigkeit benzol. Lsgg. von *Cyanin* u. *Gallocyanin*. Die Lsgg. — 1 Teil Cyanin in 10^6 Teilen Bzl. — haben eine 100-fach größere Leitfähigkeit als Benzol Kahlbaum p. a. (Durch elektr. Reinigung kann die Leitfähigkeit des Bzl. noch mehr herabgesetzt werden.) Belichtung des Bzl. ändert die Leitfähigkeit nicht, die Leitfähigkeit der Lsg. von Cyanin u. Gallocyanin aber ist während der Belichtung mit weißem Licht oder mit monochromat. Licht, dessen Wellenlänge innerhalb der Absorptionsbande der beiden Stoffe liegt, beträchtlich größer. (Journ. Chim. physique 26. 117—19. 25/2. Moskau, Inst. für Physik u. Biophysik.) LORENZ.

Fr. Zajic, *Über die „unpolarisierbaren“ Elektroden von Lapique*. Die $Ag|AgCl$ -Elektroden stehen in bezug auf die Polarisierbarkeit zwischen $Zn/ZnSO_4$ - u. Pt-Elektroden. Sie sind prakt., aber für Verss., wo die Unpolarisierbarkeit der Elektroden Grundbedingung ist, nicht verwendbar. (Compt. rend. Soc. Biologie 100. 591—93. 1/3. Masaryk Univ.) KRÜGER.

Louis Lapique, *Über die Chlorsilberelektroden*. Zurückweisung der von ZAJIC (vgl. vorst. Ref.) an den vom Vf. (Compt. rend. Soc. Biologie 65 [1908]. 213) vorgeschlagenen $AgCl$ -Elektroden geübten Kritik. Die Polarisation der Elektroden ist bei fast allen in der Physiologie vorkommenden Verss. zu vernachlässigen. (Compt. rend. Soc. Biologie 100. 720—22. 15/3.) KRÜGER.

A. Canaud, *Wasserelektrolyse mittels Wechselstrom*. In Verfolg der früheren Arbeit (C. 1928. I. 2356) untersucht Vf. in der gleichen Weise Lsgg. von 1. Sulfaten des K, Mg, Ca u. Na, 2. H_2SO_4 , 3. NaOH u. Na_2CO_3 (Verdünnung 1000, bei Na_2SO_4 auch 500). Das Vol. des entwickelten H_2 ändert sich bei den Sulfaten wenig, vermindert sich scheinbar etwas mit wachsender Beweglichkeit des Kations u. nimmt bei Na_2SO_4 mit steigender Verdünnung beträchtlich zu. — Bei der H_2SO_4 -Lsg. ist die Menge des entwickelten H_2 bedeutend größer als bei den Sulfatlsgg.; bei den Lsgg., die OH-Ionen enthalten, werden die Fe-Elektroden kaum angegriffen, es entwickelt sich sehr wenig H_2 , da der gebildete O_2 nicht vom Fe weggefangen wird. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 1397—98. 27/5.) LORENZ.

N. Akulow, *Zur Atomtheorie des Ferromagnetismus*. (Vgl. C. 1929. I. 1664.) Vf. gibt die allgemeine Beziehung zwischen der Änderung der inneren Energiedichte des Fe-Einkrystals u. der Fläche zwischen den entsprechenden Magnetisierungskurven für gegen die Hauptachsen des Krystals verschiedene Feldrichtungen u. die allgemeine Formel zur Berechnung dieser Fläche. Weiter wird die Beziehung zwischen den Flächen u. der Magnetostriktion abgeleitet. Zwischen Theorie u. Messungsergebnissen herrscht quantitative Übereinstimmung. (Ztschr. Physik 54. 582—87. 27/4. Moskau, Magnet. Lab.) LORENZ.

R. Brunetti, *Die Verifikation des Curiegesetzes in der Quantengleichung mit Hilfe des dreiwertigen Cer-Ions*. Unterss. an Ce^{+++} in $CePO_4$ bei absol. Temp. von 450—1000° dienen zur experimentellen Bestätigung des CURIE-Gesetzes für den Paramagnetismus. (Nuovo Cimento 6. 85—98. März. Cagliari, Univ.) WRESCHNER.

J. E. Verschaffelt, *Kann man die Gleichung von Maxwell-Clausius ohne das Carnotsche Prinzip ableiten?* Ablehnung der Ausführungen von M. V. KARPEN (C. 1929. II. 269). (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 1384—86. 27/5.) LORENZ.

E. Wertheimer, *Wärmegleichgewicht und Temperatur*. Vf. stützt seine frühere (Ztschr. Physik 32 [1925]. 596) Feststellung, daß sich die Temp. eines Gases nicht kinet., sondern nur elektromagnet. definieren läßt, durch zwei weitere Beweise. (Ztschr. Physik 55. 395—408. 13/6. Bielefeld.) LORENZ.

A. M. J. F. Michels, *Die Entwicklung der Wärmelehre durch Anwendung hoher Drucke*. Vf. gibt in Form eines Vortrages einen Überblick zweier Teilgebiete der modernen Wärmelehre: Zustandsgleichungen u. calorimetr. Größen u. zeigt, wie die Unters. bei sehr hohem Druck ein durch die neueste Entw. der Physik angewiesenes grundständliches Hilfsmittel ist. (Physica 9. 223—34. Amsterdam, Univ.) K. WOLF.

J.-H. Coblyn, *Neue Methoden, thermodynamische Diagramme aufzustellen*. Für Gase, Dämpfe u. Fll. werden die $p-v$, $T-p$ u. $T-v$ -Diagramme gezeichnet u. diskutiert. Sie werden zur Aufstellung von Nomogrammen benutzt. Eine kurze Wiedergabe der mathemat.-physikal. Ausführungen ist unmöglich, doch sei auf die sehr prakt. u. instruktive Arbeit ausdrücklich hingewiesen. (Chaleur et Ind. 10. 251—58. 313 bis 317. Mai.) W. A. ROTH.

Hermann Schmidt und Ernst Furthmann, *Über die Gesamtstrahlung fester Körper*. In der Einleitung geben Vf. eine Übersicht über die Theorie der Metallstrahlung unter Berücksichtigung der Winkelabhängigkeit u. über die Meßmethoden. Nach Besprechung

der experimentellen Arbeiten der letzten 20 Jahre, die in einer Tabelle zum Schluß zusammengestellt sind, wird die Meßmethodik (Thermosäulenmethode) u. die Versuchsanordnung in den Verss. der Vff., die schnelle u. sichere Messung gestattet, an Hand von Bildern eingehend besprochen, u. an einem Beispiel die Versuchsauswertung ausführlich erörtert. Gemessen wurde das Gesamtemissionsvermögen von hochpoliertem *Pt*, *Ag*, *Au*, *Zn*, *Ni*, *Fe*, *Al*, *Pb*, 3 Sorten *Messing*, ferner von *C*, oxydiertem *Fe*, *Ruß-Natron-Wasserglasgemisch* u. einer *Aluminiumanstrichfarbe*. Die Versuchsergebnisse für die Metalle sind in Tabellen wiedergegeben. Außerdem wird der *Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit* der angegebenen Metalle gemessen u. daraus der spez. Widerstand für höhere Temp. abgeschätzt. Bei fast allen Körpern nimmt das Gesamtemissionsvermögen mit steigender Temp. zu. — Die gemessenen Werte lassen sich durch eine Gleichung der Form $e_g = c T^n$ darstellen (e_g = Gesamtemission, T = absol. Temp., c u. n Konstanten, n in der Nähe von 1). Die gemessenen Werte wurden mit den nach der MAXWELLSchen Theorie berechneten Werten u. den Meßergebnissen im ultraroten Gebiet verglichen. Für die einzelnen Metalle ergeben sich, wie wegen der auf lange Wellen beschränkten Gültigkeit der MAXWELLSchen Theorie zu erwarten war, mehr oder weniger große Abweichungen. Bei *Ag*, *Au* u. *Pb* sind die gemessenen Werte kleiner, bei den anderen Metallen größer als die theoret. Diese Abweichungen sind mit den bei den Ultrarotmessungen gefundenen Abweichungen des spektralen Emissionsvermögens in guter Übereinstimmung. (Mitt. Kaiser-Wilh.-Inst., Eisenforsch., Düsseldorf 10. 225—64. 1928.)

LORENZ.

Fusao Ishikawa und Eiichi Shibata, *Eine thermodynamische Untersuchung an Bleioxyd*. Die EKK. von Ketten *Pb-Amalgam/PbO-Ba(OH)₂/H₂* werden bei verschiedenen Temp. gemessen. 5,7 u. 4,7₀/oig. Amalgam wird benutzt, ferner rötliches *PbO* u. elektrolyt. aus *NaOH*-Lsg. entwickelter, mit h. Pd von den letzten Spuren *O₂* befreiter Wasserstoff. Das *PbO* befindet sich an einem Rührer. Messungen zwischen 20 u. 40°. $E = 0,25790 - 0,000375(t - 25) + 0,0000035.(t - 25)^2$. Die Änderung der freien Energie bei der Rk.: $[PbO] + (H_2) = [Pb] + H_2O$ ist bei 25° = -11639 cal; die Wärmetönung -17017 cal; die freie Energie bei der Bldg. von $[PbO]$ -44911 cal, die Wärmetönung -51253 cal, beim absol. Nullpunkt -51743 cal. Die aus der Änderung der freien Energie der Rk. $[PbO] + (H_2) = [Pb] + H_2O$ bei verschiedenen Temp. berechneten EKK. stimmen mit den beobachteten Werten bis auf 0,1—0,8 Millivolt überein; stets ist der beobachtete Wert ein wenig größer. Die Entropie von *PbO* bei 25° folgt zu 18,89 Einheiten, der Dissoziationsdruck bei 25° zu $1,52 \times 10^{16}$ Atm., während aus dem NERNSTschen Satz 1×10^{-68} folgt; $(Pb^{++}) \cdot (OH')^2 = 4,55 \times 10^{-18}$ bei 25°; für die Rk.: $Pb^{++} + 2 OH' = [PbO] + H_2O$ ist die freie Energie bei 25° -20941 cal. (Science Reports Tohoku Imp. Univ. 18. 109—19. Mai. Bull. chem. Soc. Japan 48 [1927]. 59. Tokio, Univ. Inorg.-chem. Lab.)

W. A. ROTH.

J. N. Pearce und Paul E. Peters, *Der Dampfdruck von Äthylchlorid zwischen -30 und 100°*. Auf Luftfreiheit der Fl. u. des Hg wird sorgfältig geachtet. Alle Drucke werden auf 0° reduziert. Die Formel $\log p = -4481,12/T - 52,3092 \log T + 0,07153 \cdot T - 0,000041847 \cdot T^2 + 128,756$ gibt die Beobachtungen auf 1 mm genau wieder. Dampfdruck bei -30° 3,2, bei 0° 21,0, bei +20° 61,6, bei 100° 1231,0 mm. Kp_{760} 84,1°; mol. Verdampfungswärme beim Kp. 7,745 kcal, TROUTONSche Konstante 21,68; krit. Temp. (berechnet) 321,9°. (Journ. physical. Chem. 33. 873—78. Juni. Iowa, Univ.)

W. A. ROTH.

Bourguel, *Über eine Beziehung zwischen dem Siedepunkt und dem molekularen Aufbau der cis- und trans-Äthylensäuren, der gesättigten und der Acetylsäuren*. Zeichnet man die Kpp_{15} der Säuren als Funktion der Anzahl C-Atome im Mol., so erhält man zwei Geraden, auf der einen liegen alle Äthylensäuren, die katalyt. dargestellt sind u. die Isoerotsäure, auf der anderen die von AUWERS (C. 1923. I. 904) hergestellten, die vom Vf. mit Hilfe von Jod umgelagerten cis-Säuren u. die Crotonsäure. Die Kp -Kurve der gesätt. Säuren fällt prakt. mit in die der cis-Säuren, die der Acetylencarbon-säuren in die der trans-Säuren. Die Brechungsexponenten, DD , Mol.-Refr. u. Exaltationen der cis-Säuren sind kleiner als die der entsprechenden trans-Säuren. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 1494—96. 3/6.)

W. A. ROTH.

Yoshio Tanaka und Yūzaburō Nagai, *Dampfdrucke von Diäthylselenid, Tetramethylzinn und Tetramethylblei*. (Proceed. Imp. Acad., Tokyo 5. 78—79. Febr. Tokyo, Univ. Aeronaut. Inst. — C. 1929. I. 2514.)

LORENZ.

F. Bourion und Ch. Tuttle, *Kryoskopische Bestimmung der molekularen Gleichgewichte des Resorcins in wässerigen Lösungen von Natriumchlorid*. (Vgl. C. 1929. II.

397, dasselbe für KCl-Lsgg.) Verschiedene Resorcinlsgg. in 0,5 u. 1,225 n. NaCl-Lsgg. werden kryoskopiert u. aus den Erniedrigungen das Gleichgewicht zwischen einfachen u. Doppelmolekeln, bzw. in konz. Lsgg. zwischen einfachen u. dreifachen Molekeln abgeleitet, während in reinem W. nur letztere beide vorkommen. Die Grenze, wo dreifache Moll. auftreten, ist etwa 0,875 g Resorcin in 100 g W. Die Assoziation des Resorcins ist in KCl- u. NaCl-Lsgg. von gleicher Größenordnung. Beide Chloride sind in Resorcinlsgg. stärker hydratisiert als in reinem W., NaCl stärker als KCl. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 1496—98. 3/6.) W. A. ROTH.

Yoshiharu Matuyama, *Über die Dichte von geschmolzenen Metallen und Legierungen*. Ausführliche Wiedergabe der C. 1929. I. 965 referierten Arbeit. (Science Reports Tohoku Imp. Univ. 18. 19—46. Mai. Tokio, Univ. Res. Inst. f. metals.) W. A. ROTH.

Saburo Umino, *Über die spezifische Wärme von reinem Eisen bei hohen Temperaturen*. Eine Platte von reinem Elektrolyseisen wird im elektr. Ofen erwärmt u. fällt in ein W.-Calorimeter von 516,5 g Wasserwert. Gemessen wird von 680—1560° in Abständen von 10—100°. Die mittleren spezif. Wärmen steigen durchweg an, bei den Umwandlungspunkten A_2 u. A_4 u. dem F. abrupt; die Kurven sind in den einzelnen Abschnitten (A_2 — A_3 ; A_3 — A_4 , A_4 —F.) gerade Linien. *Umwandlungswärme* bei 920° 5,60, bei 1400° 1,86 cal/g; *Schmelzwärme* bei 1530° 65,65 cal/g. OBERHOFFER- u. GROSSES-Kurve für den Wärmehalt (C. 1927. I. 2807) liegt etwas höher als die des Vfs. Wahre spezif. Wärmen bei 850 u. 900° 0,185, bei 920° 0,160, dann linear steigend bis 1400° auf 0,181, bei 1450 u. 1500° wieder 0,185, oberhalb des F. 0,194. Die Gleichheit der Werte zu Anfang u. zu Ende rührt daher, daß das Fe dort dieselbe Konfiguration hat. (Science Reports Tohoku Imp. Univ. 18. 91—107. Mai. Tohoku, Univ., Res. Inst. for Metals.) W. A. ROTH.

W. K. Lewis und W. H. Mc Adams, *Berechnung der spezifischen Wärmen von Kohlenwasserstoffdämpfen*. Die spezif. Wärmen von gasförmigem Propan, Butan u. einem Gemisch von Äthan-Propan-Butan wurden nach einer Durchströmungsmethode mit elektr. Heizen zwischen 25 u. 75° gemessen. Ist n die Anzahl der C-Atome im Mol., so gilt für Temp. über 0° u. 1 Atm.:

$$C_p = 4,4 + 4,4 \cdot n + (0,012 + 0,006 n) \cdot t \quad (t \text{ in } ^\circ \text{C}).$$

Die Gleichung gilt nur für Paraffine. Die Fl. haben bei 50° eine um 25—45% höhere spezif. Wärme. Obige Gleichung gilt auch für Gemische, wenn man den Mittelwert von n (aus D.-Bestst. abgeleitet) einsetzt. (Chem. metallurg. Engin. 36. 336. Juni. Cambridge Mass. Inst. of Technology.) W. A. ROTH.

Ch. Slonim und Gustav F. Hüttig, *Studien zur Chemie des Lithiums*. VII. *Die spezifischen Wärmen, Bildungswärmen, Zersetzungsdrucke und Dichten der Lithiumhalogenidhydrate*. (VI. vgl. C. 1927. I. 2878.) Bei dem Gleichgewicht: kryst. Phase I \rightarrow kryst. Phase II + Gas beobachtet man selten die einfachen Gesetzmäßigkeiten, die die Thermodynamik fordert. — Nach Verss. von **Otto Maier**-Prag werden die *Tensionskurven* von $\text{LiCl} \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$, $\text{LiBr} \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ u. $2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{LiJ} \cdot 1, 2$ u. $3 \text{H}_2\text{O}$ wiedergegeben. Die *FF.* der Hydrate des LiJ sind 131°, 78 u. 75,5°. Die *spezif. Wärmen* zwischen den Temp. —188 bis —77°, —77 bis ca. 0°, ca. 90 bis ca. 0° werden für die anhydr. Lithiumhalogenide u. ihre Hydrate gemessen, ebenso die *Lösungswärmen* bei 17 oder 20° (4—6 g Salz in 500 g H_2O). **Pohle** u. **Slonim** messen die *D.* bei verschiedenen Temp. mit Petroleum u. Hg als Sperrfl. Die wahrscheinlichsten Werte für 25° sind: $\text{LiCl} \cdot 2,068$, $\text{LiCl} \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ 1,73; $\text{LiBr} \cdot 3,463$, $\text{LiBr} \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ 2,51, $\text{LiBr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ 2,20; $\text{LiJ} \cdot 4,06$, $\text{LiJ} \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ 3,30, $\text{LiJ} \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ 3,13, $\text{LiJ} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ 2,64, $\text{LiJ} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ 2,32. Die *Molarwärme* bei 40° nimmt bei Verlust von 1 Mol. Krystallwasser um 9,2 bis 11,5 ab, das Mol.-Vol. bei 25° um 14,1 bis 16,7 ccm. Die aus den Lösungswärmen abgeleiteten *Dissoziationswärmen* der Hydrate stimmen mit den nach der NERNSTschen Gleichung berechneten befriedigend überein. Die Mol.-Wärmen u. die gesamten Energieinhalte werden von 50 bis 350° abs. tabelliert. Bei sehr tiefen Temp. scheinen die Mol.-Wärmen der Hydrate kleiner zu werden als bei den Anhydriden, kurz vor dem F. steigen die Mol.-Wärmen der festen Hydrate stark an. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 181. 55—64. 28/6. Prag, Deutsche Techn. Hochsch.) W. A. ROTH.

Gust. F. Hüttig und Ch. Slonim, *Die spezifischen Wärmen, Bildungswärmen und Zersetzungsdrucke der Strontiumhalogenidhydrate*. (Vgl. vorst. Ref.) Nach Verss. von **Luise Trip** werden die *isobaren Entwässerungskurven* der Sr-Halogenidhydrate mitgeteilt. SrCl_2 krystallisiert stabil mit $6 \text{H}_2\text{O}$, $2 \text{H}_2\text{O}$ u. mit $1 \text{H}_2\text{O}$ (letzteres ist neu). Die Zers.-Temp. bei 10 mm eines Hydrats wird mehrmals höher gefunden als die Zers.-Temp. des nachfolgenden wasserärmeren Salzes. SrBr_2 bildet vielleicht ein instabiles

Heptahydrat, ferner ein stabiles Hexa- u. ein stabiles Monohydrat, SrJ₂, daneben noch ein stabiles Dihydrat. *Bariumchlorid* zeigt mit seinem Dihydrat ebenfalls anfangs zu hohe Zers.-Temp.; daneben existiert ein Monohydrat u. Tendenz zur Bldg. eines Semihydrats. Auch das *Bromid* bildet ein stabiles Di- u. Monohydrat, *Bariumjodid* ein Heptahydrat mit schmaltem Existenzgebiet, ein Di- u. ein Monohydrat; das von BECKMANN 1883 angegebene Hexahydrat wurde nicht beobachtet. Die Daten sind merklich abhängig von der Korngröße. Die *Tensionskurven* der Sr- u. Ba-Halogenide sind in guter Übereinstimmung von *Luise Trip* u. von *Slonim* gemessen; die nach NERNST berechneten Dissoziationswärmen (pro Mol. W.-Dampf) werden berechnet. Die *spezifischen Wärmen* der Sr-Halogenide als Anhydride u. Hydrate werden zwischen -77 u. ca. 0°, sowie zwischen 94 bzw. 62 u. 54° u. ca. 0° gemessen. **O. Maier** mißt die *Lösungswärme* bei 17 oder 20° (wieder 4—6 g Salz in 500 g W.). Die Best. der D. mit Hg als Pyknometerfl. bei +25 u. -25° macht z. T. Schwierigkeiten. Werte für +25°: SrCl₂ 2,953, SrCl₂·6 H₂O 1,931; SrBr₂ 4,175, SrBr₂·6 H₂O 2,386; SrJ₂ 4,437; SrJ₂·6 H₂O 2,672. Der Zuwachs des Mol.-Vols ist pro H₂O bei SrCl₂ 14,1 ccm, bei SrBr₂ 14,9, bei SrJ₂ 15,2 ccm, der Zuwachs der Mol.-Wärmen 9—11 cal. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 181. 65—77. 28/6. Prag, Deutsche Techn. Hochsch.) **W. A. ROTH.**

D. J. Demorest, *Die Grundgesetze der Verbrennung*. Die Grundlagen der Thermodynamik, der Gasgesetze kurz zusammengestellt mit den wichtigsten Zahlenangaben. (Fuels and Furnaces 7. 855—58. 866. Juni. Ohio State Univ.) **W. A. ROTH.**

C. Marie und G. Lejeune, *Untersuchungen über die elektrolytische Oxydation verschiedener organischer Stoffe*. Ausführliche Wiedergabe der C. 1928. II. 1861 referierten Arbeit. (Journ. Chim. physique 26. 237—49. 25/5. Paris, Chem. Inst.) **WRESCHNER.**

John M. Moir, *Electricity and magnetism*. London: E. Arnold 1929. (208 S.) 8°. 3 s. 6 d.
W. M. Thornton, *Notes on the electrical transmission of energy: the physical basis of electrical transmission, its methods and phenomena from the standpoint of the electron*. London: Pitman 1929. (120 S.) 8°. 2 s. 6 d. net.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

M. Lora y Tamayo, *Bemerkung über den kolloidalen Schwefel*. Um eine kolloidale S-Lsg. für Injektionen zu erhalten, wird empfohlen, eine gesätt. alkoh. Lsg. von S (ca. 1:1000) langsam unter Rühren zu der gleichen Vol.-Menge einer nach **W. OSTWALD** hergestellten 1%ig. wss. Gelatinelsg. zuzufügen u. unter vermindertem Druck die Hälfte des A. wieder abzudest. Das S-Hydrosol ist bis zu 7 Tagen ohne Nd. haltbar; der dann gebildete Nd. löst sich noch 3 Monate lang beim Umrühren auf. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 27. Nr. 263. Techn. Teil 110—12. Mai. Sevilla, Chem.-pharm. Lab. des Prov.-Hospitals.) **R. K. MÜLLER.**

J. Loiseleur, *Über die Veränderungen kollagener Substanzen durch die Strahlenwirkung radioaktiver Stoffe*. Durch die β-Strahlen des Ra wird der kolloide Zustand von Gelatine u. Kollagen weitgehend verändert. Schwermetallsalze (Bleiacetat, Goldchlorid) sensibilisieren das Kollagen für die Wrkg. der Strahlen. Innerhalb der Grenzen der Vers.-Tempp. (0—37°) war die Strahlenwrkg. von der Temp. unabhängig. Die Vers.-Ergebnisse stimmen mit den Erfahrungen überein, die an Ovalbumin u. Serum gemacht wurden. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 1570—72. 10/6.) **WRESCHNER.**

E. F. Burton und Beatrice Reid Deacon, *Der Einfluß der Temperatur auf die Koagulation von kolloiden Kupferlösungen*. (Vgl. **REID** u. **BURTON**, C. 1928. I. 2062.) Ein 10 cm langes Cu-Rohr wurde in ein Glasrohr eingeschmolzen u. in einem elektr. geheizten Glycerinbad auf hohe Temp. (bis ca. 200°) erhitzt. Das Rohr wurde längere Zeit auf dieser Temp. gehalten, dann langsam abgekühlt u. geöffnet. Es ließ sich stets eine bestimmte „Koagulationstemp.“ feststellen, unterhalb derselben das Sol nicht koagulierte, während oberhalb derselben Koagulation eintrat. Ferner wurde untersucht die Beziehung zwischen der Konz. eines zugefügten Elektrolyten (K₂SO₄) u. der Koagulationstemp. u. die Beziehung zwischen der Koagulationstemp. u. der Dauer des Erhitzens. (Colloid Symposium Monograph 6. 77—82. 1928. Toronto, Canada, Univ.) **WRESCHNER.**

J.-E. Verschaffelt, *Die Bestimmung der Oberflächenspannung nach der Methode der Scheibchenlosreißung*. Gekürzte Wiedergabe der C. 1929. I. 855 referierten Arbeit. (Ann. Soc. scient. Bruxelles. Serie B. 48. 90—92. 1928.) **WRESCHNER.**

Ernst Otto Seitz, *Über die zeitliche Änderung der Oberflächenspannung bei Lösungen einiger einwertiger Chloride*. In der Anordnung von **KLEINMANN** (C. 1926. II. 1517)

bestimmt Vf. die zeitliche Änderung der Oberflächenspannung. Der stat. Wert der Oberflächenspannung ist bei reinem W. nach etwa 0,01 Sek. erreicht. Weiter werden Lsgg. von Alkalichloriden u. HCl in verschiedenen Konz. untersucht. Die Lsgg. scheiden sich in 2 Gruppen: I. Die nichtflüchtigen Salze bewirken mit wachsender Konz. ein lineares Anwachsen des stat. Wertes der Oberflächenspannung; II. das flüchtige HCl dagegen bei steigender Konz. ein lineares Abfallen. Die Abklingungskurven sind Exponentialkurven $\ln \delta\alpha = \ln \Delta\alpha - \alpha \cdot t$, wo $\delta\alpha$ den Überschuß der Oberflächenspannung über den stat. Wert zu beliebiger Zeit u. $\Delta\alpha$ den Überschuß zur Zeit $t = 0$ bedeutet. — Bei Gruppe I fällt das Verhältnis der Abklingungsdauer τ ($= 1/\alpha$ die Zeit in der $\delta\alpha$ auf den e -ten Teil sinkt) zu τ_0 des W. zusammen mit dem „KOHLRAUSCHSchen Dissoziationsgrad“ (wirklicher Dissoziationsgrad mal Summe der Ionenbeweglichkeiten) (vgl. auch KLEINMANN l. c.). Für HCl ist τ etwa gleich τ_0 des W. — Die Abklingungsdauer nimmt mit steigender Temp. ab. Der Temperaturkoeffizient der Abklingungsdauer ist mit dem Temperaturkoeffizienten der Ionenbeweglichkeit in guter Übereinstimmung, während die Übereinstimmung mit dem Temperaturkoeffizienten der inneren Reibung nicht so gut ist. — Die Abklingungsdauer für konstante Konz. u. entsprechende Temp. ordnet sich so, daß mit wachsender Zahl von W.-Molekeln des Kations die Abklingungsdauer wächst (H \rightarrow K \rightarrow Na \rightarrow Li). (Ann. Physik [5] 1. 1099—1108. 7/5. Heidelberg, Phys. Inst. d. Univ.) LORENZ.

David R. Briggs, Oberflächenleitfähigkeit. Befindet sich eine wss. Lsg. von geringer spezif. Leitfähigkeit in den Poren eines Diaphragmas (z. B. eines Pfropfens aus reinem Papierbrei), so ist die elektr. Leitfähigkeit in dieser Phase viel größer als in einem gleichen Vol. der Fl. Diese Tatsache ist vielfach vernachlässigt worden bei der Best. des ζ -Potentials an Grenzflächen nach elektrokinet. Methoden. Vf. gibt eine Methode an zur Best. der Oberflächenleitfähigkeit von Diaphragmen; er benutzt dabei eine kombinierte Leitfähigkeits- u. Strömungspotentialzelle, das zu untersuchende Diaphragmamaterial liegt zwischen 2 Elektroden aus porösen Goldplättchen. Die Oberflächenleitfähigkeit ist bei elektrokinet. Bestst. nur dann von Bedeutung, wenn die verwendeten Lsgg. geringe spezif. Leitfähigkeit besitzen, oder wenn das Diaphragma eine große innere Oberfläche hat. Salzlsgg. zeigen bestimmte Valenz- u. lyotrop. Wrkgg. auf die Oberflächenleitfähigkeit. Die Oberflächenleitfähigkeit ist keine Funktion des ζ -Potentials. Durch Messungen der Oberflächenleitfähigkeit kann die Größe der inneren Oberfläche verschiedener Stoffe bestimmt werden. (Colloid Symposium Monograph 6. 41—52. 1928. St. Paul, Minnesota, Univ.) WRESCHNER.

Wl. S. Butkewitsch und W. W. Butkewitsch, Über Wechselwirkung von Ionen bei Diffusionsvorgängen. Von der Gleichung des DONNANSchen Membrangleichgewichts ausgehend, folgern die Vff., daß die Diffusionsgeschwindigkeit eines in Lsg. befindlichen Elektrolyten nicht nur von Art u. Menge dieses Elektrolyten abhängig ist, sondern auch von anderen in der Lsg. vorhandenen Elektrolyten. Die Diffusionsgeschwindigkeit steigt nicht proportional der Gesamtkonz., sondern ist in höherem Maße von dem Zuwachs an undissoziierten Moll. abhängig. Diese Schlußfolgerungen wurden durch Diffusionsverss. mit Kollodiummembranen bis zu einem gewissen Grade bestätigt. Die an die Wechselwrkg. der Ionen geknüpften Erscheinungen, die in dieser Mitteilung erörtert werden, können eine beträchtliche Rolle beim Stoffumtausch in der lebenden Zelle spielen; speziell bei der Wurzelernährung der höheren Pflanzen. (Biochem. Ztschr. 204. 303—21. 14/1. Moskau, Landwirtschaftl. Akad.) WRESCHNER.

F. Sauerwald und W. Radecker, Über die Messung der inneren Reibung der Metalle, insbesondere des Quecksilbers. Vorl. Mitt. Vff. teilen vorläufig einige Versuchsergebnisse mit, auf Grund deren anzunehmen ist, daß die bisher bekannten Werte der inneren Reibung des Hg, abgesehen von den n. Versuchsfehlern, richtig sind. Eine Gleitung im erheblichen Ausmaß an den untersuchten Gefäßwänden (Glas, Glas + W. u. Glycerinhaut, Kupfer) dürfte nicht stattfinden u. auch für andere Metalle braucht eine solche zunächst nicht angenommen zu werden. Die Beurteilung der inneren Reibung der Metalle erfordert besondere Kriterien, z. B. auch die Frage der HAGENBACHSchen Korrektur. (Ztschr. Physik 54. 844—47. 16/5. Breslau, Techn. Hochschule.) FRBU.

W. Kälberer und C. Schuster, Beiträge zur Kenntnis des Adsorptionsvorganges. Vff. untersuchen die Isothermen u. Adsorptionswärmen für die Adsorption von Ar, CO₂, N₂ u. C₂H₄ an Kieselsäuregelen unter besonderer Berücksichtigung der Vorbehandlung u. Entgasung des Adsorbens. Die Adsorptionswärme des Ar stimmt mit der aus den geradlinigen Anfangsstücken der Isothermen berechneten überein; je nach Vorbehandlung des Gels beträgt sie 2,5 bis 3,2 kcal. Mit fortschreitender Ent-

gasung des Gels steigt sie an, vermutlich beruht dies auf der Freilegung von, vorher blockierten, besonders akt. Stellen des Adsorbens. Auch mit wachsender Belegungsdichte nimmt die Adsorptionswärme zu. Für die Adsorption von CO_2 ergeben sich Isothermen, die in den niedrigsten Druckgebieten linear verlaufen (Adsorption an glatter Oberfläche), solche die steilen Anfangsanstieg haben (akt. Stellen) u. endlich solche, die konvexe Krümmung gegen die Abscissenachse zeigen (Capillarkondensation); diese Effekte können sich weitgehend überlagern. Aus Isothermen an stabilen glatten Oberflächen ($T = 273^\circ$) errechnet sich die Adsorptionswärme für CO_2 an SiO_2 -Gel zu 7,2 kcal., sie läßt sich auch experimentell durch unmittelbare Messung bestätigen; instabile Gele zeigen bei niederen Drucken stärkste Schwankungen der Adsorptionswärmen. Die aus den Isothermen sich ergebende Differenz der Adsorptionswärmen im linearen Gebiet zwischen 0 u. 75° beträgt $7,2 - 5,37 = 1,83$ kcal. pro 75° . Die Adsorptionswärme von N_2 an SiO_2 -Gel beträgt etwa 3 kcal.; wie bei Ar erweist sie sich als stark abhängig von der Vorbehandlung des Gels u. steigt mit wachsender Belegungsdichte. Die Adsorptionswärme von C_2H_4 an SiO_2 -Gel ergibt sich bei Extrapolation auf $P = 0$ zu 7,3 bis 7,7 kcal. Der Adsorptionsraum $O\delta$ erweist sich als Funktion der Adsorptionswärme. Er wird mit wachsender Adsorptionswärme kleiner. Die Oberfläche von SiO_2 -Gel beträgt etwa $100 \cdot 10^4$ cm^2 pro 1 g; sie ist, falls nicht sehr lang u. hoch erhitzt wurde, ein äußerst labiles Gebilde. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A 141. 270—96. Mai. Ludwigshafen a. Rh., Hauptlab. der I. G. Farbenindustrie.) FKBG.

L. de Brouckère, *Über die Adsorption von Elektrolyten an kristallinen Oberflächen*. II. Ausführliche Wiedergabe der C. 1929. I. 2737 referierten Arbeit. (Journ. Chim. physique 26. 250—75. 25/5. Brüssel, Univ.) WRESCHNER.

Wilder D. Bancroft und C. E. Barnett, *Die Adsorption von Methylenblau an Bleisulfat*. Die von einem festen Pulver adsorbierte Farbstoffmenge ist eine Funktion des pH der Lsg. Die maximale Adsorption eines Farbstoffes an Kristallen kann nicht als Maß für die Gesamtoberfläche benutzt werden. Die Methode von PANETH (C. 1922. II. 857) ist in ihrer augenblicklichen Form nicht zuverlässig. Die Behauptung von MARC (C. 1913. I. 984), daß Krystalle von PbSO_4 Methylenblau nicht adsorbieren, ist ein Irrtum, doch liegt die adsorbierte Menge innerhalb der Grenzen der verhältnismäßig großen Versuchsfehler. (Colloid Symposium Monograph 6. 73—76. 1928. Ithaca, New York, Cornell Univ.) WRESCHNER.

Frank B. Kenrick und F. J. Giffen, *Die Wirkung von adsorbiertem Wasser auf die elektrische Leitfähigkeit von Pulvern*. Mit Hilfe eines Elektroskops wurde die Entladung eines Kondensators durch das zu untersuchende Pulver hindurch gemessen. Die Pulver waren zuerst völlig trocken, dann ließ man Luft von verschiedenem Feuchtigkeitsgehalt hindurchströmen. Einige Pulver (z. B. Glas) wurden schon bei geringen Konz. vom W.-Dampf leitend, u. ihre Leitfähigkeit nahm mit wachsendem W.-Geh. zu bis zum Sättigungswert, während andere Pulver (z. B. Salicylsäure) Nichtleiter blieben, bis der Sättigungspunkt erreicht war. Beim Sättigungspunkt zeigten sich alle Pulver als gute Leiter. Vff. versuchen Beziehungen aufzustellen zwischen der elektr. Leitfähigkeit u. der Fähigkeit der Pulver in Lsgg., die in bezug auf O_2 übersättigt sind, Blasen zu bilden. (Vgl. FARNCOMBE, C. 1926. I. 2285). Die Messungen sind noch nicht endgültig u. sollen mit verbesserter Apparatur wiederholt werden. (Colloid Symposium Monograph 6. 53—56. 1928. Toronto, Canada, Univ.) WRESCHNER.

J. W. Mc Bain, W. F. K. Wynne-Jones und F. H. Pollard, *Die Aktivität und Adsorption von p-Toluidin in der Oberfläche seiner wässrigen Lösung*. (Vgl. C. 1927. II. 2269.) Der Partialdruck u. die Aktivität der wss. Lsg. von p-Toluidin sind der Konz. proportional, diese Tatsache spricht für die folgenden Annahmen von MC BAIN u. DAVIES: 1. Bei derartigen Lsgg. (auch im ungesätt. Zustande) ist nicht nur die Oberfläche mit einer monomolekularen Schicht des gel. Stoffes bedeckt, sondern es ragt auch noch ein Überschuß gerichteter Moll. dieses Stoffes in die Lsg. hinein. 2. Die thermodynam. Gleichungen von GIBBS sind nicht ausreichend, da sie die durch die elektr. Verhältnisse der Oberfläche bedingte Adsorption nicht berücksichtigen. (Colloid Symposium Monograph 6. 57—62. 1928. Californien, Stanford Univ.) WRESCHNER.

M. E. Laing, J. W. Mc Bain und E. W. Harrison, *Adsorption von Natriumoleat an der Grenzfläche Luft-Wasser*. (Vgl. LAING, C. 1925. II. 2134.) Na-Oleat wird an der Grenzfläche Luft-W. adsorbiert; das widerspricht den Voraussagen des GIBBSschen Theorems. Die adsorbierte Menge ist fast doppelt so groß als für eine monomolekulare Schicht nötig wäre, es ragen also vermutlich von der monomolekularen Schicht aus noch Ketten gerichteter Moll. in die Lsg. hinein (vgl. vorst. Ref.) Die

adsorbierte Seife ist in hydrolyt. Gleichgewicht mit der Lsg., doch wird die Hydrolyse durch geringen Überschuß von Alkali völlig unterdrückt. (Colloid Symposium Monograph 6. 63—72. 1928. Californien, Stanford Univ.) WRESCHNER.

Pierre Dubouloz, Les phénomènes de membranc. Essai théorique, avec application à l'étude de la tension artérielle. Paris: Gaston Doin et Cie. 1929. (91 S.) 8. 15 fr.

B. Anorganische Chemie.

H. V. A. Briscoe und P. L. Robinson, *Anorganische Chemie*. Fortschrittsbericht. (Annual Reports Progress Chemistry 25. 36—66.) POETSCH.

Cyril W. Hart Jones, William John Price und Harry William Webb, *Nitrosylschwefelsäure*. Teil II. (I. vgl. C. 1926. I. 1848.) Aus *Chlorsulfonsäure* u. N_2O_4 erhält man leicht Nitrosylschwefelsäure, $O_2S \cdot OH \cdot ONO$. Vff. sehen hierin einen weiteren Beweis für die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe in Nitrosylschwefelsäure. Dagegen reagiert Sulfurylchlorid mit N_2O_4 nicht. Auch aus $AgNO_2$ u. SO_2Cl_2 bzw. aus $O_2S \cdot OH \cdot ONO$ u. N_2O_4 unter Druck ließ sich Dinitrosylsulfat, $SO_2(O \cdot NO)_2$, nicht erhalten. — *Nitrosylschwefelsäureanhydrid*: Vff. weisen darauf hin, daß bzgl. dieser Verb. eine große Verwirrung in der Literatur herrscht. Vff. versuchten die Darst. der Verb. a) aus fl. $SO_2 + N_2O_4$; b) aus SO_3 u. N_2O_4 , c) durch Dest. von $O_2S \cdot OH \cdot O \cdot NO$ mit Phosphorsäure; d) aus N_2O_4 u. $H_2S_2O_7$; e) aus N_2O_4 u. $S_2O_5Cl_2$. Das erhaltene Präparat hatte bei a, d u. e die Zus. $S_2N_2O_6 = 2 SO_3 \cdot N_2O_3$. Es zers. sich mit W. in H_2SO_4 u. HNO_2 , löste sich dagegen in konz. H_2SO_4 ohne Zers. Aus d u. e ergibt sich die Konst. Bei der Dest. erhält man eine harte, krystalline Substanz ohne definierten F., welche die Zus. $5 SO_3 \cdot 2 N_2O_3 = 2 \{2 SO_3 \cdot N_2O_3\} \cdot SO_3$ hat u. die bei b u. c auch direkt entsteht. Sie ist sehr stabil u. hat keine Ähnlichkeit mit der Pyroschwefelsäure. — Bei a entsteht neben dem Anhydrid nur grünes N_2O_3 . b hat einen negativen Temp.-Koeffizienten; die Ausbeute ist bei 100° gering, bei 10° bildet es sich leicht unter SO_2 -Entw.; bei e wurde keine Bldg. von NO_2Cl beobachtet, es entstand nur $NOCl$. (Journ. chem. Soc., London 1929. 312—15. Febr. Birmingham, Techn. Coll.) KLEMM.

R. Nitzschmann, *Die volumetrischen Verhältnisse der Reaktion $Cl_2 + H_2 = 2 HCl + 44000$ WE.* (Vgl. auch C. 1929. I. 2567.) Vf. teilt für folgende 4 Fälle: 1. Verbrennung erfolgt theoret., 2. bei Chlorüberschuß, 3. bei H_2 -Überschuß, jedoch ohne Wasserbldg., 4. bei H_2 -Überschuß, jedoch mit Wasserbldg., 58 Gleichungen mit. (Metallbörse 19. 64—65. 9/1. Ausg.) K. WOLF.

Eric John Baxter Willey, *Über aktiven Stickstoff*. Teil V. *Der Abfall des Stickstoffnachglühens*. (Berichtigung zu C. 1928. II. 1311.) Die früher gegebenen Resultate sind durch einen Fehler in dem rechner. Ansatz entstellt. Die Rk. ist wahrscheinlich nicht 5., sondern 3. Ordnung. Allerdings sollte dann die Geschwindigkeit proportional $[N_2]$ sein, während sie in Wirklichkeit proportional $[N_2]^2$ ist. Vf. glaubt, daß eine Komplizierung durch eine Oberflächenrk. eintritt. Die sonstigen Schlüsse, daß zunächst gemäß $2 N + N_2 \rightarrow 2 N_2$ angeregte Stickstoffmoleküle gebildet werden, die dann ihre Energie allmählich wieder abgeben, u. die anderen Betrachtungen über das Verh. von akt. Stickstoff werden hierdurch nicht berührt. (Journ. chem. Soc., London 1929. 228—31. Febr. Northwich [Cheshire], Cromwell Road.) KLEMM.

Ronald H. Purcell und Wilhelmus de Lange, *Die Dampfdichte und der Dampfdruck von Ammoniumjodid*. Nachdem von verschiedenen Seiten gezeigt worden ist, daß NH_4Cl im gasförmigen Zustande vollständig dissoziiert ist, wurde dies auch für NH_4J bis hinauf zu 400° nachgewiesen, während SMITH u. LOMBARD (Journ. Amer. chem. Soc. 37 [1915]. 2055) oberhalb 340° nur geringe Dissoziation gefunden hatten. Vff. benutzten die 2. Anordnung, die SMITS u. Mitarbeiter (vgl. C. 1929. I. 1907) angewandt hatten. Die *Dampfdrucke* stimmen (bis auf geringe Abweichungen bei den niedrigsten Temp.) gut mit den Werten von SMITH u. CALVERT (Journ. Amer. chem. Soc. 36 [1914]. 1363) überein, gehorchen der Gleichung: $\log_{10} p = -4616,5 \cdot 1/T + 8,67$ u. ergeben $Q = 43,5 \times 10^3$ cal. Die Werte von JOHNSON (Ztschr. physikal. Chem. 65 [1908]. 36) weichen erheblich ab. Freies Jod wurde nicht beobachtet. — Für die *Dampfdichte* erhielt man im Mittel 36,26 (ber. für 100% Dissoziation 36,24). Es ist zu bemerken, daß — im Gegensatz zu NH_4Br — NH_4J keine Neigung zeigte, an der Wand adsorbiert zu werden. (Journ. chem. Soc., London 1929. 275—79. Febr. Amsterdam, Univ., u. London, Roy. Coll. of Science.) KLEMM.

L. R. Pire und E. Moles, *Revision des Normalliters von Kohlenoxydgas*. An

reinstem CO, das durch Zers. von Ameisensäure mit k. konz. H_2SO_4 u. Reinigung über KOH, konz. H_2SO_4 u. P_2O_5 erhalten wurde, bestimmen Vff. das Gewicht des Normal-liters im Mittel von 7 Messungen zu $1,250\ 11 \pm 0,000\ 05$. Wenn die Abweichung vom AVOGADROschen Gesetz zu $1 + \lambda = 1,000\ 50$ angesetzt wird, ergibt sich ein At.-Gew. von 12,006 für C. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 27. 267—72. Mai. Madrid, Lab. Inves. Fis.)
R. K. MÜLLER.

M. Le Blanc und **R. Zellmann**, *Die Alkaliperborate im festen Zustand. Bemerkung zu einer gleichnamigen Abhandlung von H. Menzel*. Als Antwort auf die Abhandlung von MENZEL (C. 1928. I. 1275) bestätigen die Vff. auf Grund neuer Verss. die in einer früheren Arbeit (C. 1923. III. 724) beschriebene, mittels der Rk. gegen KJ-Lsg. gefundene Verschiedenheit zwischen echten Perboraten, z. B. $NH_4BO_3 \cdot \frac{1}{2} H_2O$, u. Pseudo-perboraten, z. B. $Na(BO_2 \cdot H_2O)_2$. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 180. 127—28. 8/4. Leipzig, physikal.-chem. Inst. d. Univ.)
MEINHARD-WOLFF.

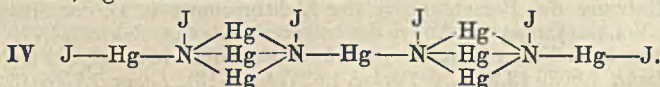
T. Batuecas, **A. Rancaño** und **J. Ibarz**, *Über die Dichte der Erdalkalicarbonate*. Vff. bestimmen mit Toluolpyknometer die D. von Erdalkalicarbonaten verschiedener Herkunft. Die gefundenen Werte (D_{25}^4) sind: $CaCO_3$ gefällt, KAHLBAUM, zur Analyse (Mg-haltig) 2,690; $CaCO_3$ aus gefälltem Oxalat, spektroskop. reinst 2,705; *Kalkspat* 2,713; *Aragonit* (D_{25}^{35}) 2,929; $SrCO_3$ gefällt, KAHLBAUM, zur Analyse 3,586; *Strontianit* 3,712; $BaCO_3$ gefällt, KAHLBAUM, zur Analyse 4,290; *Witherit* 4,284. Aus diesen Daten ergeben sich das Mol.-Vol. u. die Kontraktion nach SASLAWSKI (C. 1925. II. 1831) für *Aragonit* zu 34,2 bzw. 0,55, für *Strontianit* zu 39,8 bzw. 0,58, für *Witherit* zu 46,1 bzw. 0,61. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 27. 290—304. Mai. Madrid, Naturw. Fak., Analyt. Lab.)
R. K. MÜLLER.

H. C. Kremers und **L. L. Quill**, *Fraktionierte Hydrolyse von seltenen Erden durch Elektrolyse. Beobachtungen an den seltenen Erden*. XXXII. (XXX. vgl. C. 1929. I. 626.) Es werden die Trennungsmöglichkeiten bei den seltenen Erden kurz besprochen. Den Umstand, daß man bei der Elektrolyse an der Kathode Hydroxyde erhält, haben bereits DENNIS u. Mitarbeiter (vgl. z. B. Journ. Amer. chem. Soc. 40 [1918]. 174), sowie KREMERS u. NECKERS (C. 1928. I. 3044) zu einer Trennung auf Grund der verschiedenen Basizität benutzt. Vff. befassen sich namentlich mit der Trennung von Y von Ho u. Er bzw. von den Cererden. Als Anode diente ein Pt-Blech, als Kathode Molybdän (Hg, Cu, Ni u. Fe bewährten sich weniger). Der Anodenraum war durch einen porösen Porzellantiegel abgetrennt. Die Stromstärke betrug bis 10 Amp., die Stromausbeute 25—50%. Die Variation der kathod. Stromdichte zwischen 0,01 u. 0,5 Amp./qcm schien keinen Einfluß zu haben. Die verwendeten Lsgg. waren etwa 10%/ig; die Zellen faßten 2—80 l. Die Hydroxyde fielen körnig u. waren leicht zu filtrieren u. auszuwaschen. Wie sich aus den beigefügten Tabellen ergibt, war die Trennung eine recht gute; die Konz. einzelner Erden variieren zwischen Fraktion u. Mutterlauge um das 10-fache. Vom Standpunkt der Zeitersparnis u. Bequemlichkeit halten Vff. dieses Verf. allen anderen, die auf den Verschiedenheiten der Basizität beruhen, für überlegen. — Die Stellung des Y in der Basizitätsreihe: La, Ce (III), Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tu, Yb, Lu u. Sc ist nicht sicher. Die vorliegenden Verss. zeigen, daß es sicher weniger bas. ist als Nd u. Pr; nach BRITTON (C. 1926. I. 735) ist es sogar weniger bas. als Sm; es dürfte etwa beim Gd vor dem Dy stehen. (Trans. Amer. electrochem. Soc. 55. 6 Seiten. Urbana [Illinois]. Sep.)
KLEMM.

Samuel Henry Clifford Briggs, *Die Darstellung von einigen Metallchromaten*. SCHULZE (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 10 [1895]. 148) hatte durch Erhitzen von Lsgg. der Dichromate mit Hydroxyd im geschlossenen Rohr die n. Chromate von Cu, Zn u. Cd erhalten, u. Vf. hatte auch die n. Chromate von Ni u. Co dargestellt (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 63 [1909]. 325). BRITTON (C. 1926. I. 2313) hatte diese Verss. kritisiert. Vf. wiederholte daher die Verss. u. stellte neu in kristallisierter Form dar: $9 ZrO_2 \cdot 5 CrO_3 \cdot 12 H_2O$; $3 Al_2O_3 \cdot 2 CrO_3 \cdot 6 H_2O$; $2 Fe_2O_3 \cdot 4 CrO_3 \cdot H_2O$; $3 Sb_2O_3 \cdot 2 CrO_3$, sowie die Chromite $2 Sb_2O_3 \cdot Cr_2O_3$ u. $2 Bi_2O_3 \cdot 2 Cr_2O_3$. Mit Ausnahme der komplexen Fe-Verbb. von HENSGEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 12 [1879]. 1300) sind kristallisierte Chromate von Al, Fe u. Sb noch nicht beschrieben. In gleicher Weise wurden durch Einw. von Na_2CrO_4 auf einen großen Überschuß von hochkonz. Lsgg. der entsprechenden Dichromate die n. Chromate $CuCrO_4 \cdot 2 H_2O$, $CoCrO_4 \cdot 2 H_2O$ u. $CdCrO_4 \cdot H_2O$ in unl. Form erhalten. In Übereinstimmung mit den Beobachtungen von BRITTON bei Zn-Chromat konnten die n. Chromate von Ni u. Zn nicht erhalten werden. (Journ. chem. Soc., London 1929. 242—45. Febr.)
KLEMM.

Ernst Deußen, *Über die Zusammensetzung des Eisenfluorids*. Die Nachprüfung früherer Verss. (DEUSZEN, KESZLER u. LOESCHE, Monatsh. Chem. 28 [1907]. 163) ergab, daß das von BERZELIUS u. SCHEURER-KESTNER u. von WEINLAND (C. 1926. I. 1518) analysierte *Eisenfluorid* im W.-Geh. sich unterscheidet von dem, welches PETERS (Ztschr. physikal. Chem. 26 [1898]. 222) u. der Vf. in Händen hatten. Das erstere Salz enthält 4,5 Moll. Krystallwasser, das Salz von PETERS u. dem Vf. 3 Moll. Dargestellt wurde das Salz durch Auflösen von reinem Eisenhydroxyd in überschüssiger 40%ig. HF — in einem Fall unter Zugabe von etwas konz. HNO₃ — Abdampfen auf dem W.-Bad u. Stehenlassen bei sinkender Temp.; bei 20—25° schied sich FeF₃·3 H₂O zuerst feinkrystallin., dann in rosa gefärbten Krusten aus; die Krystalle wurden ohne Auswaschen mit W. zwischen Fließpapier abgepreßt, in verd. HF gel., dann ebenso nochmals ausgeschieden u. im Exsiccator über Kali, Natron oder CaCl₂ aufbewahrt, wobei sie sich längere Zeit unverändert hielten; an der Luft zers. sie sich unter Sichtbarwerden gelber Streifen u. Zunahme des Fe-Geh. — Fe wurde durch mehrmaliges Abrauchen mit konz. HNO₃, Eindampfen mit konz. HCl u. Fällung als Fe₂O₃ bestimmt. — Ein Fluorid der Zus. Fe₃F₈·10 H₂O, das früher angenommen wurde, gibt es nicht. — *Kruppstahl V 2 a* (mit 70% Fe, 23% Cr u. 7% Ni) wird von HF — stärker von 20%ig., schwächer von 10. u. 5%ig. — bei Zimmertemp. unter Herauslösen von Fe angegriffen, so daß er bei Anwendung freier HF Pt nicht zu ersetzen vermag. (Monatsh. Chem. 52. 107—16. Juni. Leipzig, Univ. Lab. f. angewandte Chem. u. Pharm.) BLOCH.

Maurice François, *Theorie der Mercurammoniums Salze (Jodide)*. (Vgl. C. 1928. I. 1639. II. 136.) Von Verb., die zugleich Hg, J u. N im Mol. enthalten, gibt es drei Klassen: α) Doppelsalze des Typus HgJ₂·2NH₄J. — β) Molekülverb. des HgJ₂ mit NH₃-Gas, unbeständige Verb., in denen NH₃ die Rolle des Krystallwassers bei Salzhydraten spielt u. aus denen es ohne chem. Rk., einfach durch Verflüchtigung, entfernt werden kann; sie enthalten Hg:J im Verhältnis 1:2 Atomen. — γ) Eigentliche Ammoniakverb.: beständige bas. Verb. mit dem Verhältnis Hg:J > 1:2; sie enthalten N nicht als NH₃ u. zu wenig H auf N, als zur Bldg. von NH₃ nötig wäre. — Die beiden bekannten Molekülverb. (β) sind HgJ₂·2NH₃ (I) u. 3HgJ₂·4NH₃ (II). Sie sind bei gewöhnlicher Temp. nur in NH₃-Atmosphäre beständig u. erleiden im Vakuum u. in W. die gleiche Dissoziation. Verb. I, für die eine Analysenmethode angegeben wird, hat bei 81° eine NH₃-Tension von 1 at. (Dampfdruckkurve ähnlich der des Wasserdampfes). Nach Verlust von 1/3 des NH₃ — Übergang in Verb. II — werden die Zers.-Drucke niedriger u. es erscheint rotes HgJ₂ (Beweis für die Natur als Molekülverb.). I enthält freies NH₃ bei Drucken über 37 mm, II über 2 mm; I ist beständig in NH₃-Lsgg., deren Geh. > 51 g in l, II in Lsgg., deren Geh. < 51 g u. > 1,836 g im l beträgt. In Ggw. großer Mengen NH₃ geeigneter Konz. erleiden die beiden Verb. in begrenzten u. umkehrbaren Rkk. Umsetzung, die im wesentlichen in einem teilweisen oder vollständigen Ersatz der H-Atome durch Hg-Atome besteht. Konz. NH₃ führt weißes HgJ₂·2NH₃ in braunes krystallisiertes Hg₂NJ (III) (*Dimercurammoniumjodid*) + NH₄J + etwas Hg über; die Rk. hört auf, wenn der Geh. des NH₃ an NH₄J einen bei gegebener Temp. konstanten Wert η für l erreicht hat. Verd. NH₃ führt weißes 3HgJ₂·4NH₃ (= Hg₃H₁₂N₄J₆) über in braunes krystallisiertes Hg₂N₄J₆ (IV) in einer Rk., die sich umkehrt, wenn in l NH₃ mehr als η NH₄J enthalten ist. Die Rolle des NH₃ bei diesen Rkk. u. die Bldg. der Mercurammoniumjodide besteht also in dem Ersatz der H-Atome der Additionsverb. durch Hg-Atome: J·NH₃·Hg·NH₃·J → J·N·Hg₂·N·J. Dies geschieht dadurch, daß NH₃ den Molekülverb. das J als NH₄J entreißt, ohne Hg wegzunehmen (ähnliche Wrkg. hat KOH). — Auch H-haltige Zwischenverb. existieren: als Prod. einer Nebenrk. von konz. NH₃ (186 g im l) auf I konnte der Vf. ein *Monomercuriammoniumjodid*, HgH₂NJ, bei der Rk. von 1/10 konz. NH₃ (18,6 g im l) mit II eine braunschwarze krystallisierte Verb. Hg₂H₂N₄J₄ gewinnen. — In den beiden Additionsverb. I u. H, den Ausgangsstoffen für die eigentlichen Ammoniakverb., sind N-Ketten anzunehmen, in I eine Kette aus 2, in II eine Kette aus 4 N-Atomen. In den Ammoniakverb. (γ) bleiben diese Ketten erhalten, weshalb ihre Formeln zu verdoppeln sind, z. B. zu Hg₄N₂J₂ für III. Ihre Konstitutionsformeln behalten die Form der Additionsverb., nur sind die H-Atome durch Hg ersetzt, vgl. nachstehende Formel:



Die MILONsche Base ist das dem Jodid, Chlorid etc. des *Dimercurammoniums*, z. B. $\text{Hg}_2\text{NCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, entsprechende *Oxyd*, $\text{Hg}_2\text{NOH} \cdot n \text{H}_2\text{O}$. Diese Verwandtschaft zeigt sich darin, daß bei zweitägigem Schütteln der wss. Lsg. der Base mit farbloser H_2 , HBr oder HCl sie quantitativ in die Halogenide — die so bequem u. rein zu erhalten sind — u. W . übergeht. (Ann. Chim. 11. 22—43. Jan.-Febr.) BLOCH.

Ernst Beutel und Artur Kutznigg, *Über die Einwirkung von Ferrocyankalium auf Silber und auf einige schwerlösliche Silberverbindungen*. $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lsgg. lösen beim Kochen im Luftstrom feinverteiltes Ag unter Bldg. von $\text{KAg}(\text{CN})_2$ u. $\text{Fe}(\text{OH})_3$, was auf die unter Bldg. von KCN erfolgende Zers. des $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ zurückzuführen ist. Auflösung des Ag auch schon in der Kälte. Ag-Sole werden durch KCN augenblicklich entfärbt; $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ wirkt langsamer u. vergrößert anscheinend zunächst den Dispersitätsgrad. Wegen seines unmittelbaren, wenn auch geringen Lösungsvermögens für Ag kann $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ als milder Abschwächer für *photograph. Platten* dienen. Möglicherweise handelt es sich bei Zimmertemp. um eine direkte Auflösung analog der Rk. für Au . — Die Löslichkeit von *Ag-Ferrocyanid* liegt zwischen derjenigen von AgCl u. AgBr , kommt der letzteren aber viel näher. *Ag-Ferrocyanid* ist auch bei Zimmertemp. in überschüssiger gesätt. $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lsg. weitgehend l., wahrscheinlich zunächst unter Bldg. von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Sol u. $\text{KAg}(\text{CN})_2$. In h. konz. HCl ist *Ag-Ferrocyanid* ll. — AgCl löst sich in $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lsgg., u. zwar in sd. h. verd. Lsgg. vermöge der unter KCN erfolgenden Zers. des $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, in der Kälte in einem starken Überschuß konz. Lsg. infolge Umsetzung zu *Ag-Ferrocyanid*. Ähnlich verhalten sich auch AgBr , AgJ , Ag_2CO_3 , Ag_2O u. Ag_2CrO_4 , während Ag_2S nicht gel. wird. AgCl-Sol läßt sich in der Kälte leicht in Lsg. bringen. Milchiges AgCN-Sol wird durch wenige Tropfen gesätt. $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lsg. klar molekulardispers gel., festes AgCN erfordert einen beträchtlichen Überschuß konz. Lsg.; bei der Auflösung wurden intermediär Krystalle von $\text{KAg}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ isoliert, unl. in NH_3 , ll. in KCN . — Bei dem Silbersud von BEUTEL (Bewährte Arbeitsweisen der Metallfärbung, S. 50) ist NH_3 u. in geringerem Maße K_2CO_3 an der Rk. beteiligt; bei dem Silbersud von F. HARTMANN (Das Färben der Metalle, S. 345) bildet sich bei Anwendung von getrocknetem AgCl $\text{Fe}(\text{OH})_3$, mit frisch gefälltem AgCl ein grüner, schlammiger, Cyan enthaltender Nd. KClO_3 u. $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ wirken bei diesen Konz. auch in sd. Lsg. nicht sichtbar aufeinander ein. Ein grüner Nd. ist auch bei Ersatz des KClO_3 durch KNO_3 zu beobachten, alkal. Hypochloritlsg. oder Na-Perborat wirkt in der Hitze zersetzend unter Bldg. von $\text{Fe}(\text{OH})_3$, KCN u. HCN . — Vers., die als Silbersud beschriebene Lsg. (doppelte NaCl-Menge , mit W . auf das doppelte Vol. verd.) für galvan. Versilberung anzuwenden, verliefen, besonders in der Wärme, befriedigend. Mit einer durch Auflösen von gefälltem AgCl in der eben ausreichenden Menge k. konz. $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lsg. u. Verdünnung auf das 5-fache Vol. hergestellten Badfl. wurden auf Cu u. Messing schöne Ndd. erzielt. (Monatsh. Chem. 51. 369—80. April. Wien, Hochschule f. Welthandel.) KRÜGER.

William Foster, *Inorganic chemistry for colleges*. New York: van Nostrand 1929. (837 S.) S. 3.90.

[russ.] B. Menschutkin, *Kursus der allgemeinen (anorganischen) Chemie*. 2. Neubearb. Aufl. Moskau: Techn. Staatsverlag 1929. (600 S.) Rbl. 4.90.

Willy Skaliks, *Über einige Doppelverbindungen von Alkali-Carbonaten mit Erdalkali-Carbonaten*. Halle: M. Niemeyer 1928. (V, 39 S.) 4^o. = Schriften d. Königsberger Gelehrten Gesellschaft. Naturwissenschaftl. Klasse. Jahr 5, H. 6. M. 6.—.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Hawsworth Collins, *Die Collinsschen Zahlen der Mineralien*. X. Fortsetzung von IX. (C. 1929. I. 1556.) *Neutrales Na-Hypophosphit*, Lichtbrechung 1,4714 (D. 1,8234), $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_6 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ 1,4693 (1,745), $\text{NaHPO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ 1,488 (1,853), *Dinatriumphosphat* $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ 1,4463 (1,508), $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ 1,45503 (1,6625), $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ 1,4741 (1,924), $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1,4753 (2,059), $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ 1,459 (1,824), $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 1,4708 (1,853), *Waveleit* 1,526 (2,314), *Türkis* 1,6046 (2,61), *Malladrit* Na_2SiF_6 1,3006 (2,714). (Chem. News 318. 184—86. 15/3.) ENSZLIN.

Hawsworth Collins, *Die Collinsschen Zahlen der Mineralien*. XI. (X. vgl. vorst. Ref.) Fortsetzung der Berechnungen der Lichtbrechung u. D. der Mineralien. Das relative At.-Vol. des Cu beträgt 9,54 u. der entsprechende opt. Faktor 14,77. Die theoret. Lichtbrechung bzw. D. (in Klammer) beträgt: *Gerhardtit* $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2)$ 1,714 (3,40), *Malachit* 1,8036 (3,917), β -*Türkis* 1,62574 (2,713), *Lasur* 1,7587 (3,805), *Erinit*

1,844 (3,992), *Pseudomalachit* $(\text{CuOH})_2\text{PO}_4$ 1,7842 (3,6), *Langit* $\text{Cu}_4\text{SO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ 1,754 (3,48), *Chalkanthit* 1,5458 (2,281), *Xonothit* 1,581 (2,7), *Cuspidit* $\text{Ca}_2\text{SiO}_3\text{F}_2$ 1,596 (2,98) u. *Mullit* 1,64056 (3,04). (Chem. News 138. 273—75. 3/5.)

ENSZLIN.

B. Goßner und **F. Mußnug**, *Die Gitterkonstanten und die systematische Stellung von Wollastonit*. Aus Schichtliniendiagrammen ergaben sich die Abstände $a = 15,31 \text{ \AA}$, $b = 7,35 \text{ \AA}$ u. $c = 7,08 \text{ \AA}$. Die Koordinatenachsen sind hierbei ident. mit den in HINTZES Handb. d. Min. benutzten; das Kristallograph. Achsenverhältnis $a_1 : b_1 : c_1 = 1,052 : 1 : 0,965$ wird ersetzt durch das röntgenograph. $a : b : c = 2,104 : 1 : 0,965$, der Winkel $\beta = 95^\circ 25'$ bleibt erhalten. Einzelne Diagramme zeigten insofern Besonderheiten, als die Schichtlinien ungerader Nummer (nahezu) ausfielen, wodurch der Anchein einer halb so großen Periode erweckt wurde. Die D. wurde nach der Schwebemethode zu 2,899 bestimmt; mit dieser Zahl u. den oben angegebenen Kantenlängen berechnet sich der Inhalt des Elementarkörpers zu $z = 11,93$, also 12 Moll. SiO_3Ca . Mit Sicherheit kann gesagt werden, daß Wollastonit zu einer der Raumgruppen C_{2h}^1 , C_{2h}^2 , C_{2h}^4 oder C_{2h}^5 gehört; die weitere Abgrenzung ist nicht so bestimmt, weil „zufällige“ Auslöschungen denkbar sind, Vf. hält C_{2h}^5 für wahrscheinlich. Wollastonit ist in seinen Gitterdimensionen u. seinem Mol.-Vol. beträchtlich von *Enstatit* u. *Diopsid* verschieden, dagegen zeigt er mit *Rhodonit* einige Ähnlichkeit u. stellt also nicht einen (in struktureller Hinsicht) dritten Typus der Metasilicate dar. Das Wesen dieser strukturellen Beziehung scheint für den Aufbau von Silicaten allgemein zu sein u. in einer Aufteilbarkeit des Elementarkörpers in einzelne Teilkörper zu bestehen; diesen Teilkörpern kommt innerhalb der gleichen Gruppe größte Ähnlichkeit in den Dimensionen u. dem Inhalt zu. Der größere Elementarkörper des einzelnen Gliedes einer solchen Gruppe entsteht dadurch, daß sich mehrere Teilkörper in gesetzmäßiger Weise aneinander reihen. — Vf. erwähnt auch eine Beziehung von *Rhodonit* zu *Anorthit*, somit von Wollastonit zu *Anorthit*. (Ztrbl. Mineral., Geol. Paläont., Abt. A. 1929. 175—85. München.)

SKALIKS.

S. Kano, *Glauconit in Karafuto*, In Karafuto wurden größere Glauconitlager gefunden mit einem Geh. 1,9 bis $2,7\frac{7}{10}$ $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$. Derselbe kann für Düngezwecke wichtig werden. (Journ. Fuel Soc. Japan 8. 65—68. Mai. Karafuto Prefect. Government.)

ENSZLIN.

Joseph K. Marsh, *Die seltenen Erden in Gemeinschaft mit Uraniniten*. Es wurden Pechblenden aus Joachimsthal, Katanga (Congo), Indien, Morogoro (Tanganyika), Cornwall u. Norwegen untersucht u. ihr Prozentgeh. an seltenen Erden mit ihrem geolog. Alter verglichen. Die seltenen Erden wurden spektrograph. analysiert. Vf. kommt zu dem Schluß, daß die seltenen Erden nur Begleiter, nicht aber echte Bestandteile der Pechblenden sind. (Philos. Magazine [7] 7. 1005—11. Juni. Belfast, Univ.)

WRESCHNER.

V. Cuvelier, *Bestimmung von Co^+ und Co^{++} in Kobaltverbindungen*. Nach dem Verf. von WILLARD u. HALL (C. 1923. II. 221) unter Anwendung von Diphenylamin als innerem Indicator nach GILLIS u. Vf. (vgl. C. 1929. I. 1715) wurde nachgewiesen, daß im *Heterogenit* nicht Co^+ , sondern nur Co^{++} vorkommt. Der sog. *Heterogenit* von Katanga ist kein *Heterogenit*, sondern ein Mineral der Zus. $3 \text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{CuO} \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, Brechungsindex 1,85. (Natuurwetenschappelijk Tijdschr. 11. 123—30. Gent, Univ.)

GROSSFELD.

A. Tornquist, *Die Vererzungsperioden in den Ostalpen*. Die zahlreichen Lagerstätten der Ostalpen sind im Verlaufe mehrerer Vererzungsvorgänge in verschiedenen geolog. Zeiten entstanden. (Metall u. Erz 16. 241—46. Mai. Graz, Techn. Hochschule.)

ENSZLIN.

J. A. Allan, *Salz und Gips in Alberta*. Salz u. Gips sind eng aufeinander angewiesen. In Alberta kommen sie zum Teil als Absätze von Quellen, zum Teil als Bergsalz verschiedener Reinheit in Form von Linsen u. als Ausblühungen im Dolomit vor u. werden teilweise primitiv abgebaut. (Canadian Mining metallurg. Bull. 1929. 765—87. Juni.)

ENSZLIN.

V. Dolmage, *Die Herkunft der Copper Mountainerze*. Vortrag über die Cu-führenden Schichten von Copper Mountain. Diese kommen in einem Syenit-Pegmatit vor u. enthalten etwa $2,17\frac{7}{10}$ Cu als Kupferkies neben Bornit. (Canadian Mining metallurg. Bull. 1929. 788—802. Juni.)

ENSZLIN.

A. R. Chambers, *Bemerkungen über Salz und Salinen Neuschottlands*. Beschreibung der Salzlagerstätten u. der Verarbeitung der Salze. (Canadian Mining metallurg. Bull. 1929. 752—64. Juni.)

ENSZLIN.

K. Stockfisch und **W. Benade**, *Untersuchung von Mooren für balneologische Zwecke*. Die chem. Unters. erstreckt sich auf Feststellung der allgemeinen Zus. (W.-Geh., Sand, Reinsache u. organ. Substanz). Für balneologische Zwecke dürfte ein Sandgeh. von 25% u. mehr (berechnet auf Trockensubstanz) als ungünstig anzuspochen sein. Der Geh. an organ. Substanz — berechnet nach Substanz—Wassergeh.—Glührückstand — betrug bei den untersuchten Mooren 87,7—97,7% der Trockensubstanz, außer bei zwei therapeut. sehr wirksamen Mooren (64,9 u. 57,9%), die auch in anderer Hinsicht aus dem Rahmen fallen. Bei der Best. der wichtigsten anorgan. Bestandteile wird eine Vorschrift für wasserlösliche Stoffe gegeben. Diese bilden mit wenig Ausnahmen nicht über 1% der Trockensubstanz. Die analyt. gefundene Salzmenge ist größer als die im Moorbad zur Wrkg. kommende. Die Asche enthält Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO u. MgO ; ermittelt wurden der oft nicht unerhebliche Geh. an SO_2 im HCl -Auszug u. S nach ESCHKA. Den Mediziner interessiert hauptsächlich der Geh. an Sulfaten u. freier H_2SO_4 . Zur Charakterisierung der organ. Substanz wurden ermittelt: Harz- u. Bitumenanteile durch Bzl.-A.-Extraktion nach GRÄFE, die Gesamthuminsäuren nach ODÉN u. die hydrolysierbaren Anteile, insbesondere Cellulose, nach einer modifizierten KEPPELER-Methode zur Best. des Verrottungsgrades. Reaktionszusatzand. Niederungsmoore können neben Sulfaten u. Bisulfaten durch Oxydation von Sulfiden gebildete H_2SO_4 („akt. Acidität“) enthalten; pH , bestimmt in wss. Aufschlammung potentiomet. nach TRÉNEL u. der freien H_2SO_4 entsprechend, liegt zwischen 3,0 u. 6,2, ist bei sehr mineralreichem Moor mit 9,43% SO_2 u. 7,75% Sulfid-S nicht mehr als 0,1. — Physikal. Unters. Das spezif. Gewicht des feuchten Moors schwankt zwischen 1,36—1,76 u. kann trotz annähernd gleichen Geh. an organ. Substanz differieren (ebenso die Menge organ. Substanz bei gleichem spezif. Gewicht). Die Wasserkapazität, bestimmt ähnlich dem Wasseraufsaugungsvermögen von Einstreumitteln nach TACKE, ergibt sich zu $(b-a) \cdot 100/a$, worin a = angewandte Menge Moortrockensubstanz, b = Gewicht des mit W. gesätt. Moores, u. ist den Mooren in ganz verschiedenem Grade eigentümlich, wogegen die Konsistenz der wassergesätt. Moormasse für die verschiedenen Moore sehr ähnlich ist; die für Badezwecke geeignete Konsistenz wird beim Verdünnen der wassergesätt. M. mit einer 25% der Wasserkapazität betragenden W.-Menge erreicht. Die Vff. führen ein die Verteilungszahl. a ccm W. + b ccm Moor = $a + b$ ccm Vol. bei voller Wasserkapazität; in diesem Vol. ist das Moor im W. gleichmäßig verteilt; dieser Raum ist x -mal größer, als dem Vol. der Moormasse entspricht; x ist dann die Verteilungszahl; sie schwankt zwischen 10 u. 25; mit ihrer Zunahme steigt auch das Quellungsvermögen. Das therm. Verh. ist für die balneolog. Verwendung am wichtigsten. Das Moor muß neben hoher Wärmekapazität geringe Wärmeleitfähigkeit u. Wärme konvektion besitzen. Die spezif. Wärme, für deren Best. ein calorimetr. Verf. angegeben wird, liegt zwischen 0,64 u. 0,85. — Ermittelt wird auch die „relative Wärmefortpflanzungsgeschwindigkeit“, die Angabe, nach wieviel mal längerer Zeit die erste Temp.-Zunahme zu beobachten ist als bei W.; ihre Werte (gefunden 4,25—9,3) schließen Wärmeleitfähigkeit u. Wärme konvektion ein, zu deren Best. die Methode von KIONKA nur als Orientierungsmittel geeignet ist. Wärmeleitfähigkeit + Konvektion werden durch eine „Kugelmethode“ ermittelt; diese Zahlen liegen 30- u. mehrfach höher als bei W. — Weiter wären noch als konventionelle Methoden einzuführen: Die Best. des Adsorptionsvermögens u. die genauere Ermittlung der Quellungswärme. (Ztschr. angew. Chem. 42. 663—68. 15/6. Berlin, Preuß. Geolog. Landesanstalt.) BLOCH.

Carl Hintze, Handbuch der Mineralogie. Bd. 1: Elemente, Sulfide, Oxyde, Haloide, Carbonate, Sulfate, Borate, Phosphate. Lfg. 29. = Der ganzen Reihe 41. Lfg. Hrsg. von Gottlob Linck. (S. 3831—3990.) Berlin: W. de Gruyter & Co. 1929. 8°. nn M. 15.—.

Kopaczewski, Physico-chimie des eaux minérales. Paris: Gauthier-Villars et Cie. 1929. (62 S.) Br.: 18 fr.

Lucas Fernandez Navarro, El Mundo de los Minerales. 2. éd. Madrid: Espasa-Calpe, S. A. 1929. (94 S.) 8°. Los libros de la naturaleza. Primera Serie. Ptas. 1.75.

D. Organische Chemie.

W. N. Haworth und **E. L. Hirst**, *Organische Chemie*. I. *Aliphatischer Teil*. Fortschrittsbericht. (Annual Reports Progress Chemistry 25. 67—110.) POETSCH.

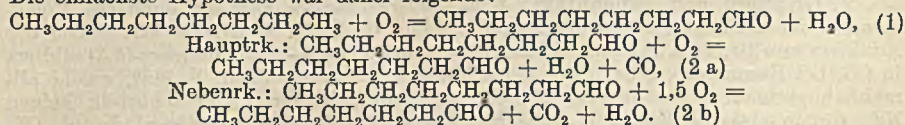
C. K. Ingold, *Organische Chemie*. II. *Homocyclischer Teil*. (I. vgl. vorst. Ref.) Fortschrittsbericht. (Annual Reports Progress Chemistry 25. 111—63.) POETSCH.

S. G. P. Plant, *Organische Chemie*. III. *Heterocyclischer Teil*. (II. vgl. vorst. Ref.) Fortschrittsbericht. (Annual Reports Progress Chemistry 25. 163—97.) POE.

John R. Campbell, *Die Wirksamkeit verschiedener Katalysatoren auf den Verlauf der Oxydation von Methan mittels Sauerstoff*. VI. verwandte für seine Verss. ein Gemisch von 2 Teilen CH_4 u. 1 Teil Sauerstoff. Das Gasgemisch zirkulierte bei verschiedenen Temp. unter vermindertem Druck in einer geschlossenen Verbrennungsapparatur. Als Katalysatoren wurden Pt, Pd, Ag, Cu u. Vanadiumoxyde untersucht. Die besten Ausbeuten an CO_2 wurden erreicht bei Anwendung von Palladiumschwarz, das bei 450° die höchsten Werte für CO_2 ergab, während bei Gebrauch von Platinschwarz eine um 100° höhere Temp. erforderlich war. Pt-Asbest ist weniger wirksam. Bei Cu beginnt die Rk. bei etwa 300° , jedoch wird erst bei 700° das Maximum der CO_2 -Ausbeute erreicht. Bei Anwendung von Ag ist die Rk. bei 610° beendet. Als günstigster Katalysator neben Pd u. Pt erwiesen sich Vanadiumoxyde, bei denen erst bei 480° eine merkl. Rk. zwischen den Gasen einsetzt, die indessen bereits bei 580° beendet ist. Zwischenprodd. der Rk. zwischen CH_4 u. O_2 konnten nicht in nennenswerten Mengen isoliert werden, da bei Anwendung der genannten Katalysatoren sich die einzelnen Oxydations- oder Zersetzungsrrk. sehr rasch ablösen. (Journ. Soc. chem. Ind. 48. T 93—97. 3/5. Glasgow, Royal Techn. College.) SIEBERT.

Robert N. Pease, *Charakteristiken der nichtexplosiven Oxydation von Propan und den Butanen*. VI. studierte die Rkk. von Gemischen von Sauerstoff mit Propan u. Butanen, indem er bekannte Volumina der reagierenden Stoffe mit bekannter Geschwindigkeit durch eine Rk.-Röhre leitete u. die Abgase sammelte u. analysierte. Die fl. Prodd. wurden nicht analysiert. Die Rkk. können in 3 Typen klassifiziert werden, entsprechend folgenden Beispielen: I. Ungesättigtheit durch Dissoziation $C_3H_8 \rightarrow C_3H_6 + H_2$. II. Ungesättigtheit durch Oxydation $C_3H_8 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow C_3H_6 + H_2O$. III. Aldehydrk. $C_3H_8 + 2 O_2 \rightarrow CO + 2 H_2O + CH_3CHO$. Typus I u. II zeigen mehr oder weniger n. homogene Gasrkk. an, die bei 500 — 600° auftreten, aber von der Induktion durch Typus III bei niederen Temp. in einem Umfange abhängig sind, der sich mit der Temp. vergrößert. Typus III beginnt bei Temp. von 300 — 350° u. zeigt alle Anzeichen einer Kettenrk. Sein Auftreten ist spontan, u. gleichzeitig ist er gegen verhältnismäßig geringe Änderungen in den Rk.-Bedingungen empfindlich. Insbesondere wird er durch eine mit Pyrexglasstücken beschickte Röhre unterdrückt, besonders wenn diese mit KCl bedeckt sind, ebenso wie durch die Benutzung eines Rk.-Rohres von geringem Durchmesser. Eine Erniedrigung des Druckes auf einige mm hat einen ähnlichen Einfluß. Verdünnen mit O_2 , Methan, N_2 , CO_2 oder H_2 drückt die Rk. in einem Betrage herab, der in der genannten Reihenfolge ansteigt; diese Wrkg. ist bei höheren Temp. größer. Unter diesen Bedingungen hat die Rk. einen negativen Temp.-Koeffizienten, obgleich sie eventuell explosionsartig wird. Ein Überschuß an KW-stoff befördert die Rk. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 1839—56. Juni. Princeton [N. J.], Univ.) KINDSCHER.

J. C. Pope, F. J. Dykstra und Graham Edgar, *Der Mechanismus der Dampfphasenoxydation isomerer Octane*. I. *n-Octan*. Vff. leiteten Octandampf u. Luft durch ein erhitztes Glasrohr u. analysierten das entstehende Gas. Ähnliche Verss. wurden mit *n-Heptaldehyd* u. *n-Butyraldehyd* vorgenommen. Die Ergebnisse führen zu dem Schluß, daß die Rk. beim Octan unterhalb 650° entsprechend einem sehr einfachen Mechanismus fortschreitet. Das Auftreten von Aldehyd u. W. unter den Rk.-Prodd., die invariable Ggw. von beträchtlichen Mengen Aldehyd unter allen Bedingungen u. die allgemeine Ähnlichkeit der Oxydationskurven von *n-Octan* u. den Aldehyden beweist, daß das prim. Oxydationsprod. des Octans ein Aldehyd ist, u. daß dieser Aldehyd weiterhin unter Bldg. anderer Aldehyde mit niedrigerem Mol.-Gew. oxydiert wird. Die einfachste Hypothese war daher folgende:



Angenommen wurde, daß sich Rk. 2 in derselben Weise fortsetzt u. einen Aldehyd von der nächst niederen C-Zahl gibt. Diese Hypothese wurde folgendermaßen geprüft: 1. Entsprechend obiger Annahme unterscheidet sich die Oxydation des *n-Octans* von der einer Aldehyds nur durch die Sauerstoffmenge, die notwendig ist, um Octan in

Octaldehyd zu verwandeln. Daher würde unter Bedingungen, bei denen kein unoxydiertes Octan verbleibt, die Zahl der Moll. Sauerstoff, die vom Octan verbraucht wurden, um 1 Mol. größer sein, als diejenige, die durch Heptaldehyd oder Butyraldehyd für entsprechende Mengen von CO u. CO₂ verbraucht wird. Die Ergebnisse von Berechnungen, die auf Kurven basieren, bei denen die Summe der Moll. CO u. 1,5 × der Moll. CO₂ dem experimentellen Sauerstoffverbrauch gegenübergestellt sind, zeigen, daß die Kurve für Heptaldehyd u. Butyraldehyd von der des n-Octans um 1 Einheit differiert. 2. Der Totalsauerstoffverbrauch des n-Octans bei irgendeiner Temp. sollte daher die Summe der Einheit (Rk. 1) + den Moll. gebildetes CO (Rk. 2 a) + 1,5 × den Moll. CO₂ (Rk. 2 b) sein; während für Heptaldehyd u. Butyraldehyd der Totalsauerstoffverbrauch die Summe der Moll. CO₂ + 1,5 × der Moll. des erzeugten CO₂ sein sollte. Die Berechnung u. die experimentellen Ergebnisse zeigten überraschend gute Übereinstimmung. Jeder Angriff der Aldehydkette an anderer Stelle als am Ende würde einen größeren Sauerstoffverbrauch für eine gegebene Menge Kohlenoxyde benötigen, als experimentell gefunden wurde. Über die Art des Angriffs geben die Ergebnisse hinsichtlich einer Peroxydbldg. wenig Anhaltspunkte. Spuren von Stoffen, die mit wss. KJ reagieren, wurden in den fl. Oxydationsprodd. gefunden, ihre Konz. wechselte aber sehr wenig. Wenn diese Stoffe Peroxyde sind, die den anfänglichen Angriff des KW-stoffs begleiten, so müssen sie auch bei der weiteren Oxydation der Aldehyde auftreten, da sie bei Temp. erscheinen, bei denen verschiedene Moll. O₂ verbraucht sind, u. auch bei niederen Temp., bei denen die prim. Oxydation hauptsächlich beteiligt ist. Es konnten auch keine Anzeichen für die Bldg. von Alkoholen gewonnen werden. Es scheint aber ein deutlicher Unterschied in der Natur der Rkk. zu bestehen, die CO u. CO₂ liefern. Die letztere Rk. bleibt durch den Erhitzungsgrad unbeeinflusst u. zeigt keinerlei plötzliche Änderung in irgendeinem Punkt. Sie wird kein bedeutender Faktor in der Totalrk., bis Temp. oberhalb 650° erreicht sind. Offensichtlich ist sie eine Nebenrk. Die Rk., die zur Bldg. von CO führt, scheint von ganz anderer Art zu sein. Die Plötzlichkeit, mit der sie bei ca. 270° erscheint, der scharfe Abfall ihres Temp.-Koeffizienten bei etwas höheren Temp. u. ihr Begleitetsein von Druckwellen u. Luminescenzerscheinungen beweisen, daß sie zu den photochem. „Kettenrkk.“ gehört. Dies wird gestützt durch Vers., bei denen die Rk.-Röhre mit Glasröhren zur Vergrößerung der Oberfläche gefüllt war. Unter diesen Bedingungen wurde die CO-Bldg. wesentlich gehemmt, während die CO₂-Bldg. wenig beeinflusst wurde. Beim Heptaldehyd allein schreitet die Bldg. von CO langsam, bei niederen Temp. u. ohne das Auftreten von Wellen u. Luminescenz vorwärts. Bei hohen Temp. (660—670°) für n-Octan u. bei höheren als 570° für Heptaldehyd u. Butyraldehyd schreitet die Oxydation prakt. explosionsartig unter Bldg. von CO₂ u. W. vorwärts. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 1875—89. Juni. Yonkers [N. Y.]) KINDSCHER.

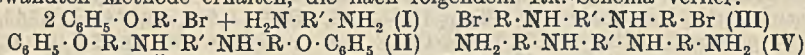
H. I. Waterman, P. van't Spijker und H. A. van Westen, *Darstellung von Amylen mit einer theoretischen Wasserstoffzahl.* Als Ausgangsmaterial diente ein Amylen von KAHLBAUM, aus welchem eine unterhalb 36° sd. Fraktion von $n_D^{20} = 1,3811$ u. Br-Zahl 208,4 (ber. 228,1) abgeschieden wurde. Dieselbe wurde in CCl₄ bei —15 bis —10° vorsichtig bromiert, nach beendeter Rk. mit W. gewaschen, mit CaCl₂ getrocknet, nach Entfernung des CCl₄ im Vakuum dest. Erhalten über 50% eines Dibromidgemisches von Kp.₁₇ 58—62,5°. Dieses wurde mittels des Zn-Cu-Paares in W. bei 60° debromiert. Das regenerierte Amylen (25% des ursprünglichen Prod.) besaß Kp.₇₆₀ 36,8—38,4°, $n_D^{20} = 1,3856$, Br-Zahl (in CCl₄) 229,0, Rhodanzahl (nach 42 bzw. 67 Stdn.) 228,5, H-Zahl 100,8% (dazu vgl. C. 1929. I. 2118). Das bei letzterer Best. erhaltene Pentan war prakt. gesätt. gegen Br u. besaß Kp. 28,0—28,5°, $n_D^{20} = 1,3545$, war also im wesentlichen 2-Methylbutan. Das Amylen war demnach, wenigstens hauptsächlich, CH₃·CH: C(CH₃)₂. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48. 612—15. 15/6.) LINDENBAUM.

V. Grignard und Tchëoufaki, *Neue Untersuchungen über die additiven Eigenschaften der α-Diacetylenkohlenwasserstoffe.* (Vgl. C. 1929. I. 2156.) Vff. haben die Addition von Br, H u. HBr an α-Diacetylene untersucht. — *Tetradekadiin-(6,8)* addiert in CS₂ bei Raumtemp. 2 Br₂. Die Verb. bildet Prismen aus Chlf., F. 118°, welche allmählich verharzen. Sie liefert, 10 Stdn. mit HgCl₂ in verd. A. geschüttelt, keinen Nd., dürfte also die Konst. C₅H₁₁·CBr: CBr·CBr: CBr·C₅H₁₁ besitzen. In sd. CS₂ entsteht wenig derselben Verb. u. viel Harz. Gibt man aber das Br bei —10 bis —5° langsam zu, so wird nur 1 Br₂ addiert. Nach Verdampfen im Vakuum u. Dunkeln bei ca. 0° hinterbleibt die Verb. C₁₄H₂₂Br₂ als dicke, gelbe Fl., welche sich schnell bräunt u. bei der Dest. selbst unter 6 mm zum größten Teil verharzt, aber teilweise in 1-Brom-

säure neutralisiert usw. Erhalten 9 g I, ferner hochsd. Autokondensationsprod. des Methylheptenons. Auch die bei der Darst. von I aus Geraniol erhaltene 4. Fraktion lieferte ein solches Kondensationsprod. von der Zus. $C_{16}H_{26}O$, Kp.₁₆ 174—180°, wodurch die Zwischenbildg. von Methylheptenon bewiesen ist. — *Methylheptenylchlorid*. Aus I nach HELFERICH u. DOMMER (C. 1921. I. 146). Kp.₁₅ 59—61°. Reagiert nicht mit Mg. — *Methylheptenylbromid*, $C_8H_{15}Br$. Aus I u. PBr_3 (15% Überschuß) in CCl_4 unter Kühlung, später 30 Min. kochen, in W. gießen, mit 5%ig. NaOH neutralisieren. Äther. riechende Fl., Kp.₁₄ 71—72°, D_4^{17} 1,146, n_D^{17} = 1,4720. Addiert Br, entfärbt $KMnO_4$. Ozonisierung ergab 6% $H \cdot CHO$, 16% $H \cdot CO_2H$ u. 76% Aceton. Die Menge der α -Form ist also von 10 auf 22% erhöht worden, wahrscheinlich infolge Isomerisierung durch etwas gebildeten HBr, analog der Isomerisierung des d-Citronellols durch HCl (GRIGNARD u. DOEUVRE, l. c.). Das Bromid reagiert leicht mit Mg nach Zusatz einer Spur J. Es ist auch im D. R. P. 423544 (C. 1926. I. 3635) beschrieben. — Läßt man I in sd. HJ (D. 1,7) tropfen, so daß das Rk.-Prod. ständig abdest., so erhält man ein wenig Methylheptenoxyd, ferner ein Gemisch von Mono- u. Dijodderiv., verunreinigt durch freies J.

Die bei der Darst. von I aus Geraniol erhaltene 3. Fraktion wurde zur Zers. des Geraniols noch 3-mal mit alkoh. KOH behandelt u. lieferte fast reines *d-Citronellol*. Konstanten vgl. GRIGNARD u. DOEUVRE (l. c.), jedoch D_4^{17} 0,866 (nicht 0,856). *Allophanat*, F. 105—106° (korr.). Über Ozonisierung, Reinigung mit $C_6H_5 \cdot COCl$ u. Isomerisierung mit HCl vgl. ebenfalls l. c. Da KOH erfahrungsgemäß die Doppelbindung in diesen Terpenverb. nicht verschiebt, darf man annehmen, daß das natürliche d-Citronellol annähernd 20% α - u. 80% β -Form enthält. Die isomerisierende Wrkg. des HCl ist zu erklären durch Addition des Agens, wobei die α - u. β -Form dasselbe Prod. liefern, u. Wiederabspaltung in beiden möglichen Richtungen. Das über das Benzot gereinigte d-Citronellol ist der echte opt. Antipode des l-Rhodinols von BARBIER u. BOUVEAULT. Die kleine Differenz der Drehwerte ist auf partielle Racemisierung zurückzuführen, welche bei den beiden Isomeren nicht gleich verläuft. (Bull. Soc. chim. France [4] 45. 351—64. April. Lyon, Fac. des Sc.) LINDENBAUM.

Zoltán Földi, Beitrag zur Kenntnis mehrwertiger Amine und schwefelhaltiger Diamine. In der bisher wenig untersuchten Gruppe der höher molekularen Polyamine, die alkaloidähnliche Eigg. zeigten u. starke physiolog. Wrkgg. ausübten, sind bisher nur das Diäthylentriamin (vgl. HOFMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 23 [1890]. 3711), Spermidin (vgl. DUDLEY, ROSENHEIM, STARLING, C. 1927. I. 2722), das Triäthylentetramin (HOFMANN, l. c.) u. das Spermin (vgl. C. 1927. I. 417. 2320) bekannt geworden. Das *Dipentamethylentriamin*, dessen Darst. v. BRAUN (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 43 [1910]. 2878) nicht gelungen war, konnte nach dessen Methode vom Vf. ohne Mühe synthetisiert werden. ω -Chloramylbenzamid u. alkoh. NH_3 lieferten das Chlorhydrat des *N ω ,N ω' -Dibenzoyltriamins*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_8H_{10} \cdot NH \cdot C_5H_{10} \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, das beim Verseifen mit HCl quantitativ in das *Dipentamethylentriamin* übergeführt wurde. Bei Wiederholung der v. BRAUNschen Verss. mit ω -Jodamylbenzamid u. NH_3 ließ sich ein swl. Prod. isolieren, das sich als *Monobenzoylcedaverinjodhydrat* erwies. In analoger Weise konnte aus ω -Chloramylbenzamid u. Pentamethylendiamin das Chlorhydrat des *Dibenzoyltetramins*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_5 \cdot NH \cdot [CH_2]_5 \cdot NH \cdot [CH_2]_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, synthetisiert werden, das bei der Verseifung das Tetramin als starke Base lieferte. Auf andere Weise wurde es nach der von DUDLEY (l. c.) beim Spermin angewandten Methode erhalten, die nach folgendem Rk.-Schema verlief:



Während die Überführung von III nach IV beim Spermin glatt vonstatten ging, bildete sich im vorliegenden Falle bei der Einw. von NH_3 auf das bromhaltige Diamin, $Br \cdot [CH_2]_5 \cdot NH \cdot [CH_2]_5 \cdot NH \cdot [CH_2]_5 \cdot Br$, unter Ringschluß *N,N'-Pentamethylendipiperidin*, $[CH_2]_5 > N \cdot [CH_2]_5 \cdot N < [CH_2]_5$. Diese unerwünschte Bldg. ließ sich dadurch vermeiden, daß die Iminwasserstoffe des ω -Bromamylamins durch Benzolsulfonylgruppen ersetzt u. dann der Einw. von alkoh. NH_3 ausgesetzt wurden. Das nach der Entfernung der Benzolsulfonylgruppen mit konz. HCl resultierende Tetramin erwies sich mit dem ersten Prod. ident. — Die Einw. von Na_2S auf ω -Chloramylbenzamid in alkoh. Lsg. führte zum *Dibenzoylderiv.* des ω, ω' -Diaminopentamethylenthioäthers, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_5 \cdot S \cdot [CH_2]_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, das sich mit konz. HCl leicht zum freien Amin verseifen ließ. Auf gleiche Weise wurde mit Na_2S_2 das *Disulfiddiamin*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_5 \cdot S \cdot S \cdot [CH_2]_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, erhalten. Die freie Base bildete ein unbeständiges

Öl, das sich schon nach kurzem Stehen unter S-Abscheidung zersetzte. Mit Thiocarbamid-S-äthylätherbromhydrat lieferten die S-haltigen Diamine, sowie das Pentamethylentriamin glatt Diguamidinderiv., während Pentamethylentetramin wahrscheinlich infolge ster. Hinderung nur einen Monoguanidinkörper bildete.

Versuche. *N,N'*-Bis-[*ε*-phenoxyamyl]-pentamethylendiaminbromhydrat, $C_{27}H_{42}O_2N_2$, 2 HBr. Durch Kochen von 1 Mol. Pentamethylendiamin u. 2 Moll. [*ε*-Bromamyl]-phenyläther. F. 275—276°. L. in W. u. A., weniger l. in Ä. Glänzende Schuppen. *Pikrat*. F. 162—163°. — *N,N'*-Bis-[*ε*-bromamyl]-pentamethylendiaminbromhydrat, $C_{15}H_{32}N_2Br_2$, 2 HBr. Aus dem vorigem mit HBr durch Erhitzen im Einschlußrohr. Abspaltung von Phenol. Aus A. glänzende Schuppen, F. ca. 260—263°. *Pikrat*. F. 162 bis 163°. — *N,N'*-Pentamethylendipiperidinbromhydrat, $C_{15}H_{30}N_2$, 2 HBr. Aus vorigem mit alkoh. NH_3 im Einschlußrohr. Nadelchen, F. 237°. Ll. in W. u. A. *Pikrat*. F. 193 bis 195°. — *N,N'*-Bis-[*ε*-aminoamyl]-pentamethylendiamin. Aus vorvorigem durch Überführen mit Benzolsulfochlorid in das Sulfonylderiv. des Bromamylpentamethylendiamins. Erhitzen des letzteren mit alkoh. NH_3 u. Verseifen des gebildeten Dibenzolsulfonyltetramins mit HBr im Rohr. Sirup. *Pikrat*, $C_{39}H_{48}O_{28}N_{16}$. F. 195—196°. *Bromhydrat*. Ll. in W. u. A., wl. in Aceton. — *N,N'*-Bis-[*ε*-benzoylaminoamyl]-pentamethylendiaminchlorhydrat, $C_{29}H_{44}O_2N_4$, 2 HCl. Aus [*ε*-Chloramyl]-benzamid u. Pentamethylendiamin in absol. A. am Rückflußkühler. Aus W. F. 252—254°. Maßig l. in k. W. u. A. *Pikrat*. Aus A. F. unscharf gegen 110°. — *N,N'*-Bis-[*ε*-aminoamyl]-pentamethylendiaminchlorhydrat, $C_{15}H_{30}N_4$, 4 HCl. Aus vorigem mit rauchender HCl im Einschlußrohr. Aus wss. A. Nadelchen, die bei 300° noch nicht schmolzen. Ll. in W. — *Monoguanidinderiv. des N,N'*-Bis-[*ε*-aminoamyl]-pentamethylendiamins. Aus dem freien vorigen Amin mit Thiocarbamid-S-äthylätherbromhydrat in Butylalkohol. *Pikrat*, $C_{40}H_{56}O_{28}N_{18}$. Aus acetonhaltigem A. orangefelbes Pulver, F. 170°. *Chlorhydrat*. *Nitrat*, $C_{16}H_{36}N_6$, 4 HNO_3 . Aus wasserhaltigem Aceton Nadelchen, F. 150°. — *Bis*-[*ε*-benzoylaminoamyl]-aminchlorhydrat, $C_2H_3O_2N_3$, HCl. Aus [*ε*-Chloramyl]-benzamid mit NH_3 im Einschmelzrohr auf dem Wasserbade. Aus A. u. W. körnige Krystalle, F. 200°. *Freie Base*. Aus Chlf. u. Ä. F. unscharf bei 68—72°. Ll. in A. u. Aceton, wl. in h. Chlf., kaum l. in Ä. Nach längerem Aufbewahren im Exsiccator über NaOH F. 93—96°. *Pikrat*. Öl. *Tribenzoylderiv. Öl*. — *Bis*-[*ε*-aminoamyl]-aminchlorhydrat, $C_{10}H_{26}N_3$, 3 HCl. Aus vorigem mit rauchender HCl bei 140°. Aus wss. A. F. gegen 285° (Zers.), ll. in W., swl. in absol. A., unl. in Aceton. *Freie Base*. Öl, $Kp_{0,1}$ 129°, l. in W. u. A., unl. in Ä. *Pikrat*. Aus wss. A. orangefelbe Nadeln, F. gegen 163°. Erstarrten u. Wiederschmelzen bei 196°. — *Diguamidinderiv. des Pentamethylentriamins*. Aus dem Triamin mit Thiocarbamid-S-äthylätherbromhydrat, in A. *Pikrat*, $C_{17}H_{39}N_7$, 3 $C_6H_5O_7N_3$. Aus wss. A. orangefelbe Körnchen, F. unscharf bei 156—158°. *Nitrat*. F. 162°. — *Monobenzoylcadaverinodhydrat*, $C_{19}H_{18}ON_2$, HJ. Aus [*ε*-Jodamyl]-benzamid u. alkoh. NH_3 . Aus Aceton, F. ca. 175°. Wl. in W., ll. in A., kaum l. in Aceton. — *Monoguanidinderiv. des N,N'*-Disoamyltrimethylendiaminbromhydrats, $C_{14}H_{32}N_4$, 2 HBr. Aus dem Amin mit Thiocarbamid-S-äthylätherbromhydrat. Aus A. Plättchen, die bei 300° noch nicht schmolzen. *Sulfat*, $C_{14}H_{32}N_4$, H_2SO_4 . Nadeln, F. unscharf ca. 255°. — *Bis*-[*ε*-benzoylaminoamyl]-sulfid, $C_{24}H_{32}O_2N_2S$. Aus [*ε*-Chloramyl]-benzamid u. Na_2S . Schuppenförmige Krystalle, F. 96°. — *Bis*-[*ε*-benzoylaminoamyl]-disulfid, $C_{24}H_{32}O_2N_2S_2$. Mit Na_2S_2 . Aus A. feine Schuppen, F. 132—133°. Ll. in h. A., Chlf., Egl., wl. in Aceton, unl. in Ä. u. Bzl. — *Bis*-[*ε*-aminoamyl]-sulfid, *Chlorhydrat*, $C_{10}H_{24}N_2S$, 2 HCl. Aus dem Dibenzoylderiv. mit konz. HCl im Bombenrohr bei 140°. Schuppen, F. ca. 240—245° (Zers.). *Freie Base*, $C_{10}H_{24}N_2S$. Farbloses Öl, Kp_1 141 bis 143°. *Pikrat*. Aus A. F. 179°. *Bromhydrat des Diguamidinderiv.*, $C_{15}H_{28}N_6S$, 2 HBr. Aus A.-haltigem Aceton, F. 123—125°. Ll. in W. u. A. *Pikrat des Diguamidinderiv.* Aus A. Nadelchen, F. 148—150°. — *Bis*-[*ε*-aminoamyl]-disulfid, *Chlorhydrat*, $C_{10}H_{24}N_2S_2$, 2 HCl. Aus A. Nadelchen. *Freie Base*. Sehr zersetzliches Öl, Kp_1 135—140°. *Pikrat des Diguamidinderiv.*, $C_{17}H_{32}N_6S_2$, 2 $C_6H_5O_7N_3$. Aus A. F. unscharf 162—165°, zll. in A., unl. in W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1700—09. 10/7.) POETSCH.

Walter Cule Davies, Percy Leonard Pearse und William Jacob Jones, *Tertiäre Phosphine mit höheren Alkyldradikalen*. Da die vorhandenen Methoden zur Herst. tertiärer Phosphine keine guten Ausbeuten u. unreine Prodd. lieferten, haben Vff. nach dem von DAVIES u. JONES (C. 1929. I. 1433) beschriebenen Verf. eine Anzahl von Phosphinen mit höheren Alkylgruppen synthetisiert. Je nach der Ausbeute des hergestellten Organomagnesiumhalids u. dem Cl-Geh. des angewandten Phosphorchlorids wurde das Verhältnis des Grignardreagens zum Phosphorchlorid variiert. An

der Luft wurden die Trialkylphosphine direkt in ihre Oxyde übergeführt, wobei die n. Reihen langsamer als die Isoreihen oxydiert wurden, während Phosphine mit Arylgruppen nicht angegriffen werden. Mit CS_2 entstanden beständige rote kristallisierte Verb.; ebenso verbanden sich die Phosphine mit CH_3J .

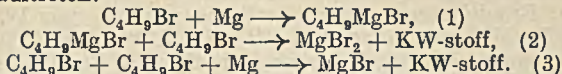
Versuche. *Tri-n-propylphosphin*, C_3H_7P . Durch Zufügen einer Lsg. von PCl_3 in Ä. zu einer Grignardlsg. aus n-Propylbromid, Mg u. Ä. Kp.₅₀ 103,5°, Kp.₇₆₀ 187,5°, D.₂₅ 0,807. *CS₂-Verb.*, C_3H_7P, CS_2 . Aus A., F. 108°. *Mercurichlorid*, $C_3H_7P, HgCl_2$. Aus Eg. F. 137°. *Methyltri-n-propylphosphoniumjodid*, $C_{10}H_{24}JP$. Aus A. F. 212,5°. *Tetra-n-propylphosphoniumbromid*, $C_{12}H_{26}BrP$. Zers. bei 200°. — *Phenyl-di-n-propylphosphin*, $C_{12}H_{19}N$. Aus Phenylchlorphosphin u. n-Propyl-MgBr. Kp.₅₀ 159°, D.₂₅ 0,925. *Mercurichlorid*, $C_{12}H_{19}P, HgCl_2$. Aus A. Nadeln, F. 192,5°. *Phenylmethyl-di-n-propylphosphoniumjodid*, $C_{13}H_{22}JP$. Aus W. F. 137°. *Phenyltri-n-propylphosphoniumbromid*, $C_{15}H_{20}BrP$. F. 131,5°. — *p-Tolyldi-n-propylphosphin*, $C_{15}H_{21}P$. Aus p-Tolyldichlorphosphin u. n- C_3H_7 -MgBr. *Mercurichlorid*, $C_{13}H_{21}P, HgCl_2$. Aus Eg. Prismen, F. 129,5°. *p-Tolylmethyl-di-n-propylphosphoniumjodid*, $C_{14}H_{24}JP$. Aus A. F. 81,5°. *p-Tolytri-n-propylphosphoniumbromid*, $C_{16}H_{28}BrP$. Gut ausgebildete hygroskop. Nadeln, F. 125,5°. — *Triisobutylphosphin*, $C_{12}H_{27}P$. Aus Isobutyl-MgBr u. PCl_3 . Kp.₅₀ 126°. Mit CS_2 höchst unbeständige rote Krystalle. *Mercurichlorid*, $C_{12}H_{27}P, HgCl_2$. *Methyltriisobutylphosphoniumjodid*, $C_{13}H_{30}JP$. Aus W. F. 287°, ll. in h. W., wl. in k. — *Phenyl-diisobutylphosphin*, $C_{14}H_{23}P$. Aus Phenylchlorphosphin u. Isobutyl-MgBr. Kp.₅₀ 168°. D.₂₅ 0,910. *Mercurichlorid*, $C_{14}H_{23}P, HgCl_2$. Aus A. Nadeln, F. 158,5°. *Phenylmethyl-diisobutylphosphoniumjodid*, $C_{15}H_{26}JP$. Aus W. Blättchen, F. 166,5°. — *p-Tolyldiisobutylphosphin*, $C_{15}H_{25}P$. Aus p-Tolyldichlorphosphin u. Isobutyl-MgJ. Kp.₅₀ 182,5—184,5°, D.₂₅ 0,915. *Mercurichlorid*. Aus A. kub. Krystalle. *p-Tolylmethyl-diisobutylphosphoniumjodid*, $C_{16}H_{28}JP$. — *Tri-n-amylphosphin*, $C_{15}H_{33}P$. Aus n-Amyl-MgBr u. PCl_3 . Kp.₅₀ 185,5°, D.₂₅ 0,820. *CS₂-Verb.*, $C_{15}H_{33}S_2P$. F. 55°. — *Phenyl-di-n-amylphosphin*, $C_{16}H_{27}P$. Aus Phenylchlorphosphin u. n-Amyl-MgBr. Kp.₅₀ 210°. D.₂₅ 0,902. *Mercurichlorid*, $C_{16}H_{27}P, HgCl_2$. Aus A., F. 108°. *Phenylmethyl-di-n-amyl-phosphoniumjodid*, $C_{17}H_{30}JP$. Aus W. Blättchen, F. 90,5°. — *p-Tolyldi-n-amylphosphin*, $C_{17}H_{29}P$. Aus p-Tolyldichlorphosphin u. n-Amyl-MgBr. Kp.₅₀ 220°, D.₂₅ 0,898. *HgCl₂-Verb.* Aus Eg., F. 112°. *p-Tolylmethyl-di-n-amylphosphoniumjodid*, $C_{18}H_{32}JP$. — *Tri-(d,l-β-methylbutyl)-phosphin*, $C_{15}H_{33}P$. Aus d,l-β-Methylbutyl-MgBr u. PCl_3 . Kp.₁₀ 113—117°. *Phenyl-di-(d,l-β-methylbutyl)-phosphin*, $C_{16}H_{27}P$. Aus Phenylchlorphosphin u. d,l-β-Methylbutyl-MgBr. Kp.₅₀ 198°. D.₂₅ 0,906. *Mercurichlorid*, F. 120°. *Phenylmethyl-di-(d,l-β-methylbutyl)-phosphoniumjodid*, $C_{17}H_{30}JP$. Aus W. glänzende Plättchen, F. 150°. — *p-Tolyldi-(d,l-β-methylbutyl)-phosphin*, $C_{17}H_{29}P$. Aus p-Tolyldichlorphosphin. Kp.₅₀ 210—211°. D.₂₅ 0,902. *Mercurichlorid*, F. 99°. *p-Tolylmethyl-di-(d,l-β-methylbutyl)-phosphoniumjodid*, $C_{18}H_{32}JP$. Aus W. Stäbchen, F. 131°. — *Triisoamylphosphin*, [Tri-(γ-methylbutyl)-phosphin], $C_{15}H_{33}P$. Aus Isoamyl-MgBr u. PCl_3 . Nach Abdestillieren des Ä. in CO_2 -Atmosphäre u. fraktionierter Dest. des Rückstandes im Vakuum Kp.₁₁ 131°. *CS₂-Verb.* Rote Nadeln, F. 79,5°. *Methyltriisoamylphosphoniumjodid*, $C_{16}H_{36}JP$. Öl, das beim Aufbewahren erstarrte. — *Phenyl-diisoamylphosphin*, $C_{16}H_{27}P$. Aus Isoamyl-MgBr u. Phenylchlorphosphin. Kp.₅₀ 198,5°, D.₂₅ 0,900. *Mercurichlorid*. Nadeln, F. 152°. *Phenylmethyl-diisoamylphosphoniumjodid*, $C_{17}H_{30}JP$. Aus W. Flocken, F. 181,5°. — *p-Tolyldiisoamylphosphin*, $C_{17}H_{29}P$. Aus p-Tolyldichlorphosphin u. Isoamyl-MgBr. Kp.₅₀ 210°. D.₂₅ 0,894. *Mercurichlorid*. Aus Eg. Prismen, F. 107°. *p-Tolylmethyl-diisoamylphosphoniumjodid*, $C_{18}H_{32}JP$. Aus W. Prismen, F. 150°. — *Phenyl-di-(δ-methylamyl)-phosphin (Phenyl-diisohexylphosphin)*, $C_{18}H_{31}P$. Aus Phenylchlorphosphin u. δ-Methylamyl-MgBr. Kp.₅₀ 219°. *Phenylmethyl-di-(δ-methylamyl)-phosphoniumjodid*, $C_{19}H_{34}JP$. Aus W. Flocken, F. 146°. *Phenyl-äthyl-di-(δ-methylamyl)-phosphoniumjodid*, $C_{20}H_{36}JP$. F. 115,5°. — *p-Tolyldi-(δ-methylamyl)-phosphin*, $C_{19}H_{33}P$. Kp.₅₀ 234—235°, D.₂₅ 0,888. *Mercurichlorid*. Aus Eg. Prismen, F. 110,5°. *Jodmethylat*, $C_{20}H_{36}JP$. — Bei den Umsetzungen der Organomg-Verbb. aus sek. Bromiden mit PCl_3 , Phenyl- u. p-Tolyldichlorphosphin wurden nur schlechtschmelzende Gemische erhalten, aus denen kein definiertes Prod. isoliert werden konnte. (Journ. chem. Soc., London 1929. 1262—68. Juni. Cardiff, Univ., Tatam Lab.)

POETSCH.

Henry Gilman, R. J. Vanderwal und F. E. Brown, *Wirkung des Druckes auf die Bildung des Grignardreagenses*. $n-C_4H_9MgBr$ bildet sich unter 2—3 at Druck ein wenig schneller als unter Atmosphärendruck. Dagegen scheint die sehr langsame Bldg. von C_6H_5MgCl durch Druck nicht beschleunigt zu werden, denn sowohl nach mehrstd.

Erhitzen im Rohr auf 90°, als auch nach mehrstd. Arbeiten unter fast 100 at H-Druck bei Raumtemp. fiel die Farbkr. negativ aus. (Bull. Soc. chim. France [4] 45. 350—51. April. Ames [Iowa], State Coll.) LINDENBAUM.

P. Borgstrom, F. C. Wagner und H. C. Griffin, *Die Darstellung des n-Butylmagnesiumbromids*. Wenn *n*-Butylbromid u. Mg zusammengebracht werden, können folgende Rkk. auftreten:



Um also hohe Ausbeuten zu erhalten, muß die Rk. 1 begünstigt, u. die Rkk. 2 u. 3 müssen zurückgedrängt werden. Vff. unternahmen Verss., bei denen die Geschwindigkeit des Zusatzes des Butylbromids variiert wurde, Mg zum Alkylhalid zugefügt, sowie ein Überschuß an Butylbromid u. ein solcher an Mg verwendet wurde. Die Ergebnisse stehen mit denen von GILMAN u. MEYERS (C. 1923. III. 735) in Einklang. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 1861—65. Juni. Baltimore [Maryland], Univ.) KINDSCHER.

Guy Emschwiler, *Einwirkung des Zinkkupferpaares auf Methylenjodid*. (Vgl. C. 1926. II. 3031.) Die Rk. zwischen CH_2J_2 u. dem Zn-Cu-Paar in absol. Ä. beginnt leicht beim Erwärmen u. setzt sich beim Kochen fort. Es entwickelt sich C_2H_4 , u. in der Lsg. bildet sich *Jodmethylzinkjodid*, JCH_2ZnJ (I), welches sich mit J u. W. wie folgt umsetzt:

$JCH_2ZnJ + J_2 = CH_2J_2 + ZnJ_2$; $2 JCH_2ZnJ + 2 H_2O = 2 CH_3J + Zn(OH)_2 + ZnJ_2$. Die Rk.-Fähigkeit der Gruppe ZnJ in I ist durch das J am gleichen C-Atom geschwächt; I wird von W. nur langsam angegriffen u. setzt sich mit Säurechloriden nicht zu Ketonen um. Andererseits ist I äußerst oxydabel; der im W. gel. O oxydiert es, bevor das W. selbst angreift; es erfolgt Zerfall in CH_2O u. ZnJ_2 . Die äth. Lsg. von I zers. sich spontan, langsam bei Raumtemp., schneller beim Erwärmen u. besonders in Ggw. des Zn-Cu-Paares wie folgt: $2 JCH_2ZnJ = 2 ZnJ_2 + C_2H_4$. Bldg. u. Zers. von I laufen demnach nebeneinander her. Im Anfang überwiegt die Geschwindigkeit der Bldg., später die der Zers. Zur Darst. von I muß also die Rk. zu gegebener Zeit unterbrochen werden; die Ausbeute beträgt dann ca. 40%. Bei weiterem Erwärmen verschwindet I völlig, u. man findet jetzt in der Lsg. nur kleine Mengen einer anderen Organozinkverb., welche von W. zu je 1 Mol. CH_4 u. $Zn(OH)_2$ zers. wird, also wohl $CH_2(ZnJ)$ ist u. dem $CH_2(MgJ)_2$ (l. c.) entspricht. Sie hat sich zweifellos aus I gebildet. Im Falle des Mg läßt sich wegen zu energ. Einw. die Stufe JCH_2MgJ nicht festhalten; man erhält nur deren Zers.-Prodd., viel C_2H_4 u. wenig (nicht über 15%) $CH_2(MgJ)_2$. Letzteres läßt sich mittels $Cl \cdot CO_2C_2H_5$ in Form von Malonester nachweisen. In mit Bzl. verd. Essigester reagiert CH_2J_2 lebhafter mit dem Zn-Cu-Paar; infolgedessen verringert sich die Ausbeute an I, u. dieses ist mit $CH_2(ZnJ)_2$ gemischt. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 1555—57. 10/6.) LINDENBAUM.

Stephen Harvey Piper, *Eine Röntgenstrahlenuntersuchung einiger Salze der Fettsäuren*. Vf. hat Röntgenaufnahmen von K-Salzen der gesätt. Fettsäuren mit einem MÜLLER-Spektrographen ausgeführt. Dabei zeigte sich bei den Vorverss., daß es 2 Arten von Salzen gibt: neutrale u. „saure“ (d. h. KS + HS). Die letzteren wurden von T. Malkin rein hergestellt. Die erhaltenen Spektrogramme ergaben kein Anzeichen für das Auftreten von 2 Modifikationen wie bei den freien Säuren. Die Reflexionstypen entsprechen den MÜLLER (C. 1924. I. 891) bei den Fettsäuren erhaltenen (vgl. dazu auch SHEARER, C. 1925. II. 1923): starke Reflexion in der ungeraden u. schwache in der geraden Ordnung. Diese Salze kristallisieren bekanntlich so, daß je 2 Moll. mit gleichen Gruppen miteinander in Berührung stehen, so daß Reflexionsebenenabstände entstehen, die der doppelten Kettenlänge entsprechen würden, wenn die Achsen der Ketten senkrecht zu diesen Ebenen ständen, meist aber kürzer sind, da die Achsen gegenüber diesen Ebenen geneigt sind. Sowohl für die neutralen, wie für die sauren Salze ergibt sich nun (mit Ausnahme des Formiats), daß die Abstände der Zahl der C-Atome linear zugeordnet sind, d. h. der Abstand der Reflexionsebenen vergrößert sich für jede CH_2 -Gruppe um den gleichen Betrag: 1,03 Å bei den neutralen, 1,275 Å bei den sauren Salzen. Für senkrechten Abstand sollte sich bei tetraedr. Anordnung nach MÜLLER u. SHEARER (C. 1924. I. 892) pro C ein Abstand von 1,257 Å ergeben. Der kleinere Wert bei den neutralen Salzen entspräche dann einer Neigung der Kettenachse gegen die Ebene von 54° 54'. Schwierig ist der Wert von 1,275 bei den sauren Salzen zu erklären. Selbst bei senkrechter Stellung müßte dann der Winkel mehr als 2° größer als im Tetraeder sein, bei schräger Stellung noch mehr, wenn man

nicht annehmen will, daß der Durchmesser des C-Atoms hier 1,56 statt wie sonst 1,54 Å ist. — Für einige saure Na-Salze ergaben sich Abstände, die merkwürdigerweise größer sind als in den K-Salzen. Die Abstände von *TI-Salzen* sind nur unwesentlich größer als die der Na-Salze. (Journ. chem. Soc., London 1929. 234—39. Febr. Bristol, Univ.)

KLEMM.

F. J. Hill, *Die Größe der Moleküle von Fettsäuren*. Es wurde der Einfluß von *Olein-, Stearin- u. Palmitinsäure* auf die Oberflächenspannung von W. untersucht u. daraus nach dem Vorbilde von LANGMUIR (C. 1918. I. 984) die Größe u. Form der Fettsäuremoll. berechnet. Die Ergebnisse sind ungefähr im Einklang mit denen von LANGMUIR, doch sind auch Abweichungen vorhanden, besonders bei der Palmitin- u. Stearinsäure. Vf. arbeitete mit einem Tensiometer nach NOUY mit Benutzung der FERGUSONschen (C. 1914. I. 212) Gleichungen. (Philos. Magazine [7] 7. 940—46. Juni. Exeter, Univ.)

WRESCHNER.

Julius v. Braun, *Notiz über die Einwirkung von Piperidin auf α,α' -Dibromadipinsäureester*. FUSON u. BRADLEY (vgl. C. 1929. I. 1802) hatten im Gegensatz zu v. BRAUN u. MÜNCH (C. 1926. II. 2587) bei Einw. von Piperidin auf α,α' -Dibromadipinsäureester zu 75% β -Piperidinopropionsäureester erhalten, u. daraus geschlossen, daß das Piperidin instande sei, die Sechs-Kohlenstoffkette zu spalten. Bei Wiederholung der Verss. sowohl von FUSON, wie von v. BRAUN stellte sich folgendes heraus: Bei Einw. von Piperidin auf den gebromten Ester ohne anfängliche starke Kühlung ließ sich der β -Piperidino-propionsäureester in erheblicher Ausbeute fassen, die aber nie 40% überstieg. Wurde dagegen durch anfängliche starke Kühlung für einen langsamen Rk.-Eintritt gesorgt, blieb die Bldg. des bas. Propionsäureesters nicht ganz aus, erfolgte aber gegenüber der Bldg. des Dipiperidinoadipinsäureesters in recht bescheidenem Umfange. Danach nahm die mit einer plötzlichen Erwärmung u. Lockerung der Bindungsverhältnisse verbundene Rk. von FUSON einen ganz anderen Verlauf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1694. 10/7. Frankfurt a. M., Univ.)

POETSCH.

Alan Newton Campbell, *Die Existenz von flüssigen Racematen*. Aus einem Vergleich der physikal. Eig. einiger Ester der *d-* u. *d,l*-Weinsäure läßt sich der Schluß ziehen, daß die fl. Ester der *d,l*-Säure in ihrer chem. Natur deutlich von denen der *d*-Säure verschieden sind. Vom Äthyl- bis zum Isoamylester nimmt der Unterschied im Assoziationsgrad ab; der Isoamyl-d-ester ist bei gewöhnlicher Temp. anscheinend nur wenig stärker assoziiert als der *d,l*-Ester. Mit steigender Temp. nimmt die Assoziation bei den *d*-Eestern im allgemeinen stärker ab als bei den *d,l*-Eestern. — *Ester der d*-Weinsäure: *Diäthylester*. D_{18}^{18} 1,2112; D_{25}^{25} 1,2151; D_{40}^{40} 1,19135; D_{60}^{60} 1,1729; D_{80}^{80} 1,1569; D_{100}^{100} 1,1274; $D_{131,2}^{131,2}$ 1,0991; $D_{173,8}^{173,8}$ 1,0553. Viscosität η bei 18° 3,7996, bei 40° 0,4479, bei 80° 0,0571. $n_D^{18} = 1,4466$; $n_D^{18} = 1,4556$. Oberflächenspannung bei 40° 31,78, bei 80° 31,37. *Dipropylester*. Erstarrt bei -16° nicht. Kp_{12} 174°; Kp_{765} 297°. D_{18}^{18} 1,1361; D_{40}^{40} 1,1207; D_{80}^{80} 1,0819. $\eta_{18} = 2,0760$, $\eta_{40} = 0,3587$; $\eta_{80} = 0,0524$. $n_D^{18} = 1,4447$; $n_D^{18} = 1,4532$. $\gamma_{40} = 28,96$; $\gamma_{80} = 27,10$. $[\alpha]_D^{14} = +11,70$. *Diisopropylester*. Erstarrt bei -16° nicht. Kp_{13} 154°; Kp_{765} 275°. D_{18}^{18} 1,1274; D_{40}^{40} 1,1057; D_{80}^{80} 1,0724. $\eta_{18} = 7,6161$; $\eta_{40} = 0,5716$; $\eta_{80} = 0,0643$. $n_D^{18} = 1,4385$; $n_D^{18} = 1,4467$. $\gamma_{40} = 28,40$; $\gamma_{80} = 26,27$. $[\alpha]_D^{14} = +15,70$. *Dibutylester*. Kp_{14} 186°; Kp_{765} 320°. D_{18}^{18} 1,0886; D_{40}^{40} 1,0765; D_{80}^{80} 1,0392. $\eta_{18} = 1,0587$; $\eta_{40} = 0,2532$; $\eta_{80} = 0,0455$. $n_D^{18} = 1,4455$; $n_D^{18} = 1,4544$. $\gamma_{40} = 28,73$; $\gamma_{80} = 27,20$. $[\alpha]_D^{14} = +10,090$; nach mehrmonatigem Aufbewahren +8,94°; $[\alpha]_D^{80} = +13,770$. — *Diisobutylester*. F. 70°. Kp_{13} 195°; Kp_{765} 311°. D_{80}^{80} 1,0213; D_{100} 1,0178. $\eta_{80} = 0,0640$. $\gamma_{80} = 24,17$. $[\alpha]_D^{14} = +13,60$ ($c = 37,0$ in A.). Das Schmelzdiagramm mit *l*-Weinsäurediisobutylester zeigt ein Eutektikum vom F. 53,4° bei 32,8% *l*-Ester. Löslichkeit bei 0° 35,0, bei 18° 50,7, bei 25° 58,4 g in 100 g A. *Diisoamylester* (aus Gärungsamylalkohol). Erstarrt bei -16° teilweise. $\eta_{18} = 1,9851$; $\eta_{40} = 0,4093$; $\eta_{80} = 0,0586$. $n_D^{18} = 1,4440$; $n_D^{18} = 1,4544$. $\gamma_{40} = 26,90$; $\gamma_{80} = 24,90$. — *Diacetyl- α -weinsäurediäthylester*. Kp_{30} 193°; Kp_{764} 296°. D_{80}^{80} 1,1065. $\eta_{80} = 0,0656$. $\gamma_{80} = 27,47$. $[\alpha]_D^{100} = +6,30$. — *Diproptonyl-d*-weinsäuredimethylester. $\eta_{40} = 0,3411$. — *Ester der d,l*-Weinsäure: *Diäthylester*. Kp_{765} 281°. D_{15}^{15} 1,2059; D_{20}^{20} 1,2036; D_{25}^{25} 1,2071; D_{40}^{40} 1,1873—1,1876; D_{80}^{80} 1,1737; D_{80}^{80} 1,1585; D_{100}^{100} 1,1369; $D_{131,2}^{131,2}$ 1,1040; $D_{173,8}^{173,8}$ 1,0553. $\eta_{18} = 2,5196$; $\eta_{40} = 0,3499$; $\eta_{80} = 0,0536$. $n_D^{18} = 1,4453$; $n_D^{18} = 1,4546$. $\gamma_{40} = 30,71$; $\gamma_{80} = 30,28$. *Dipropylester*, $C_{10}H_{18}O_6$. Aus bei 110° getrockneter Traubensäure. 4 Moll. Prpylalkohol u. HCl. F. 25°. Kp_{11} 167°; Kp_{765} 286°. D_{18}^{18} 1,1360; D_{40}^{40} 1,1159; D_{60}^{60} 1,0904; D_{80}^{80} 1,0791; D_{100}^{100} 1,0580. $\eta_{18} = 1,4861$, $\eta_{40} = 0,2965$; $\eta_{80} = 0,0461$. $n_D^{18} = 1,4413$; $n_D^{18} = 1,4523$. $\gamma_{40} = 27,32$; $\gamma_{80} = 25,32$. — *Diisopropylester*, $C_{10}H_{18}O_6$. F. 34°. Kp_{12} 154°; Kp_{765} 275°.

D_{10}^{18} 1,1214; D_{10}^{40} 1,1022; D_{10}^{80} 1,0743; D_{10}^{100} 1,0467. $\eta_{18} = 5,8243$; $\eta_{40} = 0,2475$; $\eta_{80} = 0,0647$. $n_D^{18} = 1,4374$; $n_D^{18} = 1,4461$. $\gamma_{40} = 26,58$; $\gamma_{80} = 25,70$. *Dibutylester*, $C_{12}H_{22}O_6$. Kp.₁₂ 185°; Kp.₇₆₅ 320°. D_{10}^{15} 1,0890; D_{10}^{40} 1,0741; D_{10}^{80} 1,0382. $\eta_{18} = 0,9455$; $\eta_{40} = 0,2475$; $\eta_{80} = 0,0445$. $n_D^{18} = 1,4451$; $n_D^{18} = 1,4568$. $\gamma_{40} = 28,36$; $\gamma_{80} = 26,17$. *Diisobutylester*, $C_{12}H_{22}O_6$. F. 58°. Kp.₁₃ 195°; Kp._{768,5} 311°. D_{10}^{80} 1,0160; D_{10}^{100} 1,0124. $\eta_{80} = 0,0595$. $\gamma_{80} = 24,79$. Löslichkeit bei 0° 34,9, bei 18° 56,6, bei 25° 71,5 g in 100 g A.; durch Zusatz von einer opt.-akt. Form wird die Gesamtlöslichkeit stark erhöht. *Diisomyelester*. Erstarbt bei -16° teilweise. $\eta_{18} = 1,8654$; $\eta_{40} = 0,3326$; $\eta_{80} = 0,0527$. $n_D^{18} = 1,4452$; $n_D^{18} = 1,4580$. $\gamma_{40} = 26,16$; $\gamma_{80} = 23,70$. — *Diacetyl-d,l-weinsäurediäthylester*. Kp.₂₂ 180°; Kp.₇₆₄ 297°. D_{10}^{80} 1,1012; $D_{10}^{48,5}$ 1,0661. $\eta_{80} = 0,0460$. $\gamma_{80} = 27,57$. — *Dipropionyl-d,l-weinsäuredimethylester*. $\gamma_{40} = 0,3355$. — Unters. der Absorptionsspektren von *Weinsäure* bzw. *Traubensäure* hergestelltler FEHLING'scher Lsg. bestätigte die von BYK (Ztschr. physikal. Chem. 33 [1900]. 467) gefundene Farbverschiedenheit der beiden Lsgg. Beim Aufbewahren setzt die mit Weinsäure hergestellte Lsg. Cu_2O ab, die mit Traubensäure hergestellte nicht. (Journ. chem. Soc. London 1929. 1111—23. Juni. Aberdeen, Univ.) OSTERTAG.

Torao Kitasato, *Weitere Synthesen von α -Ketosäuren der Kohlenhydratreihe. α -Keto-d-galaktosäure oder d-Tagaturonsäure sowie α -Keto-maltobionsäure oder d-Glucosido-d-fructuronsäure*. Im Anschluß an die Synthese der α -Keto-d-galaktosäure (*d-Fructuronsäure*) (vgl. C. 1927. II. 802) wird die Darst. der bisher unbekannteren α -Keto-d-galaktosäure (*d-Tagaturonsäure*) u. der α -Keto-maltobionsäure (*d-Glucosido-d-fructuronsäure*) beschrieben. Die Osone der Hexosen sind wie die Keto-zucker gegen Br-W. beständig; wie die Aldosen werden sie an der Aldehydgruppe zu Carbonsäuren oxydiert, für die der Name *Keturonsäuren* vorgeschlagen wird. — *d-Galaktoson* aus Phenyl-d-galaktosazon nach E. FISCHER mit rauchender HCl. Man läßt das Oson 3—4 Tage im Licht mit Br-W. stehen, entfernt überschüssiges Br u. entstandene HBr, neutralisiert mit $CaCO_3$ u. tropft die im Vakuum eingeeingte wss. Lsg. unter Rühren in Methylalkohol. Dabei scheidet sich das *Ca-Salz der α -Keto-d-galaktosäure* aus, das durch Lösen in W. u. Füllen mit Methylalkohol gereinigt wird. Das *Ba-Salz* wird durch Zers. des Ca-Salzes mit Oxalsäure, Neutralisieren mit $BaCO_3$ u. Ausfällen durch A. erhalten. Zur Darst. des *krystallisierten Brucinsalzes*, $C_{23}H_{26}O_4N_2 \cdot C_6H_{10}O_7 + 3H_2O$, aus dem Ba-Salz, wird Ba^{++} mit H_2SO_4 entfernt, mit Brucin erwärmt, filtriert, mit Chlf. geschüttelt u. eingeeingt; aus 80%ig. Aceton mkr. Nadeln. 3-mal aus Aceton. $[\alpha]_D^{21} = -24,55^\circ$ (in W.; $c = 2,179$), $[\alpha]_D^{21} = -24,39^\circ$ (in 50%/ig. A.; $c = 2,358$). F. des krystallwasserfreien Salzes = 175° (Zers.). Daraus das Ba-Salz in reinerer Form, $(C_6H_9O_7)_2Ba + H_2O$. $[\alpha]_D^{20}$ der *freien Säure* = -7,6° (0,1379 g Ba-Salz in 5 ccm HCl), $[\alpha]_D^{21} = -7,8^\circ$ (0,1796 g Ba-Salz in 5 ccm HCl). $[\alpha]_D^{20} = -7,3^\circ$ (0,1250 g Ba-Salz wasserfrei in 5 ccm HCl). Die wss. Lsg. reduziert stark FEHLING'sche Mischung u. ammoniakal. $AgNO_3$ -Lsg., langsam schon in der Kälte. — *Maltoson*. Aus Phenylmaltosazon mit Benzaldehyd. Oxydation mit Br-W. zu α -Keto-maltobionsäure. *Ba-Salz* durch Eintropfen in Methylalkohol. Überführung in das *Brucinsalz*, $C_{12}H_{19}O_{12} \cdot C_{23}H_{20}O_4N_2 + 2H_2O$. Umkrystallisation aus W., besser aus Methylalkohol. F. 150—160° (Zers.). Brucinsalz aus Wasser. $[\alpha]_D^{20} = +11,2^\circ$ (in W., $c = 3,940$), $[\alpha]_D^{20} = +16,1^\circ$ (in 50%/ig. A., $c = 4,042$). Brucinsalz aus Methylalkohol. $[\alpha]_D^{20} = +11,4^\circ$ (in W., $c = 5,816$). Daraus Regenerierung des Ba-Salzes, $(C_{12}H_{19}O_{12})_2Ba$. $[\alpha]_D^{20} = +54,8^\circ$ (in W., $c = 2,418$), $[\alpha]_D^{20}$ der *freien Säure* = +54,9° (0,1410 g Ba-Salz in 5 ccm HCl). FEHLING'sche Mischung wird in der Hitze stark reduziert. — *Spaltung der α -Keto-maltobionsäure*. Durch H_2SO_4 wird Spaltung bewirkt in d-Glucose, die zur Krystallisation gebracht wurde, $[\alpha]_D^{20} = +51,4^\circ$ (*Phenylsazon* F. 204°), u. d-Fructuronsäure, die jedoch zum Teil zers. wird. Durch Hefe erfolgt teilweise Vergärung, indem nur der Glucose-anteil angegriffen wird. Die abgespaltene α -Keto-d-glucosäure kann aus dem Gäransatz isoliert werden. Mit Hefenmacerationsaft wurden 91% der Theorie (auf Glucose berechnet) CO_2 gefunden. (Biochem. Ztschr. 207. 217—29. 27/3. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Biochemie.) SIMON.

T. Kitasato und **C. Neuberg**, *Gewinnung von Osonlösungen zwecks Synthese von Keturonsäuren*. Die Gewinnung von Oson-lsgg. erfolgt durch Spaltung der Osazone mit rauchender HCl nach E. FISCHER (C. 1889. I. 250), Absaugen des ausgefallenen Phenylhydrazin-chlorhydrats, Entfernung der HCl aus der braunen Lsg. durch Neutralisation mit alkalifreiem Bleicarbonat, Filtration des Bleichlorids, Entfärbung der Lsg. durch Schütteln mit Tierkohle bei Zimmertemp., Konzentrierung auf einen Geh. von ca. 2% Oson u. Ermittlung desselben durch Überführung eines aliquoten

Teiles in das p-Nitrophenylosazon. Die Lsg. dient nunmehr direkt zur Darst. der Keturonsäuren (vgl. vorst. Ref.), ohne daß der umständliche u. verlustreiche Weg über die Bleiverb. beschritten wird. (Biochem. Ztschr. 207. 230—231. 27/3. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Biochemie.) SIMON.

Leslie J. Harris, *Die Vereinigung von Proteinen, Aminosäuren etc. mit Säuren und Alkalien. II. Titrationskurven von Aminosäuren in Gegenwart von Formaldehyd.* (I. vgl. C. 1925. II. 224.) Vf. bestimmt colorimetr. p_H bei der Titration von *Glycin, Alanin, Phenylalanin, Tyrosin, Glutaminsäure u. Asparaginsäure* in Ggw. von *Formaldehyd* mit NaOH oder HCl. Bei konstanter Formaldehydkonz. entspricht die Titrationskurve der Aminosäuren mit NaOH der HENDERSON-HASSELBACHschen Gleichung für eine einfache Säure mit bestimmten p_K ; bei den bei der Formoltitration üblichen Formaldehydkonz. sind jedoch die gefundenen scheinbaren p_K -Werte ca. 3, bei *Glycin* ca. 4 Einheiten kleiner als für die Aminosäuren in rein wss. Lsg. Innerhalb eines Bereichs von 2—18% Formaldehyd u. 0,005—0,05-mol. Aminosäure ist bei konstanter Formaldehydkonz. der scheinbare p_K -Wert prakt. unabhängig von dem Verhältnis Aminosäure:Formaldehyd u. von der Konz. der Aminosäure. Mit zunehmender Formaldehydkonz. nimmt das scheinbare p_K immer mehr ab, ähnlich dem Effekt bei einer Veränderung des Mediums, z. B. durch Zusatz von A. Die scheinbare bas. Konstante bleibt in Ggw. von Formaldehyd unverändert. Die Ergebnisse lassen sich durch die Zwitterionentheorie erklären. — Abweichendes Verh. von *Lysin u. Arginin*. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie B. 104. 412—39. 6/4. Cambridge, Biochem. School and Nutritional Lab.) KRÜGER.

F. Fischler, K. Täufel und S. W. Souci, *Über das Verhalten des Traubenzuckers beim Erhitzen in alkalischer Lösung.* Die Unters. über die Alkalisplaltung des Traubenzuckers führten zu folgenden Ergebnissen: 1. Die Menge der gebildeten Säure steigt, wenn Alkali- u. Zuckerkonz. sowie Rk.-Zeit nicht variiert werden, beim Erhitzen (zwischen 100 u. 180°) mit der Temp. allmählich an, erreicht bei 140—150° ein Maximum, um bei noch höherem Erhitzen wieder abzufallen. 2. Zwischen der Einwirkungsdauer u. der gebildeten Säuremenge ergeben sich Abhängigkeitsbeziehungen dergestalt, daß die Ausbeute an Säure mit der Verlängerung der Versuchsdauer ansteigt. 3. Die Rk.-Dauer wird bis zur Erreichung des Maximums der Säureblgd. mit der Erhöhung der Alkalikonz. kleiner. 4. Die Variierung der Laugenkonz. bei Konstanthaltung von Temp., Zuckerkonz. u. Einwirkungszeit beeinflusst die Säureblgd. grundlegend. Einem raschen Anstieg der Menge der gebildeten Säure mit zunehmender Alkalikonz. folgt ein langsamer Abfall. 5. Die Abhängigkeitsbeziehungen zwischen Zuckerkonz. u. Säureblgd. lassen sich dahin zusammenfassen, daß letztere am stärksten bei Verwendung sehr kleiner Zuckermengen ist, mit deren Vergrößerung aber rasch sinkt. 6. Unter Beschränkung auf die Einw. einer 1,2-n u. einer 10-n Kalilauge auf Traubenzucker ergibt die Unters. der Rk.-Prodd., daß in beiden Fällen Kohlen-, Essig-, Milch- u. Glykolsäure entstanden sind. Bei Einw. einer 1-n Kalilauge sind darüber hinaus noch Ameisen- u. Oxalsäure nachweisbar. 7. Bei Anwendung verschiedener analyt. Trennungsverf. sind folgende Mengen der gebildeten Säuren ermittelt worden. Wird der Wert der gesamten Säure der Rk.-Fl. = 100 gesetzt, so lassen sich bei Behandlung mit 1-n Kalilauge bei der gewöhnlichen Dest. 7,2%, bei der Wasserdampfdest. 10,1%, im Ätherextrakt 49,7% Säure fassen. Mit einer 59%ig. Kalilauge betragen die entsprechenden Werte 29,5, 35,1 u. 8,9%. — Durch systemat. Veränderung der bei Alkaliwrkg. auf Zucker einflußnehmenden Faktoren war somit die Aufstellung einer angenähert qualitativen u. quantitativen Bilanz über die sich dabei abspielenden Spaltungsvorgänge möglich. (Biochem. Ztschr. 208. 191—211. 30/4. München, Dtsch. Forschungsanst. f. Lebensmittelchem.) SIMON.

N. Malyschey, *Über die vermeintliche Salzhydrolyse der Stärke.* Es wurde entweder reine *Kartoffelstärke*, oder „Amylum solubile“ von KAHLBAUM verwendet, die in 0,1-, 0,01- u. 0,05%ig. Lsgg. stets frisch hergestellt wurden. Die Stärke wurde in W., das auf einer kleinen Flamme zum Sieden erhitzt wurde, gelöst, filtriert u. ein Teil gleichzeitig bei 100° sterilisiert. Die Stärkelsg. wurde in gleichen Mengen in Reagensgläser gefüllt, denen ausgekochte Salzlsgg. in verschiedenen Konz. u. entsprechenden Mengen zugesetzt wurden. Vf. benutzte nach Angaben verschiedener Forscher NaCl, KCl, CaCl₂ (in 500-mol., 100-mol. u. 10-mol. Lsgg.) u. Salzmischungen, Phosphatmischung (0,3 g Na₂HPO₄ + 0,8 g Na₂HPO₄ + 0,5 g NaCl auf 100 ccm W.) u. (10-mol. NaCl + 10-mol. KCl + 10-mol. CaCl₂). Die Gemische wurden in bestimmten Fällen gut durchgeschüttelt u. bei 100° sterilisiert. Die Reagensgläser wurden mit den

Lsgg. nach dem Durchschütteln u. Sterilisieren in einen Thermostaten von 37—45° gebracht. Die Jodproben wurden nach 15, 30, 60 Min. u. nach 1, 2, 3, 4, 5 u. mehr Tagen entnommen. In 2 Tabellen stellt Vf. seine Ergebnisse zusammen, er findet, entgegen den Angaben anderer Forscher, daß bei sterilisierten Stärkelsgg. (rein oder mit Salzen verschiedener Konz. versetzt) kein Abbau der Stärke stattfindet. In unsterilisierten Lsgg. wurde manchmal in einigen Reagensgläsern ein Abbau beobachtet, u. zwar dann, wenn während der Herst. der Stärkelsgg. die l. Stärke weniger als $\frac{1}{2}$ Stde. über kleiner Flamme oder gar nicht gekocht wurde. Der Sauerstoff u. das Durchmischen der Lsg. mit Luft im Laufe von 15—60 Min. hat keine beschleunigende Wrkg. auf den Stärkeabbau, BIEDERMANN (C. 1923. III. 663) hatte eine stark beschleunigende Wrkg. angegeben. Vf. vertritt die Ansicht, daß den Salzen nicht die Rolle eines diastat. Ferments, sondern diejenige eines Kofermments oder Komplements zuzuschreiben ist, wie es früher auch schon angenommen wurde. (Biochem. Ztschr. 206. 401—09. 9/3. Prag, Tschech. Karls-Univ.)

MICHEEL.

D. H. Brauns, *Optische Drehung und Atomdimension. VIII. Halogenheptacetyl-derivate der Melibiose und Maltose. Die Struktur der Biosen und der Cellulose.* (VII. vgl. C. 1928. I. 798.) Es ist früher gezeigt worden, daß die Beziehung zwischen den $[\alpha]_D$ -Werten u. den Atomdimensionen der Halogenheptacetyl-deriv. der Cellobiose, Glucosidomannose u. Gentiobiose abweicht von der gleichen Beziehung bei den entsprechenden Deriv. der Monosen. Da die bisher untersuchten Disaccharide der β -Reihe angehören, hat Vf. nunmehr 2 Vertreter der α -Reihe nach dieser Richtung hin untersucht, nämlich die *Acetohalogen-deriv. der Melibiose u. Maltose*. Wie die Tabelle zeigt, sind hier die für die Monosen abgeleiteten Beziehungen erfüllt, im Gegensatz zu den Verb. der β -Reihe.

	$[\alpha]_D$		$[\alpha]_D$ -Differenz		$[\alpha]_D$ -Diff. (korr.)		$[\alpha]_D$ -Diff. (korr.) Monosen
	Melibiose	Maltose	Melibiose	Maltose	Melibiose	Maltose	
F. . .	149,7	111,1					
			42,8	48,4	41	41	41
Cl . .	192,5	199,5					
			17,4	20,6	17	17	17
Br . .	209,9	180,1					

Diese Unterschiede zwischen den Acetohalogenverb. der α - u. β -Disaccharide führt Vf. auf verschiedene räumliche Verhältnisse zurück, die er an Hand von Raummodellen ableitet auf Grund folgender, allgemein anerkannter Voraussetzungen: 1. tetraedr. Bau des C-Atoms, 2. zwei verschiedene Formen des Sauerstoffatoms. Der Ring-O ist tetraedr., der O, der die beiden Zuckerkomplexe verbindet, betätigt seine beiden Valenzen in genau entgegengesetzter Richtung. Auf Grund dieser Voraussetzung läßt sich zunächst für die Monosen ableiten, daß die beiden mit H u. Halogen abgesätt. Valenzen des C-Atoms 1 (als α - u. β -Valenz unterschieden) in bezug auf die Ringebene nicht symm. liegen. Die α -Valenz schließt mit der Ringebene einen Winkel von nur 19,5° ein, während die β -Valenz mit der Ringebene einen Winkel von ca. 90° bildet. In den betrachteten Disacchariden ist nun eine dieser beiden Valenzen durch einen zweiten Monosekomplex abgesätt. Es wird angenommen, daß diese beiden Monosekomplexe um das ihre Bindung vermittelnde O-Atom frei drehbar sind. Dann läßt sich am Modell leicht zeigen, daß in allen Fällen, in denen der zweite Monoserest durch die α -Valenz gebunden wird, die beiden Monosen frei rotieren können, ohne daß sie sich gegenseitig behindern. Das ist jedoch nicht der Fall, wenn der zweite Monosekomplex von der β -Valenz gebunden ist. In diesem Falle ist ein Zustand möglich, in dem sich die beiden Ringe direkt gegenüber stehen, so daß die Halogenatome der Acetohalogenverb. durch Nebenvalenzkräfte beeinflußt werden können. Dieser Fall ist experimentell verifiziert bei den Acetohalogen-deriv. der β -Biosen: Gentiobiose, Cellulose, Glucosidomannose. — Aus dem nach den gleichen Prinzipien aufgebauten Raummodell der *Cellulose* ersieht man, daß die die einzelnen Monosebausteine verbindenden Sauerstoffatome abwechselnd freiliegen u. durch die umgebenden Gruppen geschützt sind, woraus sich die Aufspaltung des Cellulosemoleküls in Cellobiose zwanglos erklärt.

Versuche. *Fluorheptacetylmelibiose*, $C_{26}H_{35}O_{17}F$, aus 70%ig. CH_3OH Nadeln vom F. 135°, $[\alpha]_D^{20} = +149,7^\circ$. — *Chlorheptacetylmelibiose*, $C_{26}H_{35}O_{17}Cl$, aus Ä. Prismen vom F. 127°, $[\alpha]_D^{20} = +192,5^\circ$. — *Bromheptacetylmelibiose*, $C_{26}H_{35}O_{17}Br$,

aus Octacetylmelibiose mit HBr-Eg. aus Ä. kurze Prismen vom F. 116° , $[\alpha]_{D}^{20} = +209,9^{\circ}$. — *Fluorheptacetylmaltose*, $C_{26}H_{35}O_{17}F$, aus 95%ig. A. kleine Prismen vom F. $174-175^{\circ}$, $[\alpha]_{D}^{20} = +111,1^{\circ}$. — *Chlorheptacetylmaltose*, dargestellt nach SKRAUP u. KREMANN (Monatsh. Chem. 22 [1901]. 376) aus Ä. mit PAc. Prismen vom F. 125° , $[\alpha]_{D}^{20} = +159,5^{\circ}$. — *Bromheptacetylmaltose*, $C_{26}H_{35}O_{17}Br$, aus Octacetylmaltose mit HBr-Eg. $\frac{1}{2}$ Stde. bei 0° . Aus sd. Lsg. durch sehr langsames Abkühlen kurze Prismen vom F. $112-113^{\circ}$, $[\alpha]_{D}^{20} = +180,1^{\circ}$. — Alle hier beschriebenen Derivv. der Melibiose u. Maltose sind schwer zur Krystallisation zu bringen, was auf die oben erörterten räumlichen Verhältnisse zurückzuführen sein dürfte. Sämtliche Drehungen wurden in reinem Chlf. u. 4 dm-Rohr ausgeführt. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 1820—31. Juni. Washington, Department of Agriculture, Bureau of Chemistry and Soils.) OHLE.

H. Le B. Gray, T. F. Murray jr. und C. J. Staud, *Die Wirkung von Anilin auf Cellulosetriacetat*. Cellulosetriacetat wird von Anilin bei seinem Kp., sowie bei ca. 150° langsam verseift. Bei 183° ist in 100 Stdn. die Cellulose fast vollständig regeneriert, während bei 150° das Prod. nach 150-std. Einw. noch 10,4% Acetyl enthält. Der Verlauf der Rk. ist im Original graph. dargestellt. Die Kurven weisen S-Form auf. Die entacetylierten Prodd. liefern bei der Reacetylierung Triacetylcellulose zurück. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 1810—14. Juni. Rochester, Kodak Research Lab.) OHLE.

P. Marcel Soum, *Das Lignin*. Vf. gibt eine Übersicht über die verschiedenen Methoden zur Isolierung des Lignins u. eine tabellar. Zusammenstellung der Analysendaten der Lignine. (Papeterie 51. 478—82. 10/5.) BRAUNS.

Emil Heuser, *Übersicht über die Chemie des Lignins*. Vf. gibt in einem Vortrag eine Übersicht über den Stand der Ligninchemie; er behandelt die verschiedenen Methoden der Isolierung des Lignins, die Festlegung bestimmter Gruppen im Lignin, die Rkk. zur Aufklärung des Ligninkernes u. die Theorien über die Konst. des Lignins. (Paper Trade Journ. 88. Nr. 21. 75—78. 23/5. Hawkesburg.) BRAUNS.

Henry Vincent Aird Briscoe, John Buttery Peel und Percy Lucock Robinson, *Reaktion von Halogenen mit Kohlenstoffsulfidoselenid*. (Vgl. C. 1929. I. 2740.) *Kohlenstoffsulfidoselenid* (I) verhielt sich bei der Einw. von Cl u. Br ähnlich wie CS_2 , während J selbst bei 120° im geschlossenen Rohr nicht reagierte. Bei der Rk. mit Cl bei gewöhnlicher Temp. entstand $CSCl_4$ u. $SeCl_4$, mit Br das entsprechende $CSBr_4$ u. $SeBr_4$, oder unter bestimmten Bedingungen ein festes Zwischenprod. der Zus. $C_2S_2SeBr_6$. Wss. Lsgg. von Halogensäuren reagierten nicht mit I.

Versuche. Beim Sättigen einer Lsg. von *Kohlenstoffsulfidoselenid* (I) in CCl_4 mit Cl schied sich *Selenetetrachlorid* als sehr hygroskop., an der Luft rauchende weiße M. ab. Wurde I in W. suspendiert u. langsam Cl eingeleitet, ließ sich *Thiocarbonyltetrachlorid* als hellgelbe ölige Fl. von penetrantem u. unangenehmem Geruch isolieren. Kp. $147-149^{\circ}$, D_4^{20} 1,6996, D_4^{25} 1,6923. DD. nach DUMAS gab bei 170° für das Mol.-Gew. 210 (ber. 186°), bei 200° 198. Mittelwert der Oberflächenspannung bei 20° $\gamma = 35,02$ Dyn pro cm. Der Wert des mol. Parachors 266,1 für $CSCl_4$ unter Annahme der Mercaptanstruktur bestätigte die Formel $CCl_3 \cdot SCl$. — Mit überschüssigem Br lieferte I in CCl_4 einen orangefelben Nd. von *Selenetetrabromid*, das an der Luft rauchte u. sehr hygroskop. war. Beim Suspendieren von I in W. u. Zufügen von Br wurde ein viscoses Öl gebildet, das nach Waschen mit NaOH u. Trocknen eine rote Fl. mit P-ähnlichem Geruch lieferte, die bei der Dest. zu festem CBr_4 (F. $90,0^{\circ}$) zers. wurde. Bei Behandlung des nicht dest. roten Öles mit wss. NaOH wurde reines *Thiocarbonyltetrabromid* isoliert. D_4^{20} 3,0240, Oberflächenspannung $\gamma_{20} = 47,74$ Dyn pro cm. Aus dem mol. Parachor 316,4 (ber. 323,3) die Formel $CBr_3 \cdot S \cdot Br$. Bei Einw. von Br auf in W. suspendiertes I setzte sich nach einigen Stdn. eine feste M. der Zus. $C_2Br_6S_2Se$ ab, die aus Bzl. als weiße Substanz von P-ähnlichem Geruch krystallisierte. Bei Dest. dieses Körpers unter vermindertem Druck bildete sich ein dunkelrotes Öl derselben Zus., das aber nicht krystallisierte. Scheinbar existiert diese Verb. in 2 Formen, von denen der feste Körper bei langsamen u. ständigen Erhitzen scharf bei 90° schmilzt, bei sehr langsamem Erhitzen sich aber schon bei 78° verflüssigt. (Journ. chem. Soc., London 1929. 1048—50. Mai. Newcastle-upon-Tyne. Univ. of Durham, ARMSTRONG POETSCH.)

Tenney L. Davis und Kenneth C. Blanchard, *Die Spaltung von Nitroharnstoff und ihre Anwendung bei Synthesen*. Nitroharnstoff könnte sich auf zweierlei Art spalten: 1. unter Bldg. von Nitroamid u. Cyansäure, u. 2. unter Bldg. von NH_3 u. Nitrocyansäure. Vff. fanden reichlich Beweise für die erste Art des Zerfalls, aber nur

wenige Anzeichen für den der zweiten Art. Sie isolierten *Nitroamid* u. *Cyansäure* aus Lsg. von Nitroharnstoff u. synthetisierten letztere Verb. aus Nitroamid u. Cyansäure. Da Nitroharnstoff in W. in Nitroamid u. Cyansäure zerfällt, u. da sich Nitroamid in Stickoxyd u. W. zers., so folgt, daß eine wss. Lsg. von 1 Äquivalent von Nitroharnstoff vorteilhaft bei Synthesen so benutzt werden kann, als ob es eine Lsg. von 1 Äquivalent Cyansäure wäre. Nitroharnstoff zers. sich beim Schmelzen unter Gasentw. u. gibt ein Sublimat u. einen festen Rückstand. Die Gase bestehen aus W., *Stickoxyd*, Cyansäure, CO_2 u. NH_3 , u. die festen Stoffe aus *Mono-NH₄-cyanurat*, geringen Mengen *Ammelid*, *Harnstoff* u. *Biuret*. Das Nitroamid zerfällt in W. u. Stickoxyd. Die Cyansäure entweicht zum Teil als solche, zum Teil verbindet sie sich mit NH_3 unter Bldg. von Harnstoff, zum Teil polymerisiert sie sich unter Bldg. von Cyanursäure, die sich mit einem Teil des NH_3 unter Bldg. von NH_4 -Cyanurat verbindet, welch letztere Verb. durch W.-Verlust Ammelid ergibt. Obgleich Nitrocyansäure nicht bekannt ist, dürfte sie analog anderen, bekannnten Nitraminen in Stickoxyd u. CO_2 zerfallen. Die Ggw. von NH_3 u. CO_2 in den Zers.-Prodd. des Nitroharnstoffs durch Hitze beweist, daß diese Verb. in Nitrocyansäure u. NH_3 zerfällt, stellt aber auch den einzigen Anhaltspunkt für diesen Zerfall dar, welchen die Vff. auffinden konnten. Die Ggw. von Biuret könnte vielleicht mit seiner Bldg. aus Cyansäure u. Harnstoff erklärt werden, was aber durch Verss. nicht bestätigt werden konnte. Daher nehmen die Vff. an, daß sich Cyansäure zu einem dimeren NH_2 -CO-NCO verbindet, das sich dann mit NH_3 unter Bldg. von Biuret vereinigt. Wird Nitroharnstoff mit W. gekocht, so zerfällt das Nitroamid vollständig u. es bildet sich Stickoxyd quantitativ. Verss., bei welchen Nitroharnstoff mit W. im geschlossenen Rohr erhitzt wurde, bis kein Gas mehr entwickelt wurde, u. bei welchen $AgNO_3$ in die Lsg. ohne Öffnen der Röhre eingeführt wurde, zeigten, daß die Bldg. der Cyansäure auch quantitativ verläuft. Eine frisch bereitete wss. Lsg. von Nitroharnstoff gibt nicht die Biuretrk.; nach dem Kochen gibt sie dieselbe ohne Biuret zu enthalten. Nach Verdampfen zur Trockne ergibt sich prakt. reiner Harnstoff, der offensichtlich durch Vereinigung von Cyansäure mit NH_3 gebildet wurde. Eine frisch bereitete k. wss. Lsg. von Nitroharnstoff gibt mit $AgNO_3$ einen weißen, krystallinen Nd. von *Ag-Nitroharnstoff*. Wird die Lsg. erwärmt, so löst sich der Nd. ab; wird diese klare Lsg. 1 oder 2 Min. gekocht, so setzt sich ein unl. Nd. von $AgCNO$ ab. Eine frisch bereitete k. Lsg. von Nitroharnstoff gibt mit $CuSO_4$ u. Pyridin einen lilafarbigem Nd. von *C-Pyridin-Nitroharnstoff*, der in Chlf. unl. ist. Die gekochte Lsg. gibt mit dem Reagens keinen Nd., aber die Lsg. gibt einen blauen Chlf.-Extrakt, der *Cu-Pyridin-cyanat* enthält. Steht *Cu-Pyridin-Nitroharnstoff* mit W. u. Chlf. bei Zimmertemp. in Berührung, so wird das Chlf. nach einigen Stdn. blau u. beim Stehen über Nacht verschwindet der *Cu-Pyridin-Nitroharnstoff* vollkommen. Nitroharnstoff, der aus warmem, nicht kochendem W. ohne Gasentw. krystallisiert wurde, hat einen F. 135 bis 150°, während er aus Ä., Chlf. oder Bzl. den F. 158,4—158,8° unter Zers. zeigt. Nitroamid konnte durch Lösen von Nitroharnstoff in W., Erwärmen der Lsg. bis Gasentw. eintrat, Ausfrieren in fl. Luft, Trocknen mit W.-freiem Na_2SO_4 , Ausäthern u. Füllen mit PAe. nach Konzentrieren der Ä.-Lsg. gewonnen werden. Es zerfällt beim Erhitzen quantitativ in W. u. Stickoxyd. Auch konnte Nitroamid aus einer Lsg. von *Harnstoffnitrat* in konz. H_2SO_4 isoliert werden, u. weiterhin ergab es sich, daß der Zerfall reversibel ist, da Nitroharnstoff durch direkte Vereinigung von Nitroamid u. Cyansäure beim Verrühren von $AgCNO$ u. einer wss. Lsg. von Nitroamid (+ HCl) gebildet wird. Nitroharnstoff löst sich in k. konz. H_2SO_4 , u. die Lsg. enthält Cyansäure u. Nitroamid. Beim Stehen der Lsg. dehydratisiert die H_2SO_4 das Nitroamid allmählich, es entsteht Stickoxyd, die Mischung erwärmt sich, die Cyansäure wird teilweise zu CO_2 hydratisiert u. die Gasentw. wird kräftig. Solche Lsg. explodiert, nachdem die Gasentw. ca. eine Stde. tätig war, mit deutlich vernehmbarem Puff u. sichtbarer Flamme. Nitroamid, das in der k. Lsg. des Nitroharnstoffs in konz. H_2SO_4 zugegen ist, kann sich auch mit W. unter der hydratisierenden Wrkg. der H_2SO_4 verbinden u. HNO_3 liefern, u. tut dies, wenn die Umgebung so geartet ist, daß die HNO_3 sich an anderen Rkk. beteiligen kann. Solche Lsg. gibt im Nitrometer quantitativ den Stickstoff ab, der der Nitrogruppe im Nitroharnstoff entspricht. Vff. benutzten solche Lsg. zur Nitrierung von *Anilin*, *Phenol*, *Acet-p-toluid* u. *Zimtsäure* in ähnlicher Weise, wie eine Lsg. von Nitroguanidin in H_2SO_4 angewendet wurde. Es tritt kein Gas auf, wenn das Nitriergemisch unterhalb 0° gehalten wird. Die spontane Zers. von Nitroharnstoff in wss. Lsg. wird von Säuren u. Basen in derselben Weise beeinflusst, wie die spontane Zers. des Nitroamids. Die Verb. kann ohne Änderung aus kochendem

W. oder A. umkrystallisiert werden, wenn das Lösungsm. eine geringe Menge H_2SO_4 enthält. Anorgan. u. organ. Basen befördern die Zers. So stellten die Vff. fest, daß reiner, lufttrockner Nitroharnstoff in trocknen Glasflaschen sich nach einigen Monaten zersetzt, u. zwar unter Bldg. von NH_3 ; es verbleibt ein pastöser Rückstand, der W., Harnstoff u. NH_4 -Cyanurat enthält. Die Zers. tritt nicht ein, wenn Hartglas verwendet wird, erscheint aber wieder, wenn die Probe mit einem wss. Auszug von gewöhnlichem Glas durchfeuchtet wird. Sie tritt ein, in einer mit P_2O_5 getrockneten Atmosphäre, selbst wenn der Nitroharnstoff mit Na-Bicarbonat in Berührung steht. Starkes Ammoniakwasser verursacht Zischen, wenn es auf Nitroharnstoff getropft wird. Wird ein Überschuß angewendet u. die Lsg. verdampft, so wird quantitativ reiner Harnstoff erhalten. Wird 1 Äquivalent Anilin in eine gesätt. wss. Lsg. von Nitroharnstoff gegeben, u. bleibt die Fl. bei Zimmertemp. stehen, so bilden sich Krystalle von *Phenylharnstoff* u. nach 48 Stdn. ist die Ausbeute fast quantitativ. Bei Anwendung prim. aliph. Amine verläuft die Rk. sehr stürmisch, u. es muß gekühlt werden. Da monosubstituierte Harnstoffe sich wenig in kochendem W. verändern, können die Rk.-Gemische h. verdampft werden u. liefern gute Ausbeuten an reinen Prodd. Mittels derselben Methode können aus Nitroharnstoff u. sek. Amin α, α -disubstituierte Harnstoffe erhalten werden. Derivv. des Harnstoffs, die eine aromat. u. eine aliph. Gruppe am selben Stickstoff enthalten, verändern sich leicht in wss. Lsgg., so daß sie durch Umkrystallisation aus W. nicht gereinigt werden können. In kochendem W. geben sie teilweise Cyansäure, die zu $(NH_4)_2CO_3$ hydrolysiert wird, u. das sek. Amin entweicht mit dem Dampf. Solche Harnstoffe erhielten die Vff. in guter Ausbeute, wenn das Amin bei Zimmertemp. in Berührung mit W. u. einem geringen Überschuß an Nitroharnstoff stand, bis sich Krystalle ausschieden u. abgetrennt werden konnten, oder bis die Mischung von selbst verdampfte, u. der ganze Rückstand mit Bzl. oder PAe. aufgearbeitet wurde. Bei Verss. mit *Di-n-propylamin* u. *n-Propylanilin* wurde neben dem erwarteten Harnstoff ω, ω -*Di-n-propylbiuret* u. ω -*n-Propyl- ω -phenylbiuret* erhalten. Die Verbb. konnten auch durch Einw. von *Nitrobiuret* auf sek. Amine erhalten werden. Offensichtlich vereinigt sich die von der Zers. des Nitroharnstoffs herrührende Cyansäure mit sich selbst zu Dicyansäure, die sich dann mit dem sek. Amin zum ω, ω -disubstituierten Biuret vereinigt. Mit trocknen Alkoholen bleibt Nitroharnstoff auch beim Kochen unverändert, mit feuchten Alkoholen bildet sich aber in der Hitze Cyansäure, die sich teilweise mit den Alkoholen unter Bldg. von Carbaminsäureestern u. zum Teil mit sich selbst unter Bldg. von Dicyansäure vereinigt, welch letztere dann mit Alkohol Allophansäureester gibt.

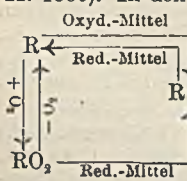
Versuche. *Methylharnstoff*. Ausbeute (A) 85%; Nadeln aus Aceton, F. 102°. — *Aethylharnstoff*. A = 80%; Krystalle aus Bzl., F. 92,1—92,4°. — *n-Butylharnstoff*. A = 91%; Nadeln aus Bzl., F. 96°. — *Benzolazophenylharnstoff*. A = 3%; Krystalle aus A., F. 222—223°. — *Äthylidendiarnstoff*. A = 78%; Krystalle aus W., F. 193 bis 194°. — *m-Uraminobenzoessäure*. A = 90%; Nadeln aus W., F. 269,5—270,2°. — *p-Uraminobenzoessäure*. Nadeln aus W., F. oberhalb 275°. — *Na-p-Uraminbenzolsulfonat*. — *Hydantoinensäure*. A = 60%; Krystalle aus 50%ig. A., F. 160—161°. — α -*Uramino- α -isobutylessäure*. Krystalle aus 90%ig. A., F. 186—187°. — *Hydantoin-säureäthylester*. A = 62%; Krystalle aus 50%ig. A., F. 134—135°. — *Phenylharnstoff*. A = 98%. Nadeln aus W., F. 147°. — α, α -*Dimethylharnstoff*. A = 88%; Krystalle aus A., F. 182°. — α, α -*Diäthylharnstoff*. A = 65%; Blättchen aus Ä., F. 75,0 bis 75,3°. — α, α -*Di-n-propylharnstoff*. A = 57%; Nadeln aus PAe., F. 75,8—76,1°. *Pikrat*, F. 136° aus W. — α, α -*Di-n-butylharnstoff*. A = 86%; farbloses Öl. *Pikrat*, Blättchen aus W. u. A., F. 82—83°. — α, α -*Diisocamylharnstoff*. A = 92%; farbloses Öl. *Oxalat*, F. 101,5—102°. *Pikrat*, Prismen aus W. u. A., F. 72,8—73,3°. — *2,3,4-Trihydrochinolylharnstoff*. A = 85%. Nadeln aus W., F. 146,2—146,6°. — ω, ω -*Di-n-propylbiuret*. F. 129—129,4°. — α -*Methyl- α -phenylharnstoff*. A = 72%; Prismen aus Bzl. + Lg., F. 81,8—82,0°. — α -*Äthyl- α -phenylharnstoff*. A = 76%; Blättchen aus PAe., F. 62,3—62,5°. — α -*n-Propyl- α -phenylharnstoff*. A = 80%; Blättchen u. Pyramiden aus Bzl. + Lg., F. 89,4—89,8°. *Pikrat*, Nadeln aus 50%ig. A., F. 118 bis 118,5°. *Oxalat*, F. 71—72°. — α -*n-Butyl- α -phenylharnstoff*. A = 50%. Nadeln, F. 50,5—51,1°. — ω -*n-Propyl- ω -phenylbiuret*, $C_{11}H_{15}O_2N_3$. F. 151° aus A. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 1790—1801. Juni. Cambridge [Mass.], Inst. of Techn.) KINDSCH.

Tenney L. Davis und Kenneth C. Blanchard, *Die Spaltung von Nitrobiuret und seine Anwendung bei Synthesen.* (Vgl. vorst. Ref.) Der Zerfall des Nitrobiurets ist nach 4 Richtungen hin zu erwarten:

säure, wenn sie zur Trockne verdampft werden. Verschiedene Lösungsm. haben wahrscheinlich einen verschiedenen Einfluß auf die Dimerisation, einige verursachen mehr Dimerisation oder Assoziation, einige weniger. Auch kommt die Affinität der HCNO für das Lösungsm. selbst in Frage. So wird HCNO-Gas beim Einleiten in ein Lösungsm., zu dem es große Affinität besitzt, mit ihm reagieren u. wird überhaupt nicht dimerisieren; im anderen Falle wird es dimerisieren. In A. wird ein Teil mit dem A. unter Bldg. von Carbaminsäureester reagieren, ein anderer Teil wird zur Dicyansäure dimerisieren, die sich dann mit dem Alkohol zum Allophansäureester vereinigt. Eine wss. Lsg. von KCNO erleidet in einem warmen Raum Hydrolyse u. enthält HCNO u. Harnstoff, wch letzteren die Vff. isolieren konnten. Die Fl. aber gibt keinen Biuretttest, selbst nach mehrstd. Stehen. Offensichtlich vereinigen sich Cyansäure u. Harnstoff unter diesen Bedingungen nicht zu Biuret. Wird eine konz. wss. Lsg. von KCNO mit Eg. angesäuert u. einige Minuten stehen gelassen, so gibt die resultierende Lsg. den Biuretttest, enthält aber nicht Biuret. Eine angesäuerte Lsg. von KCNO gibt nach einigem Stehen mit *Anilin* sowohl *Phenylharnstoff*, als *ω-Phenylbiuret*. Die wss. Lsgg., die beim Durchleiten von HCNO durch W. u. beim Erwärmen einer Lsg. von *Nitroharnstoff* bis zur Gasentw. entstehen, geben beide den Biuretttest. Sie enthalten HCNO u. Dicyansäure u. nach Stehen *Harnstoff*, aber kein Biuret; sie geben einen Verdampfungsrückstand, der aus Harnstoff u. etwas *Cyanursäure* besteht. Die Fl., welche beim Erwärmen einer wss. Lsg. von *Nitrobiuret* entsteht, enthält erst Dicyansäure, aber keine HCNO; sie gibt den Biuretttest u. gibt einen ähnlichen Verdampfungsrückstand. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 1806—10. Juni. Cambridge [Mass.], Inst. of Techn.)

KINDSCHER.

Charles Moureu, Charles Dufraisse und Léon Enderlin, Untersuchungen über Rubren. Über ein neues Oxyd des Rubrens. (Vgl. C. 1929. I. 2173 u. früher.) Es ist früher (C. 1926. II. 1145) gezeigt worden, daß *Rubren* (kurz R) mit O ein Oxyd RO_2 liefert, welches zu R u. O_2 dissoziierbar ist. Diese Eig. nennen Vff. „umkehrbare Oxydierbarkeit.“ Vff. haben jetzt ein 2. Oxyd von der Zus. RO erhalten, u. zwar erstens durch Oxydation von R mit 15%ig. HNO_3 , CrO_3 oder Permanganaten, zweitens durch partielle Red. von RO_2 , z. B. mit Zn u. Eg. Ausbeuten durchweg vorzüglich. RO ist nicht dissoziierbar, schm. zuerst gegen 200° unter Verlust von Lösungsm. (Bzl.), wird wieder fest u. schm. dann ohne Zers. bei 325° , unterscheidet sich also durchaus von RO_2 , welches schon bei Raumtemp. O-Tension aufweist u. bei wenig über 100° völlig in R u. O_2 zerfällt (vgl. I. c., ferner C. 1928. I. 2718. 3066). Will man RO in R zurückführen, so muß man reduzierende Agentien (Fe u. Essigsäure, HJ usw.) anwenden. RO ist also viel stabiler als RO_2 . Verss., RO zu RO_2 zu oxydieren, waren erfolglos; es trat Zertrümmerung des Mol. unter Bldg. von o-Dibenzoylbenzol ein (vgl. C. 1928. II. 1560). In den beiden Oxyden ist folglich der O verschiedenartig gebunden. — Die



Beziehungen zwischen R, RO u. RO_2 lassen sich in nebenst. Schema zusammenfassen. Es besteht ein völliger Parallelismus mit Hämoglobin u. seinen Oxyden. Ersetzt man R durch Hb (Hämoglobin), so ist $HbO_2 =$ Oxyhämoglobin u. $HbO =$ Methämoglobin (vgl. dazu NICLOUX u. ROCHE, C. 1925. II. 1683). Man könnte analog RO_2 als *Oxyrubren* u. RO als *Metrubren* bezeichnen. Hier liegt nicht etwa ein Zufallsspiel vor, sondern R u. Hb besitzen sehr wahrscheinlich eine gemeinsame Struktureigentümlichkeit.

Es ist erneut hervorzuheben, daß die charakterist. Eig. des Hb nicht vom Fe-Atom, sondern vom organ. Teil des Mol. herrühren. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 1528—30. 10/6.)

LINDENBAUM.

Frank C. Whitmore, A. R. Cade und G. J. Leuck, Die Reaktion von Quecksilberacetat mit p-Bromdiäthylanilin. (Vgl. C. 1929. I. 2408.) Dialkylaniline reagieren leicht mit Hg^{++} -Acetat unter Bldg. von Prodd., die Acetoxymercurigruppen in p-Stellung enthalten. Ist die p-Stellung besetzt, so ist zu erwarten, daß die Mercurierung in einer der freien o-Stellungen erfolgt. Dies ist der Fall beim *p-Bromdimethylanilin*, welches ein o-mercuriertes Prod. mit guter Ausbeute gibt. Beim Vers., diese Rk. auf die anderen homologen Dialkylaniline auszudehnen, zeigte es sich, daß dies nicht möglich ist. Es wurden keine organ. Hg-Verbb. erhalten. Wurde p-Bromdiäthylanilin in 95%ig., 50%ig. A., Eg., 50%ig. Eg., Ä., W. u. ohne Lösungsm. zu mercurieren versucht, wobei die Temp. von 0 bis zum Kp. des Lösungsm. u. die Zeit von einigen Stdn. bis zu einigen Wochen variiert wurde, so waren die Prodd. immer unverändertes Material, Hg^+ -Acetat u. schwer zu behandelnde Oxydationsprodd., auch wenn mit den Konz. der

Reagenzien über ein weites Bereich gewechselt wurde. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 1929. Juni. Evanston [Ill.], Univ.)

KINDSCHER.

Walter Hieber, Clarita Schlieszmann und Karl Ries, Zur Kenntnis des komplex-chemischen Verhaltens aromatischer Diamine. Über Metallsalzverbindungen mit Ortho-Phenylendiamin. Vff. untersuchen o-Phenylendiamin (=ophen) auf seine Komplexbildungsfähigkeit mit Metallsalzen, besonders mit Halogeniden u. Sulfaten von Cobalt, Nickel, Kupfer, Zink u. Cadmium. Es wurden Verb. mit 1, 2, 3, 4 u. 6 Moll. Diamin auf 1 Mol. Metallsalz erhalten, deren Beständigkeit in wss. Lsgg. gering ist. Zur Konstitutionsaufklärung wurde die Fähigkeit der Diaminkomplexe, ammoniak unter gleichzeitiger Abdrängung des Diamins zu addieren, benutzt, wobei sich o-Phenylendiamin in den Verb. mit 4 u. 6 Moll. Diamin als koordinativ einwertig erwies, meist auch in den Verb. mit 1—3 Moll. desselben, mit Ausnahme z. B. derjenigen des Kupfer-(II)-nitrats u. -sulfats mit je 2 Moll. o-phen u. des $\text{CdCl}_2 \cdot 10\text{-phen}$. Somit unterscheiden sich Brenzcatechin (vgl. R. WEINLAND u. A. BÄRLOCHER (C. 1919. I. 442) u. o-Phenylendiamin in gleicher Weise von ihren aliph. Homologen, Glykol u. Äthylendiamin, die stets koordinativ zweiwertig auftreten unter Bldg. sehr beständiger, cycl. konstituierter Verb. Es erhellt die Wichtigkeit der speziellen Konst. der betreffenden organ. Komponenten bei der Bldg. von Komplexsalzen. Dem „aromat. Charakter“ der Aminogruppe ist das wechselnde Verh. des o-Phenylendiamins gegenüber Metallsalzen zuzuschreiben. Vff. vergleichen auf Grund des älteren Materials sowie der neuen Ergebnisse die Komplexverb. mit analogen aliph. u. aromat. Amin- oder Alkohol-(Phenol)-Verb. als Neutralkomponenten. Es ergibt sich die Beständigkeit bei Alkohol- oder Phenolverb. stets geringer als bei vergleichbaren Aminkomplexen.

Versuche. o-Phenylendiaminkobalt-(II)-chlorid, $\text{CoCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$. Aus 3 Moll. CoCl_2 u. 1 Mol. Diamin in absol.-alkoh. Lsg. Grünes, durch W. leicht zers. Pulver aus A. — **Di-o-Phenylendiaminnickelchlorid,** $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$. Bldg. analog der vorst. Verb. Mkr. mattviolettes Pulver. L. in W. unter Zers. — **Tetra-o-Phenylendiaminkobalt (II)-chlorid,** $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$. Violetrote Blättchen nur aus absol.-alkoh. Lsg. erhältlich. L. in W. — **Tetra-o-Phenylendiaminnickelchlorid,** $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$. Krystalle. — **Hexa-o-Phenylendiaminkobalt (II)-chlorid,** $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$. Aus den Komponenten in wss. Lsg. Braunrote Blättchen (aus W.). — **Hexa-o-Phenylendiaminnickelchlorid,** $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$. Prismen. — **Di-o-Phenylendiaminkupferbromid,** $\text{NiBr}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$. Hellblaue Krystalle aus absol.-alkoh. Lsg. — **Tetra-o-Phenylendiaminkupferbromid,** $\text{CoBr}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$. Aus wss. oder alkoh. Lsg. der Komponenten. — **Tetra-o-phenylendiaminnickelbromid,** $\text{NiBr}_2 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$. Monokline Tafeln. — **Di-o-Phenylendiaminnickeljodid,** $\text{NiJ}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$. Aus $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{ o-phen}$ u. äquimol. Menge KJ in W. Schiefergraue Mikrokrystalle. — **Tri-o-Phenylendiaminnickeljodid,** $\text{NiJ}_2 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$. Aus den Komponenten in absol.-alkoh. Lsg. Hellblaue Nadeln aus A. — **Tetra-o-Phenylendiaminnickeljodid,** $\text{NiJ}_2 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$. Grünlich graue Krystalle aus W. — **Tetra-o-Phenylendiaminkobaltjodid,** $\text{CoJ}_2 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$. Nadeln aus W. — **Di-o-Phenylendiaminnickelsulfat,** $\text{NiSO}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$. Hellblaue Krystalle aus W. — **Di-o-Phenylendiaminkobaltsulfat,** $\text{CoSO}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$. Braunrote Blättchen aus W. — **Tetra-o-Phenylendiaminnickelsulfat,** $\text{NiSO}_4 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$. Krystalle aus W. — **o-Phenylendiaminkupferchlorid,** $\text{CuCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$. Dunkelolivgrüne Blättchen aus A. Zers. sich mit sd. W. unter Cu_2O -Abscheidung; $\text{CuCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$. Aus den Komponenten in konz. wss. Lsg. Dunkelgrüne Tafeln. Zers. im Vakuum u. in verd. wss. Lsg. — **Di-o-Phenylendiaminkupfersulfat,** $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$. Dunkelblaue, wl. Tafeln aus h. verd. wss. Lsg.; $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$. Blauviolette Nadeln aus k. konz. Lsg. — **Nitrat,** $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$. Blauviolette Nadeln aus W. — **o-Phenylendiaminzinkchlorid,** $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$. Aus den Komponenten in wss. Lsg. Nadeln aus Nitrobenzol. Zers. oberhalb 200° . Hydrolyse durch sd. W. — **Hexa-o-Phenylendiaminzinkchlorid,** $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$. Perlmutterglänzende Blättchen aus W., F. $127\text{—}128^\circ$. — **Tri-o-Phenylendiaminzinkbromid,** $\text{ZnBr}_2 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$. Aus den Komponenten oder vorst. Verb. mit KBr in W. Rhomben; l. in W. — **Tri-o-Phenylendiaminzinkjodid,** $\text{ZnJ}_2 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$. Prismen aus W. — **Tetra-o-Phenylendiaminzinkjodid,** $\text{ZnJ}_2 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$. Aus Hexa-o-phenzinkchlorid u. KJ in W. Nadeln; l. in W. — **Di-o-Phenylendiaminzinksulfat,** $\text{ZnSO}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$. Krystalle aus W. — **Tetra-o-Phenylendiaminzinkperchlorat,** $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$. Aus Hexa-o-phenzinkchlorid u. Natriumperchlorat. Prismen; wl. in W. — **o-Phenylendiamincadmiumchlorid,** $\text{CdCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$. Aus 1 Mol. Diamin u. 2—10 Moll. CdCl_2 in W. Nadeln; l. in W. — **Di-o-Phenylendiamincadmiumchlorid,** $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$. Silbrigweiße Blättchen aus

W. — *Sulfat*, $\text{CdSO}_4 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$. Aus 3 Moll. CdSO_4 u. 1 Mol. o-phen in W. Ll. Nadeln. — *Tri-o-Phenylendiamincadmiumsulfat*, $\text{CdSO}_4 \cdot 3 \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$. Aus 1 Mol. CdSO_4 u. 3 Moll. o-phen in W. Silbrige Blättchen. Vff. beschreiben ferner die Einw. von Ammoniakgas auf die Salzverb. des o-Phenylendiamins, um auf Grund der erhaltenen Zahlenwerte den Koordinationswert des Diamins bestimmen zu können. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **180**. 89—104. 8/4. Heidelberg, Anorgan. Abt. d. Chem. Inst. d. Univ.)

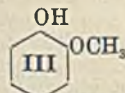
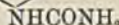
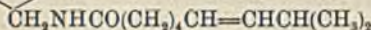
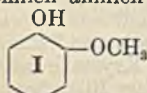
MEINHARD-WOLFF.

Walter Hieber und Karl Ries, *Über die Konstitution der Metallatzverbindungen mit p-Phenylendiamin und Benzidin*. (Vgl. vorst. Ref.) Im Gegensatz zu den o-Phenylendiaminverb. mit Zn- u. Cd-Salzen u. der Verb. $\text{ZnCl}_2 \cdot 2$ Benzidin konnten p-Phenylendiaminkomplexe nur vom Typ $\text{MeX}_2 \cdot 1$ p-phen (Me = Zn, Cd; X = Cl, Br; $\text{X}_2 = \text{SO}_4$) erhalten werden. Mit 1 Mol. CoCl_2 treten aber 1,5 Mol. p-phen in Rk. In diesen Verb., in denen für die Metalle wenigstens die Koordinationszahl = 4 ist, sind beide Iminogruppen mit dem Metall verbunden. Vff. beweisen ferner die bimolekulare Konst. der p-Phenylendiamin- u. Benzidinkomplexe, für die allein schon die große Stabilität dieser Verb. spricht.

Versuche. $\text{CoCl}_2 \cdot 1$ p-phen. Aus 3 Moll. CoCl_2 u. 1 Mol. p-phen in absol. A. Blaues amorphes Pulver, das durch W. leicht zers. wird. — $2 \text{CoCl}_2 \cdot 3$ p-phen. Aus 4 Moll. p-phen auf 1 Mol. CoCl_2 in absol. A. Blaugrün. Die Zink- u. Cadmiumsalzverb. des p-Phenylendiamins sind in W. unl., farblose oder schwach rosa gefärbte Nadeln von der Zus. $\text{Zn}(\text{Cd})\text{X}_2 \cdot 1$ p-phen (X = Halogen). — *Benzidinzinkchlorid*, $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_8 \cdot (\text{NH}_2)_2$. Sehr beständige Mikrokrystalle. Unl. in W. u. organ. Lösungsm., Zers. durch Eg. — *Dibenzidinzinkchlorid*, $\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{C}_{12}\text{H}_8(\text{NH}_2)_2$. Schwach rosa Blättchen. W. zers. unter Abgabe von Benzidin. — Die Koordinationswerte des p-Phenylendiamins u. des Benzidins wurden mittels der Methode der Ammoniakaddition unter gleichzeitiger Verdrängung des Diamins bestimmt. Das bei der NH_3 -Aufnahme aus $\text{ZnCl}_2 \cdot 1$ p-phen entstandene primäre Reaktionsprod. wurde als Diamminzinkchlorid identifiziert. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **180**. 105—09. 8/4. Heidelberg, Anorgan. Abt. d. Chem. Inst. d. Univ.)

MEINHARD-WOLFF.

N. A. Lange, H. L. Ebert und L. K. Youse, *Einige Harnstoffe und Thioharnstoffe, die sich vom Vanillylamin ableiten. Beziehungen zwischen Konstitution und beißendem Geschmack*. Capsaicin, das beißende Prinzip des Cayennepfeffers, ist I u. Piperin oder Chavicin, dasjenige des schwarzen Pfeffers, ist das Piperidinamid der Piperinsäure. Da diese natürlichen beißenden Prinzipien Säureamide sind, so besteht die Möglichkeit, daß zwischen der Schärfe u. der Amidstruktur Beziehungen bestehen. Die Synthese einer Anzahl mehr oder weniger naher verwandter Amide hat gezeigt, daß diese Beziehung besteht. *Dulcin* (II), das Carbaminsäureamid des Phenetidins ist mehrmals so süß wie Rohrzucker. Da I u. II Säureamide eines Amins sind, das eine p-Oxybenzolstruktur besitzt, schien die Darst. von Verb. von Interesse die beiden ziemlich ähnlich sind (III).



Versuche. *Vanillylharnstoff* (p-Oxy-m-methoxybenzylharnstoff), $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$. Aus *Vanillylaminhydrochlorid* u. KCNO . F. 178,5° korr. Geschmacklos. — *Vanillylthioharnstoff*, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$. Aus *Vanillylaminhydrochlorid* u. KCNS . F. 167,5° korr. Geschmacklos. — *Phenylvanillylharnstoff* (α-Phenyl-β-p-oxy-m-methoxybenzylharnstoff), $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2$. Aus *Vanillylamin* u. *Phenylisocyanat*. Farblose Krystalle aus A., F. 190,5° korr. Geschmacklos. — *Phenylvanillylthioharnstoff*, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$. Aus *Vanillylamin* u. *Phenylisothiocyanat*. Farblose Krystalle aus A., F. 138—138,5° korr. Lsgg. in A. haben einen deutlich beißenden u. leicht bitteren Geschmack. — *p-Tolyllithioharnstoff*, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$. Aus *p-Tolyllisothiocyanat* u. *Vanillylamin*. F. 138,5—139° korr. Geschmack wie bei vorst. Verb. — *o-Tolyllithioharnstoff*, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$. Aus *o-Tolyllisothiocyanat* u. *Vanillylamin*. Farblose Krystalle aus A., F. 138—138,5° korr. Geschmack wie bei vorst. beiden Verb. (Journ. Amer. chem. Soc. **51**. 1911—14. Juni. Cleveland [Ohio], Case School of Appl. Science.)

KINDSCHER.

Theo. Otterbacher und Frank C. Whitmore, *Phenylisothiocyanat und o-Tolyllisothiocyanat als Reagenzien für primäre aromatische Amine*. Senföle reagieren mit prim. Aminen unter Bldg. substituierter Thioharnstoffe, die zur Identifizierung ge-

eignet sind. Die beiden untersuchten Isothiocyanate reagieren nicht leicht mit W. oder A. Die Rkk. wurden in alkoh. Lsgg. durchgeführt; in einigen Fällen traten sie unter Temp.-Erhöhung ein, während in anderen das Gemisch zur Einleitung der Rk. erhitzt werden mußte. Da keine Nebenprodd. auftreten u. die Prodd. gut krystallisieren, sind sie leicht durch Umkrystallisation aus A. zu reinigen. Die Ausbeuten sind meist quantitativ. *Phenylhydrazin* reagiert heftig mit 2 Moll. Phenylisothiocyanat, ebenso wie *Hydrazobenzol*. — *N-o-Tolyl-N'-p-tolythioharnstoff*, $C_{15}H_{16}N_2S$, F. 132°. — *N,N'-Di-o-tolythioharnstoff*, $C_{16}H_{16}N_2S$, F. 158°. — *N-o-Tolyl-N'-m-tolythioharnstoff*, $C_{15}H_{16}N_2S$, F. 140°. — *N-o-Tolyl-N'-p-bromphenylthioharnstoff*, $C_{14}H_{13}N_2BrS$, F. 143°. — *N-o-Tolyl-N'-o-bromphenylthioharnstoff*, $C_{14}H_{13}N_2BrS$, F. 128°. — *N-o-Tolyl-N'-m-bromphenylthioharnstoff*, $C_{14}H_{13}N_2BrS$, F. 101°. — *N-o-Tolyl-N'-p-chlorphenylthioharnstoff*, $C_{14}H_{13}N_2ClS$, F. 134,5°. — *N-o-Tolyl-N'-o-chlorphenylthioharnstoff*, $C_{14}H_{13}N_2ClS$, F. 140°. — *N-o-Tolyl-N'-m-chlorphenylthioharnstoff*, $C_{14}H_{13}N_2ClS$, F. 124°. — *N-o-Tolyl-N'-p-jodphenylthioharnstoff*, $C_{14}H_{13}N_2JS$, F. 150°. — *N-o-Tolyl-N'-4-methyl-2-bromphenylthioharnstoff*, $C_{15}H_{16}N_2BrS$, F. 132°. — *N-o-Tolyl-N'-2,4-dimethylphenylthioharnstoff*, $C_{16}H_{18}N_2S$, F. 143,5°. — *N-o-Tolyl-N'-2-methyl-4-oxyphenylthioharnstoff*, $C_{15}H_{16}ON_2S$, F. 182,5°. — *N-o-Tolyl-N'-p-oxyphenylthioharnstoff*, $C_{14}H_{14}ON_2S$, F. 158°. — *N-o-Tolylthioharnstoff*, $C_9H_{10}N_2S$, F. 160°. — *N-o-Tolyl-N'-4-methoxyphenylthioharnstoff*, $C_{15}H_{16}ON_2S$, F. 138°. — *N-o-Tolyl-N'-2-methoxyphenylthioharnstoff*, $C_{15}H_{16}ON_2S$, F. 126°. — *N-Phenyl-N'-p-tolythioharnstoff*, $C_{14}H_{14}N_2S$, F. 141°. — *N-Phenyl-N'-o-tolythioharnstoff*, $C_{14}H_{14}N_2S$, F. 136°. — *N-Phenyl-N'-m-tolythioharnstoff*, $C_{14}H_{14}N_2S$, F. 94°. — *N-Phenyl-N'-p-bromphenylthioharnstoff*, $C_{13}H_{11}N_2BrS$, F. 148°. — *N-Phenyl-N'-o-bromphenylthioharnstoff*, $C_{13}H_{11}N_2BrS$, F. 146°. — *N-Phenyl-N'-m-bromphenylthioharnstoff*, $C_{13}H_{11}N_2BrS$, F. 97°. — *N-Phenyl-N'-p-chlorphenylthioharnstoff*, $C_{13}H_{11}N_2ClS$, F. 152°. — *N-Phenyl-N'-o-chlorphenylthioharnstoff*, $C_{13}H_{11}N_2ClS$, F. 156°. — *N-Phenyl-N'-m-chlorphenylthioharnstoff*, $C_{13}H_{11}N_2ClS$, F. 116°. — *N-Phenyl-N'-p-jodphenylthioharnstoff*, $C_{13}H_{11}N_2JS$, F. 153°. — *Verb. aus Phenylhydrazin und Phenylisothiocyanat*, $C_{20}H_{18}N_4S_2$, F. 172°. — *Verb. aus Hydrazobenzol in Phenylisothiocyanat*, $C_{26}H_{22}N_4S$, F. 168°. — *N-Phenyl-N'-4-methyl-2-bromphenylthioharnstoff*, $C_{14}H_{13}N_2BrS$, F. 154,5°. — *N-Phenyl-N'-2,4-dimethylphenylthioharnstoff*, $C_{16}H_{18}N_2S$, F. 133,5°. — *N-Phenyl-N'-2-methyl-4-oxyphenylthioharnstoff*, $C_{14}H_{14}ON_2S$, F. 167,5°. — *Phenylthioharnstoff*, $C_7H_8N_2S$, F. 154°. — *N-Phenyl-N'-p-oxyphenylthioharnstoff*, $C_{13}H_{12}ON_2S$, F. 150°. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 1909—11. Juni. Zion [III.], Case School of Appl. Science.)

KINSCHER.

Alan Haythornthwaite, *Die Chemotherapie einiger Bromderivate von Phenylarsinsäuren und Arsenobenzolen*. Zur Best. des Einflusses auf die therapeut. Wrkg. hat Vf. in den Kern einiger Phenylarsinsäuren u. Arsenobenzole Br eingeführt. Unter Anwendung der SANDMEYER-Rk. wurde in den entsprechenden Aminophenylarsinsäuren die o-, m- u. p-Stellung zum Arsen substituiert. In keinem Falle zeigten die synthetisierten Verb. eine verbesserte therapeut. Wrkg. im Vergleich zu den nicht Br-haltigen Verb.

Versuche. *2-Nitro-4-acetaminophenylarsinsäure*. Durch Diazotieren von 3-Nitro-4-aminoacetanilid u. Behandeln der Diazoniumlsg. mit Cu-Arsenit. Beim Kochen mit 50%ig. H_2SO_4 Bldg. von *m-Nitroanilin*, bei Red. mit $FeSO_4$ Bldg. von *2-Amino-4-acetaminophenylarsinsäure*. — *2-Brom-4-acetaminophenylarsinsäure*, $C_6H_9O_4NBrAs$. Aus voriger Aminoverb. durch Diazotieren (+ Cu_2Br_2). Aus h. W. hexagonale Plättchen, l. in h. A. Ba-, Ca-, Mg-Salze. — *2-Brom-4-aminophenylarsinsäure*, $C_6H_9O_4NBrAs$. Aus vorigem mit konz. HCl. Aus h. W. Plättchen, l. in h. A. Ca- u. Mg-Salze. — *3-Brom-4-oxyphenylarsinsäure*, $C_6H_9O_4BrAs$. Aus h. W. unregelmäßige Plättchen, l. in h. A. Ca- u. Mg-Salze. — *5-Brom-3-acetamino-4-oxyphenylarsinsäure*. Aus 5-Amino-3-acetamino-4-oxyphenylarsinsäure. Bei der Hydrolyse *5-Brom-3-acetamino-4-oxyphenylarsinsäure*. — *4,4'-Dibromarsenobenzol*, $C_{12}H_8Br_2As_2$. — *3,3'-Dibrom-4,4'-diaminoarsenobenzol*, $C_{12}H_{10}N_2Br_2As_2$. — *2,2'-Dibrom-4,4'-diacetaminoarsenobenzol*, $C_{16}H_{14}O_2N_2Br_2As_2$. — *3,3'-Dibrom-4,4'-dioxyarsenobenzol*, $C_{12}H_8O_2Br_2As_2$. — *5,5'-Dibrom-3,3'-diamino-4,4'-dioxyarsenobenzol*, $C_{12}H_{10}O_2N_2Br_2As_2$. — *5,5'-Dibrom-3,3'-diacetamino-4,4'-dioxyarsenobenzol*, $C_{16}H_{14}O_4N_2Br_2As_2$. — Die Arsenobenzole waren sämtlich gelbe, amorphe Pulver u. wurden durch Red. der Phenylarsinsäuren mit Na-Hydrosulfit erhalten. (Journ. chem. Soc., London 1929. 1011—14. Mai. Wandsworth SW 18, MAY u. BAKER, Ltd., Research Lab.) POE.

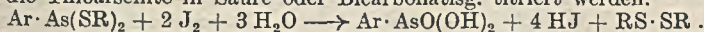
Isidore Elkanai Balaban, *3,4-Methylenedioxyphenylarsinsäure*. *3,4-Methylenedioxyphenylarsinsäure* (I) ließ sich durch Diazotieren u. Behandeln der Diazoverb.

mit Na-Arsenit aus 4-Aminobrenzcatechinmethylenäther, der nach HESSE (LIEBIGS Ann. 199 [1879]. 341) erhalten wurde, herstellen. Verss. zur Öffnung des Methylenringes von I oder der 6-Nitroverb. mit Thionylchlorid oder H_2SO_4 in Ggw. eines Phenols oder mit wasserfreiem $AlCl_3$ in Chlorbenzollsg. verliefen erfolglos; obwohl der Beweis für die Bldg. eines Brenzcatechinderiv. erbracht wurde, konnte keine Arsinsäure isoliert werden. Die Nitrierung von I lieferte 6-Nitro-3,4-methylendioxyphenylarsinsäure, die ebenfalls aus dem 5-Nitro-4-aminobrenzcatechinmethylenäther hergestellt werden konnte. Red. der Nitroverb. führte zu der entsprechenden *Aminosäure*, die sich jedoch nicht in die 6-Oxy-3,4-methylendioxyphenylarsinsäure überführen ließ. 4-Nitro-1,2-diacetoxybenzol wurde zum *Aminodriv.* reduziert, das sich n. diazotieren ließ u. mit Na-Arsenit in saurer Lsg. unter starker Gasentw. reagierte; die Arsinsäure wurde aber nicht erhalten. Aus der durch Red. von 4-Nitrobrenzcatechindibenzyläther gewonnenen 4-Aminoverb. konnte trotz zahlreicher Verss. ebenfalls keine Arsinsäure isoliert werden. Die hergestellten Verbb. wurden auf ihre therapeut. Wirksamkeit bei Trypanosomiasis untersucht.

Versuche. 3,4-Methylendioxyphenylarsinsäure, $C_7H_7O_6As$, $\frac{3}{4} H_2O$. Durch Diazotieren von 4-Aminobrenzcatechinmethylenätherhydrochlorid in HCl bei 0° u. Erhitzen mit Na-Arsenitlg. Aus sd. W. seidige Rhomboeder mit $\frac{3}{4}$ Krystallwasser, Zers. bei 270° . L. in k. $80^\circ/_{10}$ ig. Ameisensäure, mäßig ll. in Eg. u. h. A. Beständig gegen d. konz. HCl u. $25^\circ/_{10}$ ig. $NaOH$. Ca-, Ba-, Mg-Salze. Bei Red. mit Na-Hydrosulfit bei 60° Bldg. von *Arsenobrenzcatechinmethylenäther*, $C_{14}H_{10}O_4As_2$, blaßgelbes, unl. Pulver. — 6-Nitro-3,4-methylendioxyphenylarsinsäure, $C_7H_5O_6NAs$. Durch Nitrieren der Arsinsäure bei 0° oder aus 5-Nitro-4-aminobrenzcatechinmethylenäther nach der BART-SCHMIDTSchen Rk. Aus Essigsäure blaßgelbe wasserfreie Ähren, aus W. dicke Prismen, F. 231° (Zers.). L. in Essigsäure, swl. in W., unl. in A. Mg-, Ca-, Ba-Salze. Sehr beständig gegen sd. konz. HCl , mit $25^\circ/_{10}$ ig. $NaOH$ beim Erhitzen blutrote Lsg., aus der keine Prodd. isoliert werden konnten. — 6-Amino-3,4-methylendioxyphenylarsinsäure, $C_7H_8O_6NAs$. Aus der Nitrosäure mit $FeSO_4$ bei 70° . Aus sd. W. seidige, wasserfreie Nadeln, ll. in HCl , l. in $80^\circ/_{10}$ ig. Ameisensäure, wl. in W. u. Essigsäure, unl. in A. Mg-, Ca-Salze. — 6,6'-Diaminoarsenobrenzcatechinmethylenäther, $C_{14}H_{10}O_4N_2As_2$. Durch Red. der vorigen. Gelbes, amorphes Pulver, l. in HCl . — 6-Acetamino-3,4-methylendioxyphenylarsinsäure, $C_9H_{10}O_6NAs$. Aus Essigsäure rechteckige, wasserfreie Prismen. Wl. in W., kaum l. Essigsäure. Mg-Salz. — 4-Nitro-1,2-diacetoxybenzol, $C_{10}H_8O_6N$. Durch Erhitzen eines Gemisches von 4-Nitrobrenzcatechin, Acetanhydrid u. H_2SO_4 . Aus konz. A. rechteckige Prismen, F. 98° . Mäßig l. in sd. W., ll. in A., Ä., Chlf., Bzl. u. Aceton, mit k. $NaOH$ Hydrolyse. — 4-Amino-1,2-diacetoxybenzol, $C_8H_9O_4N$. Durch Red. der Nitroverb. mit Fe u. W. oder Al-Amalgam. Aus A. dicke Prismen, F. 114° . Wl. in h. W., ll. in A., Aceton u. Chlf., etwas weniger l. in Bzl. u. Ä. *N-Acetylderiv.* Aus W. Plättchen, F. 144° . — 4-Nitrobrenzcatechindibenzyläther, $C_{20}H_{17}O_4N$. Durch Erhitzen von 4-Nitrobrenzcatechin, $NaOH$ u. Benzylchlorid in absol. A. Aus A. Nadeln, F. 97° . Swl. in A., ll. in Aceton, Bzl., Chlf. u. Ä. — 4-Aminobrenzcatechindibenzyläther, $C_{20}H_{19}O_2N$. Aus Chlf. in Plättchen, F. 92° . Wl. in A., ll. in Aceton, Bzl., Chlf. u. Ä. *Hydrochlorid*, Nadeln, F. 197° . *Acetylderiv.* Aus A. Stäbchen, F. 150° . (Journ. chem. Soc., London 1929. 1088—93. Mai. Wandsworth SW 18, MAY u. BAKER, Ltd., Research Lab.)

POETSCH.

Harry James Barber, *Einige Derivate von arylthioarsinigen Säuren*. Zur Herst. aromat. Thiolverb. mit dreiwertigem As im nicht ionisierten Zustande, die große therapeut. Wirksamkeit besitzen, wurden Arylarsinsäuren mit Thioisäuren umgesetzt. Unter Red. des fünfwertigen zum dreiwertigen As verlief die Rk. nach folgendem Schema: $Ar \cdot AsO(OH)_2 + 4 R \cdot SH \rightarrow Ar \cdot As(SR)_2 + 3 H_2O + R \cdot S \cdot S \cdot R$. Die erhaltenen Arylthioarsinite waren gut kristallisierte Körper, die durch Alkali nicht gespalten wurden. Die Alkalisalze reagierten neutral, waren sehr ll. in h. W. u. zeigten starke therapeut. Wrkg. In alkal. Lsg. trat eine intensive Nitroprussidrk. ein, mit J konnten die Thioarsenite in Säure oder Bicarbonatlg. titriert werden.



Bei Zutritt von Luft-O fand in alkal. Lsg. Oxydation zu den entsprechenden Arsinsäuren statt, die Red. lieferte die entsprechenden Arsenoverbb.

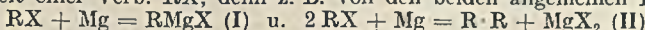
Versuche. Di-(carboxymethyl)-4-aminophenylthioarsinit, $C_{10}H_{12}O_4NS_2As = NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot As(S \cdot CH_2 \cdot COOH)_2$. Aus 4-Aminophenylarsinsäure u. Thioessigsäure in $NaOH$. Aus h. W. oder verd. HCl Nadeln, F. $142-143^\circ$, wl. in k., besser l. in h. W., l. in Eg. *Diäthylester*, *Hydrochlorid*, $C_{14}H_{20}O_4NS_2As \cdot HCl$. Aus der Arsinsäure mit

Thiolessigsäureäthylester. Nadeln, F. 100—105°, unter Hydrolyse in W. l., l. in A. u. Essigsäure, unl. in Ä. *Freie Base*, Öl, unl. in W., ziemlich l. in organ. Lösungsmm. *Diamid*, $C_{10}H_{14}O_2N_3S_2As$. Aus dem Äthylester u. wss. NH_3 oder aus der Arsinsäure mit Thioacetamid. Nadeln, F. 145°, wl. in k. W., ziemlich l. in h. W. u. Eg. — *Di-(carboxymethyl)-3-amino-4-oxyphenylthioarsinit*, $C_{10}H_{12}O_5NS_2As$. Aus 3-Amino-4-oxyphenylarsinsäure. Prismat. Nadeln, F. 157—158°, wl. in k. W. u. A., leichter l. in h. W. u. l. in Eg. *Diamid*, $C_{10}H_{14}O_2N_3S_2As$. Nadeln, F. 132—133°. — *Di-(β-carboxy-β-aminoäthyl)-3-amino-4-oxyphenylthioarsinit*, $C_{12}H_{18}O_5N_3S_2As$. Aus 3-Amino-4-oxyphenylarsinsäure u. Cysteinhydrochlorid u. Neutralisieren mit NH_3 . Aus verd. HCl Nadeln. — *Di-(carboxymethyl)-5-acetamino-2-oxyphenylthioarsinit*, $C_{12}H_{16}O_4N_3S_2As$. Mit 5-Acetamino-2-oxyphenylarsinsäure u. Thiolessigsäure in Bzl. Aus h. W. F. 172—174°. — *Di-(carboxymethyl)-4-carbaminylmethylaminophenylthioarsinit*, $C_{12}H_{15}O_5N_5S_2As$. Aus dem Na-Salz der N-Phenylglycinamid-4-arsinsäure (Tryparsamid) u. Thiolessigsäure. Aus h. W. Prismen, F. 90°. — *Di-(carboxymethyl)-8-acetamino-3-oxy-1,4-benzisoxazin-6-thioarsinit*, $C_{14}H_{15}O_7N_3S_2As$. Aus der entsprechenden Arsinsäure. Nadeln, F. 212° (Zers.). *Diamid*, $C_{14}H_{17}O_5N_3S_2As$. Nadeln, F. 233—235°. — *Di-(β-carboxy-β-amino-äthyl)-8-acetamino-3-oxy-1,4-benzisoxazin-6-thioarsinit*, $C_{16}H_{21}O_7N_3S_2As$. Aus der Arsinsäure mit Cysteinhydrochlorid. Nadeln. — *Di-(β-oxyäthyl)-8-acetamino-3-oxy-1,4-benzisoxazin-6-thioarsinit*, $C_{14}H_{19}O_5N_3S_2As$. Aus der Arsinsäure in NH_3 u. β-Oxyäthylmercaptan. Nadeln. (Journ. chem. Soc., London 1929. 1020—24. Mai. Wandsworth SW. 18, MAY u. BAKER, Ltd., Research Lab.) POETSCH.

Harry James Barber, *Thioacetamid als Reagens zur Identifizierung von Arsinsäuren*. Zur Charakterisierung u. Identifizierung von *Arsinsäuren*, die sich bisher infolge Fehlens eines definierten F. meist sehr schwierig gestaltete, hat Vf. die entsprechenden Di-(carbaminylmethyl)-arythioarsinite hergestellt (vgl. vorst. Ref.), die sich durch genaue FF. auszeichnen u. untereinander F.-Depressionen gaben. Die Bedingungen zur Herst. variierten etwas je nach der Natur der Arsinsäure. Gewöhnlich wurde die Arsinsäure mit einer h. wss. Lsg. *Thioacetamid* versetzt, die Arsinsäure gel. u. das Thioarsinit durch Abkühlen auskristallisiert. Die wenig l. Arsinsäuren wurden als Na-Salz in Lsg. gebracht, die Nitroverb. wurden zur Verminderung der Red. der NO_2 -Gruppe durch die Thiolverb. in der Kälte behandelt. Die Best. der Thioarsinite erfolgte durch direkte Titration mit J.

Versuche. Phenylarsinsäure: *Di-(carbaminylmethyl)-phenylthioarsinit*, $C_{10}H_{13}O_2N_2S_2As$. F. 129—130°. Mol.-Gew. 331 (Ber. 332). — 2-Aminophenylarsinsäure: *Thioarsinit* $C_{10}H_{14}O_2N_3S_2As$. F. 140°. Mol.-Gew. 351 (Ber. 347). — 4-Aminophenylarsinsäure: *Thioarsinit*, $C_{10}H_{14}O_2N_3S_2As$. F. 145°. Mol.-Gew. 347 (Ber. 347). — 2-Oxyphenylarsinsäure: *Thioarsinit*, $C_{10}H_{13}O_3N_2S_2As$. F. 161—163°. Mol.-Gew. 348 (Ber. 348). — 4-Oxyphenylarsinsäure: *Thioarsinit*, F. 160—162°. Mol.-Gew. 351 (Ber. 348). — 3-Amino-4-oxyphenylarsinsäure: *Thioarsinit*, $C_{10}H_{14}O_3N_2S_2As$. F. 132 bis 133°. Mol.-Gew. 363 (Ber. 363). — 3-Acetamino-4-oxyphenylarsinsäure: *Thioarsinit*, $C_{12}H_{16}O_4N_3S_2As$. F. 176°. Mol.-Gew. 405 (Ber. 405). — 5-Acetamino-2-oxyphenylarsinsäure: *Thioarsinit*, F. 188°. Mol.-Gew. 408 (Ber. 405). — 3-Amino-4-methylaminophenylarsinsäure: *Thioarsinit*, $C_{11}H_{17}O_2N_4S_2As$. F. 141—143°. Mol.-Gew. 376 (Ber. 382). — 4-Chlorphenylarsinsäure: *Thioarsinit*, $C_{10}H_{12}O_2N_2ClS_2As$. F. 134—136°. Mol.-Gew. 371 (Ber. 366, 5). — 4-Chlor-3-nitrophenylarsinsäure: *Thioarsinit*, $C_{10}H_{11}O_4N_3ClS_2As$. F. 142—143°. Mol.-Gew. 418 (Ber. 411, 5). — 3,5-Diamino-4-oxyphenylarsinsäure: *Thioarsinit*, $C_{10}H_{15}O_3N_4S_2As$. F. 159—161°. Mol.-Gew. 381 (Ber. 378). — 2,6-Diacetaminophenoxyessigsäure-4-arsinsäure: *Thioarsinit*, $C_{10}H_{21}O_7N_3S_2As$. F. 157°. Mol.-Gew. 532 (Ber. 520). — 8-Acetamino-3-oxy-1,4-benzisoxazin-6-arsinsäure: *Thioarsinit*, $C_{14}H_{17}O_5N_3S_2As$. F. 233—235°. Mol.-Gew. 464 (Ber. 460). (Journ. chem. Soc., London 1929. 1024—26. Mai. Wandsworth SW 18, MAY u. BAKER, Ltd., Research Lab.) POETSCH.

Henry Gilman und **R. J. Vanderwal**, *Untersuchung der relativen Reaktionsfähigkeiten einiger organischer Halogenide*. Die relativen Bildungszeiten einiger Grignardreagentien. Vf. haben ähnlich wie bei früheren Verss. (C. 1929. I. 1818) die Zeit bestimmt, welche unter bestimmten Bedingungen bei verschiedenen Halogeniden bis zum Eintritt der bekannten Farbrk. auf $RMgX$ (zu dieser vgl. GILMAN u. HECK, C. 1929. I. 1818, u. früher) erforderlich ist. Diese Rk. ist allerdings kein genaues Maß für die Rk.-Fähigkeit einer Verb. RX , denn z. B. von den beiden allgemeinen Rkk.:



kann II eher eintreten als I, aber bei Verb. $RMgX$ der gleichen Gruppe ist der Irrtum

unbedeutend. — 5 ccm Ä., 0,0187 g-Mol. frisch dest. RX u. 0,5 g Mg-Späne wurden auf einmal zusammengebracht u. in regelmäßigen Zeiträumen aliquote Teile auf die Farbkr. untersucht. Die einzelnen Verss. wurden mehrfach wiederholt. Im folgenden sind die Verbh. RX u. die mittleren Zeiten in Min. angegeben. — $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ 6,5; $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$ 7,5; $n\text{-C}_7\text{H}_{15}\text{Br}$ 12,5; $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$ 16,3. — CH_3J 3,5; $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$ 4,5; $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{J}$ 6,4; $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{J}$ 7,6; $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{J}$ 27,5. Zu bemerken ist, daß die nicht mit Hg gereinigten Jodide schneller reagieren, z. B. $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{J}$ in 5 Min. — *sek.*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ 3,5; *i.*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ 5,4; $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$ 7,5. *tert.*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ gab keine Farbkr. (vgl. dazu GILMAN u. Mitarbeiter, C. 1928. I. 826. 1846). Das Gemisch begann aber nach 6 Min. zu kochen, was als annäherndes Maß für die Rk.-Fähigkeit gelten kann. Ähnlich verhält sich $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ (vgl. GILMAN u. MC GLUMPHY, C. 1929. I. 1101). — *p.*, *m.* u. *o.*-Bromtoluol 16,5, 20,5 u. 23. Hier gibt man vorteilhaft 10 Tropfen 5%ig. äth. J-Lsg. zu, weil sonst die Rk. so spät eintritt, daß atmosphär. Einflüsse die Resultate fälschen können. — $\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{Br}$ gab nach einigen Stdn. positive, $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{Br}$ auch nach mehreren Tagen keine, aber nach Zusatz von J in ca. 1 Stde. positive Rk. In einer anderen Versuchsreihe gab mit 10 Tropfen 5%ig. J-Lsg. β in 21,2, α in 25,8 Min. positive Rk. — $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ nach mehreren Tagen negativ; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ 25; $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br}$ 25; $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$, β -Bromstyrol u. *p.*-Dibrombenzol nach 2 Tagen negativ, letzteres aber mit 10 Tropfen 5%ig. J-Lsg. in ca. 15 Min. positiv; $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ ca. 32. — Zusammenfassung: Die Rk.-Fähigkeit der n. Alkylbromide u. -jodide fällt mit steigender C-Zahl. Von den Butylbromiden reagiert das n. am langsamsten, was besonders wichtig ist, weil die Ausbeuten an $\text{C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$ in der Reihenfolge n-, i-, sek., *tert.*- fallen. Der Unterschied zwischen α - u. $\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{Br}$ rührt daher, daß β -Deriv. des C_{10}H_8 weniger arom. u. mehr aliph. Eig. besitzen als α -Deriv. Bei gleichem Alkyl reagiert am trägsten das Fluorid (vgl. SWARTS, C. 1922. I. 536), dann das Chlorid u. Bromid. Alkylbromide scheinen reaktionsfähiger, Arylbromide reaktionsträger zu sein als die Jodide. Aber für die Alkylverbh. ist darauf hinzuweisen, daß obige Rk. II bei den Jodiden viel leichter eintritt als bei den Bromiden. (Bull. Soc. chim. France [4] 45. 344—49. April.)

LINDENBAUM.

Henry Gilman, Edith L. St. John und Nina B. St. John, *Über die Ausbeuten an einigen Organomagnesiumhalogeniden bei Darstellung in großen Ansätzen*. Vff. zeigen an einigen Beispielen, daß bei der Darst. von RMgX -Reagentien mit 1 g-Mol.-Ansätzen ebenso hohe Ausbeuten erzielt werden wie früher mit 0,05 g-Mol.-Ansätzen. Daß bei großen Ansätzen die Ausbeuten sogar höher sein können als bei kleinen, haben schon GILMAN u. ZOELLNER (C. 1929. I. 869) gezeigt. Wahrscheinlich liegt dies an der hohen Anfangskonz. des Mg, denn man ließ das Halogenid langsam zu dem *g e s a m t e n* Mg tropfen (vgl. auch GILMAN u. MC GLUMPHY, C. 1929. I. 1101). — Zu den Verss. wurden $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ u. $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{Br}$ (alle frisch dest.), die üblichen Mg-Späne u. 6 g-Moll. Ä. verwendet. Schutz vor Luftinflüssen durch CaCl_2 -Natronkalkrohr; in einigen Fällen wurde in N-at gearbeitet. Nach Zugabe des Halogenids wurde noch 10 Min. gekocht, mit W. gekühlt, darauf 2 Proben von je 5 ccm nach dem Säureverf. von GILMAN u. Mitarbeitern (C. 1923. III. 735) titriert. Die Restlsg. wurde mit CO_2 nach GILMAN u. PARKER (C. 1925. I. 954) in die Carbonsäure übergeführt. Ausbeuten nach der Säuretiterung 90—96%, an Carbonsäuren 65—80%. Es ist gleichgültig, ob das Halogenid in 3 Stdn. oder in 30 Min. (in manchen Fällen auch auf einmal) zugegeben wird. In gewissen Fällen sind aber besondere Bedingungen erforderlich. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48. 593—96. 15/6.)

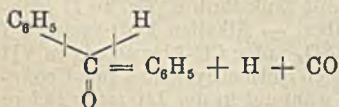
LINDENBAUM.

Henry Gilman, N. J. Beaber und H. L. Jones, *Über die aus *p.*-Dibrombenzol dargestellten Grignardreagentien*. Im *p.*-Dibrombenzol reagiert bekanntlich ein Br sehr leicht, das zweite sehr schwer mit Mg. Etwas bessere Resultate erhielten Vff. mit der 12 $\frac{3}{4}$ % Cu enthaltenden Mg-Cu-Legierung (vgl. GILMAN u. Mitarbeiter, C. 1928. I. 1519. 1929. II. 409). Bei großem Überschuß an letzterer u. nachfolgender Umsetzung mit CO_2 betrug die anscheinende Ausbeute an Terephthalsäure 23,5%. Aber letztere war keineswegs rein, wie aus der Neutralisationszahl, dem Br-Geh. u. blinden Verss. mit Gemischen von Terephthal- u. *p.*-Brombenzoesäure hervorging. Wahrscheinlich war sie durch höher molekulare Säuren verunreinigt. Immerhin dürfte die wahre Ausbeute an $\text{BrMg}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{MgBr}$ nicht weit entfernt von obiger Zahl sein, da die Ausbeute an Carbonsäure stets 15—20% geringer ist, als der festgestellten Menge an GRIGNARD-Reagens entspricht. — Die Rk. zwischen Mg u. einer Polyhalogenverb. kann theoret. äußerst komplex verlaufen, wenn man die Bldg. freier Radikale annimmt, im vorliegenden Falle also von $\text{Br}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{—}$, $\text{—C}_6\text{H}_4\text{—}$ u. —MgBr . Näheres vgl. Original, ferner GILMAN u. Mitarbeiter (C. 1929. I. 630. II. 292).

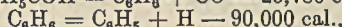
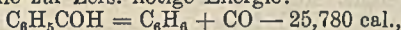
Versuche. Im allgemeinen betrug die Ausbeute an *p*-Brombenzoesäure ca. 70%, wenn die an *Terephthalsäure* sehr gering war; war die Ausbeute an letzterer höher, so war die an ersterer viel geringer. — Zu 28,8 g Mg-Cu-Legierung unter 50 ccm Ä. wurde im H-Strom eine Lsg. von 23,6 g *p*-Dibrombenzol in 150 ccm Ä. gegeben, der meiste Ä. abdest. u. durch Bzl. ersetzt, 6 Stdn. gekocht, nach Erkalten 1,5 Stde. mit CO₂ behandelt, mit eisk. HCl zers., organ. Schicht mit 5%ig. NaOH ausgezogen, alkal. Lsg. mit HCl gefällt, Nd. im Soxhlet mit Chlf. extrahiert. Rückstand (*Terephthalsäure* u. höhere Säuren) 3,9 g = 23,5%; *p*-Brombenzoesäure 1,5 g = 7,5%. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48. 597—602. 15/6. Ames [Iowa], State Coll.) LINDENBAUM.

Richard H. F. Manske und Treat B. Johnson, *Die Synthese des Ephedrin und strukturell ähnlicher Verbindungen*. II. *Die Synthese einiger Ephedrinhomologer und die optische Spaltung des Ephedrins*. (I. vgl. C. 1929. I. 1809.) Die Verb. wurden in der früher für Ephedrin angegebenen Weise dargestellt u. isoliert. Zwecks Reinigung wurden die Hydrochloride in einer kleinen Menge A. gelöst, die Lsg. filtriert, etwas eingengt u. mit einer kleinen Menge Aceton versetzt. — *Äthyl-[α-methyl-β-phenyl-β-oxyäthyl]-aminhydrochlorid*, F. 198° korr. — *Äthyl-[α-äthyl-β-phenyl-β-oxyäthyl]-aminhydrochlorid*, F. 226° korr. — *β-Oxyäthyl-[α-methyl-β-phenyl-β-oxyäthyl]-aminhydrochlorid*, F. 166° korr. — *Benzyl-[α-methyl-β-phenyl-β-oxyäthyl]-aminhydrochlorid*, F. 184—185° korr. — *β-Phenyläthyl-[α-methyl-β-phenyl-β-oxyäthyl]-aminhydrochlorid*, F. 207—208° korr. — *Äthyl-[α-methyl-β-äthylphenyl-β-oxyäthyl]-aminhydrochlorid*, F. 208°, korr. — *Äthyl-[α-methyl-β-2,5-dimethylphenyl-β-oxyäthyl]-aminhydrochlorid*, F. 221°, korr. — *Äthyl-[β-p-tolyl-β-oxyäthyl]-aminhydrochlorid*, F. 208° korr. — *d,l-Ephedrin*. Seine opt. Spaltung erfolgte mit *d*-Mandelsäure. *d-Ephedrin-d-mandelsäuresalz*, farblose rhomb. Blättchen aus A., F. 170°. *d-Ephedrinhydrochlorid*, F. 218—218,5°; $[\alpha]_D^{24} = +35,6^\circ$ in 2%ig. wss. Lsg. *l-Ephedrin-l-mandelsäuresalz*, F. 170°. *l-Ephedrinhydrochlorid*, F. 218—218,5; $[\alpha]_D^{24} = -35,5^\circ$ in 2%ig. wss. Lsg. Die opt. Spaltung von *d,l*-Mandelsäure kann sehr leicht mit natürlichem ψ -Ephedrin erfolgen. *l-Mandelsäure*, F. 133,5°, $[\alpha]_D^{24} = -156,9^\circ$ in 2%ig. wss. Lsg. *d-Mandelsäure*, F. 132—218,5° (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 1906—09. Juni. New Haven [Conn.], Univ.) KINDSCH.

Marc de Hemptinne, *Photochemische Zersetzung von Benzaldehyd*. Vf. setzte den Dampf von Benzaldehyd der Wrkg. verschiedener Wellenlängen aus u. fand, daß nur solches Licht eine Zers. des Mol. bewirkt, das dem Gebiet der totalen Absorption entspricht, das ist Licht von 2640 Å u. kleineren Wellenlängen. Die chem. u. spektrograph. Analyse der Zers.-Prodd. bewies die Ggw. von C₆H₆, CO u. H₂. Benzaldehyd zers. sich vermutlich nach dem nebensteh. Schema; dann folgt eine Rk. zwischen H u. C₆H₅. Nach den thermochem.



Daten berechnet sich die zur Zers. nötige Energie:



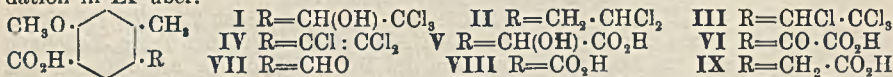
also $\text{C}_6\text{H}_5\text{COH} = \text{C}_6\text{H}_5 + \text{H} + \text{CO} - 115,780 \text{ cal.}$, das entspricht 2,84·10⁸/115,780 = 2461 Å, das ist genau der Beginn der totalen Absorption. Bei einer Temp.-Erhöhung um 200° zeigt sich im Absorptionsspektrum des Benzaldehyds ein Absorptionsgebiet bei 2750 Å; mit dieser Wellenlänge kann man bei entsprechender Temp. eine Mol.-Zers. erreichen, die bei gewöhnlicher Temp. mit dieser Wellenlänge nicht zu erzielen ist. Für den Benzaldehyd besteht ein absol. Parallelismus zwischen totaler Absorption u. photochem. Zers., das ist eine experimentelle Bestätigung der theoret. Annahmen von FRANCK. (Ann. Soc. scient. Bruxelles. Serie B. 48. 98—100. 1928.) WRESCHNER.

G. Glinin, *Die gegenseitige Verdrängung der Benzoesäure und Salicylsäure aus ihren Verbindungen mit m-Phenylendiamin*. Die Verb. von Salicylsäure mit *m*-Phenylendiamin u. Benzoesäure bilden ein einfaches eutekt. System, welches das Quadrat in zwei stabile Dreiecke teilt, von denen jedes ein dreifaches eutekt. System ist. Das eine besitzt einen eutekt. Punkt bei 66,5° u. einer Zus. von 15 Mol.-% Salicylsäure + *m*-Phenylendiamin, 22,5 Mol.-% Benzoesäure u. 62,5 Mol.-% Benzoesäure + *m*-Phenylendiamin. Das zweite hat einen eutekt. Punkt bei 85° u. einer Zus. von 65 Mol.-% Benzoesäure, 30 Mol.-% Salicylsäure + *m*-Phenylendiamin u. 15 Mol.-% Salicylsäure. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 60. 1641—53. 1928.) TAUBE.

F. F. Blicke und F. D. Smith, *Die Identifizierung von o-, m- und p-Oxybenzoesäure*. Nach der Methode von LYMAN u. REID (Journ. Amer. chem. Soc. 39 [1917]. 704) zur Identifizierung der 3 isomeren Säuren als *p*-Nitrobenzylester erhielten die Vf.

nicht befriedigende Ergebnisse, da die Ester, sobald sie gebildet sind, mit *p*-Nitrobenzylbromid unter Bldg. von *p*-Nitrobenzyläthern, den Dinitrobenzylderiv. der Oxyssäuren, in gewissem Umfange reagieren. Der von LYMAN u. REID beschriebene *p*-Oxybenzoesäure-*p*-nitrobenzylester ist in Wirklichkeit die Dinitrobenzylverb. Die Mononitrobenzylverb. sind in organ. Lösungsm. ll., während die Dinitrobenzylderiv. viel weniger l. sind u. aus Aceton leicht umkrystallisiert werden können. Die Methode wurde daher so modifiziert, daß die Bldg. der Dinitrobenzylprodd. begünstigt wird. So gelingt auch eine Trennung eines Gemisches zweier isomerer Oxybenzoesäuren, da das Deriv. der *p*-Oxysäure in Aceton ganz unl. ist, das der *m*-Säure ist löslicher u. das des *o*-Isomeren ziemlich l. Die Verb. wurden erhalten, indem 1,25 g *p*-Nitrobenzylbromid in 10 ccm Aceton mit einer Lsg. von 0,35 g der Oxysäure, 0,3 g NaOH (NaOH + H₂O) u. 4 ccm H₂O 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht wurden. *Dinitrobenzylderiv. der o*-Oxybenzoesäure: F. 137—139°, der *m*-Oxybenzoesäure: F. 142—144° u. der *p*-Oxybenzoesäure: F. 196—197°. — Die Mononitrobenzylderiv. wurden erhalten, wenn 1,4 g der Oxysäure u. 0,55 g NaOH in 5 ccm W. mit 15 ccm Aceton u. hierauf mit 2,15 g *p*-Nitrobenzylbromid in kleinen Portionen versetzt wurden (1/2 Stde.), während das Gemisch am Rückflußkühler kochte. Dann wurde noch 1 Stde. gekocht, gekühlt, mit W. verdünnt, mit HCl angesäuert u. filtriert. Die Entfernung des Dinitrobenzylderiv. u. anderen alkal. Materials erfolgte mit 5%ig. NaOH. *o*-Oxybenzoesäure-*p*-nitrobenzylester, F. 97—98°. *m*-Oxybenzoesäure-*p*-nitrobenzylester, F. 106—108°. *p*-Oxybenzoesäure-*p*-nitrobenzylester, F. 180—182°. — Die *p*-Nitrobenzyläther der Oxyssäure wurden durch Hydrolyse von 0,5 g der Dinitrobenzylderiv. mit 3 g K₂CO₃ in 30 ccm 50%ig. A. erhalten. *p*-Nitrobenzyläther der *o*-Oxybenzoesäure: F. 166—168°, der *m*-Oxybenzoesäure: F. 193—196° u. der *p*-Oxybenzoesäure: F. 259—261°. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 1947—49. Juni. Ann Arbor [Michigan], Univ.) KINDSCHER.

Andrew Norman Meldrum und Rupchand Lilaram Alimchandani, Mit Cochenille- und Carminsäure verwandte Substanzen. II. Synthese der α -Coccinsäure (*m*-Oxywitinsäure). (I. vgl. C. 1926. I. 67.) In der I. Mitt. wurde gezeigt, daß sich *o*-Methoxy-*p*-toluylsäure mit Chloralhydrat zu I kondensiert, welches zu II reduziert werden kann. Ein genaueres Studium dieser Kondensation ergab, daß sich neben I auch III u. eine Sulfonsäure von I bilden. III wird auch aus I erhalten, wenn man dessen Lsg. in konz. H₂SO₄ 10 Min. auf dem W.-Bad erhitzt oder mit HCl sättigt, 1 Tag stehen läßt u. in W. gießt. Auch III läßt sich mit Zinkstaub u. Eg. zu II reduzieren. Unter der Wrkg. von KOH geht III in IV über. — Alkalien hydrolysieren I zu V, welches sich zu VI oxydieren u. durch konz. H₂SO₄ unter CO-Abspaltung in VII überführen läßt. Oxydation von VII führt zu VIII u. dessen Entmethylierung zu α -Coccinsäure. Da Vff. den F. letzterer zu 320—322° fanden, während in der Literatur tiefere FF. angegeben werden, haben sie die Säure nach OPPENHEIM u. PFAFF aus Na-Acetessigester u. Chlf. dargestellt. Auch dieses Präparat zeigte nach Reinigung über das Ba-Salz obigen F. — II geht beim Erhitzen mit konz. H₂SO₄ unter Hydrolyse u. Oxydation in IX über.

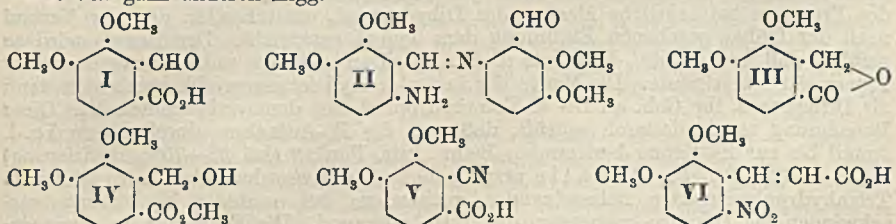


Versuche. Gemisch von 20 g *o*-Methoxy-*p*-toluylsäure, 24 g Chloralhydrat u. 40 ccm konz. H₂SO₄ nach 7 Tagen in Eiswasser gießen. Nd. (Filtrat vgl. unten) liefert aus Eg. 20 g *2*-Methyl-5-carboxy-4-methoxy-1-[α -oxy- β , β , β -trichloräthyl]-benzol (I; vgl. I. Mitt.). Aus der Eg.-Mutterlauge wurden 1,5 g *2*-Methyl-5-carboxy-4-methoxy-1-[α , β , β , β -tetrachloräthyl]-benzol, C₁₁H₁₀O₃Cl₄ (III), erhalten, Platten aus A., F. 200 bis 201°. Obiges Filtrat, mit BaCO₃ neutralisiert u. eingengt, vom Nd. (BaSO₄ + Ba-Salz von I) filtriert u. im Vakuumexsiccator verdampft, liefert das *Ba-Salz des 2*-Methyl-5-carboxy-4-methoxy-3-sulfo-1-[α -oxy- β , β , β -trichloräthyl]-benzols, C₁₁H₉O₃Cl₃SBa, seidige Nadeln. — *2*-Methyl-5-carboxy-4-methoxy- α , β , β -trichlorstyrol, C₁₁H₉O₃Cl₃ (IV). III mit 20%ig. KOH 15 Min. kochen, mit HCl fällen. Platten aus verd. A., F. 185—187°. — *2*-Methyl-5-carboxy-4-methoxymandelsäure, C₁₁H₁₂O₆ (V). I mit Ba(OH)₂-Lsg. 1 Stde. kochen. Filtrat liefert beim Abkühlen u. Einengen das *Ba-Salz*, C₁₁H₁₀O₆Ba + 4 H₂O, Nadelchen. Dieses mit HCl u. H₂SO₄ zers., Filtrat stark eingengt. Die Säure fällt sehr langsam aus. Nadeln mit 1 H₂O aus Essigester, Sintern bei 95—100°, F. 105—110°, wasserfrei F. 162—163°. — *2*-Methyl-5-carboxy-4-methoxyphenylglyoxylsäure, C₁₁H₁₀O₆ (VI). Aus V in verd. KOH mit KMnO₄. Nadeln aus W., F. 211—212°. *Ba-Salz*, C₁₁H₈O₆Ba + 2 H₂O, mikrokristallin., swl. in W. — *2*-Methyl-

5-carboxy-4-methoxybenzaldehyd, $C_{10}H_{10}O_4$ (VII). V mit konz. H_2SO_4 ca. 15 Min. auf $80-100^\circ$ erhitzen, in W. gießen. Nadeln aus Eg., dann W., F. $176-177^\circ$. — α -Coccinsäuremethyläther, $C_{10}H_{10}O_5$ (VIII). Aus VII oder auch I in verd. KOH mit $KMnO_4$, Nadeln aus Eg., dann CH_3OH , F. $250-252^\circ$. — α -Coccinsäure, $C_9H_8O_5$. Aus VIII mit sd. 10% ig. HJ (1 Stde.). Platten aus Eg., F. $320-322^\circ$ (Zers.). Ca-Salz, $C_9H_8O_5Ca + 4 H_2O$, Nadeln, welche bei $110-115^\circ$ $\frac{1}{2} H_2O$ abgeben. Ba-Salz, $C_9H_8O_5Ba + 2 H_2O$, Nadeln, welche bei $110-115^\circ$ $\frac{1}{2} H_2O$ abgeben. — 2-Methyl-5-carboxy-4-methoxyphenyllessigsäure, $C_{11}H_{12}O_5$ (IX). 2-Methyl-5-carboxy-4-methoxy-1- $[\beta,\beta$ -dichloräthyl]benzol (II; vgl. I. Mitt.) mit konz. H_2SO_4 1 Stde. auf $70-80^\circ$ erhitzen, in W. gießen, Filtrat 2 Tage stehen lassen. Blättchen aus W., F. $164-165^\circ$. Ba-Salz, $C_{11}H_{10}O_5Ba + \frac{1}{2} H_2O$, Blättchen. (Journ. Indian chem. Soc. 6. 253-58. 30/4. Bombay, Inst. of Sc., u. Dharwar, KARNATAK Coll.)

LINDENBAUM.

Satyendra Nath Chakravarti, Versuche zur Synthese der Pseudooptionsäure. I. Zur Synthese der Pseudooptionsäure (I) ging Vf. zuerst vom 6-Nitro-2,3-dimethoxybenzaldehyd aus u. reduzierte das NO_2 zu NH_2 . Der freie Aminoaldehyd ist sehr unbeständig u. kondensiert sich leicht zu einer Verb. der wahrscheinlichen Konst. II. Der Ersatz des NH_2 durch CN auf dem Diazowege gelang nicht. — Sodann wurde die Oxydation des Pseudomekonins (III) bzw. pseudomekoninsaurer Salze versucht, u. zwar mit MnO_2 , Dichromat oder PbO_2 u. verd. H_2SO_4 , alkal. H_2O_2 u. $KMnO_4$ in Aceton oder alkal. Lsg. In allen Fällen wurde III entweder unverändert zurückgewonnen oder völlig zerstört. — Darauf wollte Vf. Br in die CH_2 -Gruppe von III einführen, um durch Hydrolyse des Bromderiv. zu I zu gelangen, ein Weg, der vom Phthalid leicht zur o-Phthalaldehydsäure führt. Aber bei der Bromierung von III, welche bei $140-180^\circ$ im Sonnenlicht ausgeführt wurde, trat, wie vorauszusehen, das Br teilweise in den Kern ein, u. das Hydrolysenprod., soweit es saurer Natur war, enthielt daher Br u. wurde bisher nicht rein erhalten. — Die Überführung von III in den Ester IV gelingt überraschend leicht über das Ba- u. Ag-Salz der Pseudomekoninsäure. Vf. wollte nun das OH durch Halogen ersetzen, um durch weitere Umwandlungen zu I zu gelangen. Aber Verss. mit $SOCl_2$ u. Pyridin, PCl_5 , HCl-Gas in Ä. u. HBr in Eg. waren erfolglos, indem der unbeständige Ester IV stets in III zurückverwandelt wurde. III wird von PCl_5 bei 160° oder HBr-Eg. bei Raumtemp. nicht angegriffen. — Als nächstes Ausgangsmaterial diente 2-Cyanveratratsäure (V), deren Darst. verbessert wurde. Verss., das CN nach dem Verf. von STEPHEN (C. 1926. I. 651) in CHO überzuführen, waren jedoch erfolglos, zweifellos wegen ster. Hinderung. Bei der Aufarbeitung wurde nur Hemipinsäure oder deren Imid erhalten. — Der letzte Vers. ging von der 6-Nitro-2,3-dimethoxyzimtsäure (VI) aus. Da diese aus 6-Nitro-2,3-dimethoxybenzaldehyd u. Malonsäure nur mit 10% Ausbeute erhalten wird, hat Vf. die schon von RUBENSTEIN (C. 1926. I. 3223) beschriebene Nitrierung der 2,3-Dimethoxyzimtsäure nochmals eingehend untersucht u. gefunden, daß auch hierbei unter den besten Bedingungen nur ca. 10% VI entstehen, während der Rest aus dem 5-Nitroisomeren besteht. Die Trennung der beiden Isomeren hat Vf. verbessert. Sodann wurde das NO_2 in VI über NH_2 gegen CN ausgetauscht. Aber die Oxydation dieser 6-Cyan-2,3-dimethoxyzimtsäure zum entsprechenden Benzaldehyd mittels alkal. $KMnO_4$ gelang nicht. Es wurde nur wenig neutrales Prod. von F. ca. 225° erhalten, welches mit hydrolysierenden Agentien keine Säure lieferte. Das Mißlingen dieser Oxydation ist auffallend, weil das 5-Cyanisomere (vgl. CHAKRAVARTI u. PERKIN, C. 1929. I. 1331) u. auch VI unter ähnlichen Bedingungen recht glatt zu den betreffenden Benzaldehyden oxydiert werden. Auch die Oxydation der 6-Carboxy-2,3-dimethoxyzimtsäure, erhalten durch Hydrolyse der 6-Cyansäure, führte nicht zu I, sondern zu einem Prod. von ganz anderen Eigg.



Versuche. 6-Nitro-2,3-dimethoxybenzaldehyd, $C_9H_8O_5N$. Darst. nach PERKIN

u. Mitarbeitern (C. 1925. I. 491). Trennung der Isomeren bei kleinen Mengen gelingt auch durch fraktionierte Krystallisation aus CH_3OH . F. 110°. — *6-Amino-2,3-dimethoxybenzaldehyd*. Aus vorigem mit FeSO_4 u. NH_4OH (W.-Bad), Nd. u. Filtrat ausäthern. Die getrocknete äth. Lsg. liefert mit HCl -Gas das *Hydrochlorid*, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NCl}$, farbloses Pulver; mit $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COCl}$ das *Benzoylderiv.*, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$, Nadeln aus A., F. 150°; mit Phenylhydrazin das *Phenylhydrazon*, Platten aus Bzl., F. 133°. Wird die äth. Lsg. im Vakuum bei Raumtemp. verdampft, so hinterbleibt der rohe, in verd. Säuren ll. Aminoaldehyd, welcher beim Umkrystallisieren aus Bzl. oder A. in *Verb.* $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_2$ (II) übergeht, gelbe Prismen, F. 235°, unl. in verd. Säuren. — *Pseudomekoninsäuremethylester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_5$ (IV). Sd. Lsg. von III in $\text{Ba}(\text{OH})_2$ mit CO_2 behandeln, bis das überschüssige $\text{Ba}(\text{OH})_2$ gefällt ist, Filtrat mit AgNO_3 versetzen, käsiges Ag-Salz nach Waschen u. Trocknen mit CH_2J in Ä. 3 Stdn. kochen. Prismen, F. 72—73°. — *2-Cyanveratrumsäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$ (V). 2-Amino-*veratrumsäure* (Darst. vgl. PISOVSKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. 43 [1910]. 2137) in HCl bei 0° diazotieren, in h. CuCN -Lsg. eintragen, mit konz. HCl fällen. Nach Umfällen aus Soda Nadeln aus A. (Kohle), F. 208—209°. Wird durch sd. verd. HCl leicht zu Hemipinsäure hydrolysiert. — *2,3-Dimethoxyzimtsäure*. o-Veratrumaldehyd u. Malonsäure in Pyridin + etwas Piperidin $1\frac{1}{2}$ Stdn. auf Dampfbad erhitzen, 10 Min. kochen, in verd. HCl gießen. F. 181°. — *5,6(?)-Dinitroderiv.*, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{N}_2$. Durch Eintragen in HNO_3 (D. 1,5) bei unter 0°. Prismen aus A., F. 198°. — Mononitroderiv.: 10 g Säure bei 10—20° in 60 cc HNO_3 (D. 1,42) einrühren, halb feste M. noch 3 Stdn. rühren, mit viel Eis u. W. verd. Zur Isolierung der 5-Nitrosäure eignet sich das Verf. von RUBENSTEIN (l. c.), nach welchem zuerst das Säuregemisch mehrfach aus A. u. dann das Äthylestergemisch fraktioniert aus A. krystallisiert wird. Zur vollständigen Trennung wird besser das Methylestergemisch (dargestellt mit sd. $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{SO}_4$) aus A. fraktioniert krystallisiert. Zuerst ernäht man den Ester der 5-Nitrosäure; der leichter l. Anteil liefert aus A., dann Bzl. den Ester der 6-Nitrosäure. Verseifung durch Schütteln mit wss. H_2SO_4 (1:1 Vol.) bis zur Lsg., Zusatz von etwas Eg., kurzes Kochen u. Gießen auf Eis. *5-Nitro-2,3-dimethoxyzimtsäure*, aus A., F. 231°; *Methylester*, F. 154—155°; *Äthylester*, F. 116°. *6-Nitro-2,3-dimethoxyzimtsäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_8\text{N}$ (VI), Nadeln aus A., F. 220°; *Methylester*, $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_8\text{N}$, Nadeln, F. 150°; *Äthylester*, $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_8\text{N}$, Nadeln, F. 90°. VI liefert, mit alkal. KMnO_4 oxydiert, 6-Nitro-2,3-dimethoxybenzaldehyd (Konst.-Beweis). Andere Darst. von VI aus letzterem Aldehyd u. Malonsäure in Pyridin-Piperidin wie oben, Rohprod. mit Soda ausziehen. — *6-Amino-2,3-dimethoxyzimtsäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$. Aus VI mit FeSO_4 u. NH_4OH (W.-Bad). Prismen aus W., F. 179°, zll., ebenso das Hydrochlorid. — *6-Cyan-2,3-dimethoxyzimtsäure*, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$. Aus voriger durch Diazork. wie oben. Nach Umfällen aus Soda Nadeln aus A. (Kohle), F. 238°. — *6-Carboxy-2,3-dimethoxyzimtsäure*, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_6$. Aus voriger mit sd. 10%_{ig} NaOH (2 Stdn.). Nadeln aus W. (Kohle), F. 194°. Liefert, in Sodalsg. mit KMnO_4 bei unter 0° oxydiert, eine Säure, welche aus A. in Nadeln von F. 202° krystallisiert u. kein Oxim bildet. (Journ. Indian chem. Soc. 6. 207—29. 30/4. Oxford, DYSON PERRINS Lab.)

LINDENBAUM.

Sergei Lebedew und Anastasia Yakubchik, *Die katalytische Hydrierung von verschiedenen Typen von ungesättigten Verbindungen*. Teil IV. *Die Hydrierung von konjugierten Systemen: Piperinsäure*. (III. vgl. C. 1928. II. 1315.) PAAL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 45 [1912]. 2221) hatte bei der Hydrierung von Piperinsäure kein Anzeichen für die Bldg. von Dihydropiperinsäure gefunden, u. nahm daher an, daß während des Hydrierungsprozesses neben unverbrauchter Ausgangssubstanz nur das Tetrahydroprod. vorhanden ist. Vff. fanden dagegen a) sowohl in alkoh. Lsg. mit Pt-Schwarz, wie nach b) der Methode von PAAL (wss. Lsg., kolloidales Pd) während des Prozesses beträchtliche Mengen des Dihydroprod. entstehen, u. daß der Verlauf nach der früher gegebenen Einteilung dem Typ II entspricht. Der Beweis wird so geführt, daß man zu 50% hydrierte u. den Anteil an — in Lg. unl. — unverbrauchter Piperinsäure bestimmte. Die Menge der in Lg. l. Hydrierungsprod. ergab sich dann als Differenz u. ihr Geh. an Di- u. Tetrahydroprod. aus dem verbrauchten H_2 . Diese Berechnung wurde dadurch geprüft, daß man die H_2 -Aufnahme durch diesen Lg.-l. Anteil bis zur Sättigung bestimmte. Beim „krit. Punkt“ (bei 35—76% Hydrierung) bei a) u. 68—70% bei b) ist alle ursprüngliche Säure verschwunden, u. es ist Di- u. Tetrahydropiperinsäure nebeneinander vorhanden; bei weiterer Hydrierung verschwindet das Dihydro- zugunsten des Tetrahydroprod. Die Form der Geschwindigkeitskurven wird für a u. b gegeben u. kurz diskutiert, worüber Einzelheiten im Original

nachgelesen werden müssen. (Journ. chem. Soc., London 1929. 220—25. Febr. Lenin-grad, Militär-Medizin. Akademie.)

KLEMM.

I. Kondakow, *Beitrag zur Chemie des Fenchen*. Vf. beschreibt eine einfache Darstellungsweise von α -Fenchylalkohol, welcher in seinen Eigg. deutlich von dem Alkohol der von J. KENYON u. H. E. M. PRISTON (C. 1925. II. 2270) unter derselben Bezeichnung beschrieben worden ist, abweicht. Diese Unstimmigkeit ist darauf zurückzuführen, daß der von KENYON u. PRISTON dargestellte Alkohol eine gewisse Menge der β -Isomeren enthält. Das von KENYON u. PRISTON gegebene Verf. zur Trennung der beiden Komponenten des Fenchylalkohols erscheint unzureichend.

Versuche. α -Fenchylalkohol $C_{10}H_{17}OH$. Darst. d-Fenchon (SCHIMMEL & Co.) wird nach WALLACH oder GARDNER-COCKBURN reduziert u. der d,l-Fenchylalkohol von fl. Prodd. getrennt u. diese erneut nach KONDAKOV zu d,l-Fenchylalkohol reduziert. F. 45° Kp.₇₆₀ 201,5°; $[\alpha]_D^{18} = -12,3^\circ$. — Fenchen $C_{10}H_{16}$. Darst.: $KHSO_4$ u. Fenchylalkohol erwärmt u. das bei maximal 180° übergehende Destillat wiederholt fraktioniert. Daraus über Chlorhydrat regeneriertes Fenchen gibt zwei Fraktionen: I. Kp. 152,5—153,5°; $d^{20} = 0,8600$; $\alpha_D = +12,48^\circ$ (1 = 1 dem); $[\alpha]_D^{20} = +14,88^\circ$; $n_D = 1,466\ 67$; Mol.-Refr. 43,997 (43,511). — II. Kp. 153,5—155°; $d^{20} = 0,8621$; $\alpha_D = +11,01^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = +13,15^\circ$; $n_D = 1,469\ 73$; Mol.-Refr. 43,933 (43,511). Bei der Dehydratation von Fenchylalkohol wird bei mehrmaliger Einw. von $KHSO_4$ noch ein Fenchylalkohol vom F. 48,5—49°, sechskantige Tafeln ($p = 6,56\%$ (alkoh.)); $d^{20} = 0,8112$; $s = 0,765\ g$; $\alpha_D = -0,28$; $[\alpha]_D^{20} = -5,36^\circ$; — $p = 5,2$ (benzol.); $d^{20} = 0,8756$; $s = 0,4324\ g$; $\alpha_D = -0,30$; $[\alpha]_D^{20} = -6,6^\circ$), gewonnen. — Urethan, $C_{17}H_{23}NO_2$. Darst. aus Fenchylalkohol (F. 48,5—49°) u. Phenylisocyanat a) in der Kälte, b) am W.-Bad. a) $p = 4,89\%$ (alkoh.); $d^{20} = 0,810$; $\alpha_D = 1,96^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = -49,42^\circ$; $p = 5,16\%$ (benzol.); $d^{20} = 0,8856$; $\alpha_D = -1,67^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = -36,54^\circ$. b) $p = 5,28\%$ (alkoh.); $d = 0,8173$; $\alpha_D = -2,05^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = -48,63^\circ$; $p = 4,85\%$ (benzol.); $s = 0,2902\ g$; $\alpha_D = -1,13^\circ$ (0,5 dem); $[\alpha]_D^{20} = -52,4^\circ$. Saures Phthalat, $C_{18}H_{22}O_4$, des Fenchylalkohols vom F. 48,5—49°. Darst.: 15 Stdn. erwärmen von molekularem Gemenge des Alkohols u. Phthalsäureanhydrid. F. 145,5°; lange Prismen. $p = 4,68\%$ (alkoh.); $s = 0,9104\ g$; $\alpha_D = +0,80^\circ$ (1 = 1 dem); $[\alpha]_D^{20} = +21,05^\circ$. (Chemické Listy 23. 26—36. 49—54. 10/2. Prag, Lab. f. organ. Chemie d. KARLS-Univ.) MAUTNER.

K. Ziegler und K. Bähr, *Über die Bromierung des asymmetrischen Diphenyldimethyläthylens*. 1,1,2-Triphenyl-2-methyläthylens, $(C_6H_5)_2C:C(CH_3) \cdot C_6H_5$ geht durch Bromierung in $(C_6H_5)_2C:C(CH_2Br) \cdot C_6H_5$ über, ohne daß ein Zwischenprod. gefaßt werden kann (MEISENHEIMER, C. 1927. II. 1347). Der Verlauf dieser Rk. wird verschieden gedeutet; außer MEISENHEIMER vgl. SCHLENK u. BERGMANN (C. 1928. II. 654) u. v. AUWERS (C. 1929. I. 2043). Vff. teilen nun Beobachtungen mit, die zur Klärung der Angelegenheit dienen können. Asymm. Diphenyldimethyläthylens, $(C_6H_5)_2C:C(CH_3)_2$ (I) gibt mit Brom das Dibromid $(C_6H_5)_2CBr \cdot CBr(CH_3)_2$ (II), das unter Abspaltung von HBr in γ -Phenyl- β -methylcinnamylbromid, $(C_6H_5)_2C:C(CH_3) \cdot CH_2Br$ (III) übergeht. Zur Erklärung dieser Umwandlung ist anzunehmen, daß II zunächst durch Abspaltung von HBr in $(C_6H_5)_2CBr \cdot C(CH_3) : CH_2$ übergeht, das nach allen bisherigen Erfahrungen besonders bei Ggw. von HBr nicht haltbar sein kann, sondern in das Allylderiv. III übergehen muß. Es liegt somit ein Fall aus dem Gebiet der nach Ansicht der Vff. sehr weit verbreiteten STRAUS-CLAISENSchen Allylumlagerung vor. Daß bei der Bromierung des 1,1,2-Triphenyl-2-methyläthylens kein Dibromid gefaßt werden kann, ist nur ein gradueller Unterschied gegenüber der von den Vff. untersuchten Rk. — 1,1-Diphenyl-2,2-dimethyläthylens (I). F. 11—11,5°. Das zur Darst. benutzte Carbinol (vgl. SCHLENK u. BERGMANN) hat F. 49° (aus PAE.). — Dibromid, $C_{16}H_{16}Br_2$ (II). Aus I u. Brom in CS_2 . F. 57° (Zers.). Zerfließt beim Aufbewahren u. geht in 3,3-Diphenyl-3-methylallyl-(1)-bromid, $C_{16}H_{16}Br$ (III) über, zu dessen Darst. Isolierung von II nicht nötig ist; es genügt, die Bromierungs- u. vom CS_2 zu befreien u. den Rückstand auf dem Wasserbad zu erwärmen. Krystalle aus Eg. F. 57—58°. Kp._{0,1-0,2} 135—140°. Bldg. auch aus γ -Phenyl- β -methylzimtalkohol u. HBr in Eg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1695—97. 10/7. Heidelberg, Univ.) OSTERTAG.

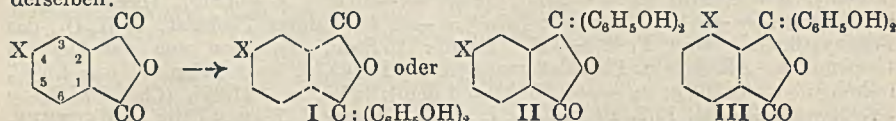
L. C. Anderson, *Tautomerie der Oxytriarylcannabinole*. II. (I. vgl. C. 1928. I. 1410.) Vf. bestimmte die quantitative Absorption des ultravioletten Lichts durch äth. Lsgg. des Methan, Benzenoidcannabinols, Chinoidcannabinols u. Fuchsons jeder der folgenden Verbb. 5-Chlor-o-kresyldiphenylcarbinol, 5-Brom-o-kresyldiphenylcarbinol u. Guajacyldiphenylcarbinol. Die Ergebnisse ergänzen die bereits früher veröffentlichten über die quantitative Lichtabsorption der äth. Lsgg. von Triphenylmethan, Triphenyl-

carbinol u. des Methan, Benzenoidcarbinol, Chinoidecarbinol u. Fuchsons von 4-Oxytriphenylcarbinol u. o-Kresyldiphenylcarbinol. Es konnte ein weiterer Beweis auf spektroskop. Grundlage für die Existenz einer chinoiden Modifikation der Oxytriarylcarbinole erbracht werden.

Versuche. *3-Methyl-4-oxy-5-chlortriphenylmethan*. Darst. durch Red. des entsprechenden Fuchsons mit Zn + Eg. F. 89—89,5°. — *Benzenoides 3-Methyl-4-oxy-5-chlortriphenylcarbinol*. Durch Lösen des Fuchsons oder der chinoiden Form des Carbinols in n. KOH u. Sättigen mit CO₂. F. 145—146°. — *Chinoides 3-Methyl-4-oxy-5-chlortriphenylcarbinol*. Durch Lösen des Fuchsons in Eg. u. Verdünnen mit W. F. 133—134°. — *3-Methyl-4-oxy-5-chlorchinodiphenylmethan*. Durch Krystallisieren der chinoiden Form aus Eg., F. 195°. — *3-Methyl-4-oxy-5-bromtriphenylmethan*. Durch Red. des Carbinols. F. 119°. — *Benzenoides 3-Methyl-4-oxy-5-bromtriphenylcarbinol*. F. 144—145°. — *Chinoides 3-Methyl-4-oxy-5-bromtriphenylcarbinol*. F. 138—139°. — *3-Methyl-4-oxy-5-bromchinodiphenylmethan*. F. 202—203°. — *3-Methoxy-4-oxytriphenylmethan*. F. 108°. — *Benzenoides 3-Methoxy-4-oxytriphenylcarbinol*. F. 159°. — *Chinoides 3-Methoxy-4-oxytriphenylcarbinol*. F. 154°. — *3-Methoxy-4-oxychinodiphenylmethan*. F. 182—183°. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 1889—95. Juni. Ann Arbor [Michigan], Univ.)

KINDSCHER.

F. F. Blicke und F. D. Smith, *Phenolhalophthaleine*. (Vorl. Mitt.) Vff. stellten die 4-Fluor-, 4-Chlor-, 4-Brom-, 4-Jod- u. 3-Jodphthalsäuren her. Vers. zur Gewinnung dieser Verb. aus den entsprechenden Aminophthalsäuren u. aus den Aminophthalimiden mittels der SANDMEYER-Rk. führten nicht zum gewünschten Ergebnis. Schließlich gelang die Darst. aus den Aminophthalsäurediäthylestern. Jede Säure wurde in das Anhydrid verwandelt u. dann mit Phenol zum Phenolhalophthalein kondensiert. Offensichtlich können bei letzterer Rk. 2 Isomere I u. II entstehen bzw. ein Gemisch derselben:



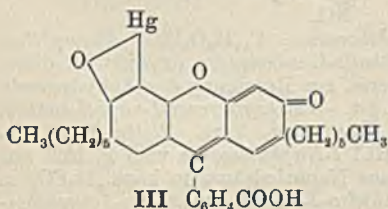
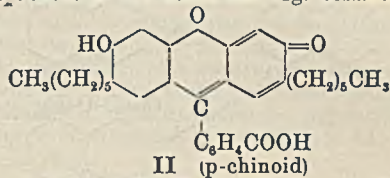
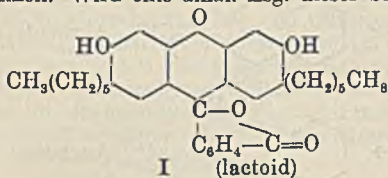
u. zwar sowohl bei den 4- als auch den 3-Haloderivv. Alle 4-Halophthalsäureanhydride gaben bei der Kondensation mit Phenol Prodd., welche auf Grund der Halogenanal. reine Phenolhalophthaleine sind. Die Prodd. zeigten aber starke Neigung in Form von Ölen auszufallen, die schwer in den kristallinen Zustand übergingen. Das kristalline Material schmolz nicht scharf. Hingegen lieferte 3-Jodphthalsäureanhydrid ein leicht kristallisierendes, scharf schmelzendes Prod. Es scheint somit, daß sich die 4-substituierten Phthalsäureanhydride mit Phenol zu einem Gemisch isomerer Phthaleine kondensieren, während das 3-substituierte Anhydrid nur eine Verb. liefert. Bei der Alkalischemelze sollte I eine m-Halobenzoessäure oder eine m-Oxybenzoessäure u. p,p'-Dioxybenzophenon, eine Verb. II neben dem Keton noch p-Halo- bzw. p-Oxybenzoessäure liefern. Dies war der Fall. Unter gleichen Bedingungen wurde aus 3-substituierten Phthalein nur m-Oxybenzoessäure erhalten. Bei der Schmelze von Phenolphthalein mit KOH wurden Ergebnisse erhalten, die anzeigen, daß die Anfangsschmelze wahrscheinlich quantitativ verläuft. p,p'-Dioxybenzophenon wird hingegen in Phenol u. CO₂ durch kräftiges Schmelzen mit Alkali verwandelt. Da längere Alkalibehandlung notwendig war, um die Phenolhalophthaleine zu zersetzen als beim Phenolphthalein, so war es nicht überraschend, daß Phenol u. nur wenig Dioxybenzophenon beim Schmelzen der Phenolphthaleine erhalten wurden. Durch Vers. wurde gezeigt, daß unter den gewählten Bedingungen Dioxybenzophenon in erheblichem Umfange zersetzt wird, daß aber keine p-Oxybenzoessäure gebildet wird. Unter denselben Bedingungen ist p-Oxybenzoessäure beständig u. bleibt unverändert. p-Brombenzoessäure wurde prakt. quantitativ in p-Oxybenzoessäure verwandelt.

Versuche. *4-Aminophthalsäurediäthylester*. Durch Nitrieren von *Phthalsäure*, Verestern der Nitrophthalsäuren, Trennen des gebildeten *3-Nitrophthalsäuremonoäthylester* vom *4-Nitrophthalsäurediäthylester* (farblose Krystalle, F. 33—34°) u. Red. des letzteren mit H₂ u. Pt (4 at). Farblose Krystalle aus A., F. 97—98°. — *4-Fluorphthalsäurediäthylester*. Durch Diazotieren vorst. Verb., Behandeln von Borfluorwasserstoffsäure u. Zers. des gebildeten Diäthylphthalatdiazoniumborfluorids (Zers.-Punkt 125°) mit NaOH. Kp.₂₅ 165—170°. Liefert bei der Verseifung die *4-Fluorphthalsäure* vom F. 147—148° im geschlossenen Rohr aus Eg. — *4-Chlorphthalsäure*

diäthylester. Aus der entsprechenden Aminoverb. durch Diazotieren. Kp.₂₅ 185—190°. Liefert bei der Hydrolyse *4-Chlorphthalsäure* vom F. 150° im geschlossenen Rohr. — *4-Bromphthalsäurediäthylester*. Darst. analog vorst. Verb. Kp.₆₀ 225°. Liefert bei der Hydrolyse *4-Bromphthalsäure* vom F. 170° im geschlossenen Rohr. — *4-Jodphthalsäure*. F. 185—186° im geschlossenen Rohr. *Diäthylester*: rotes Öl. — *3-Aminophthalsäurediäthylester*. Durch katalyt. Red. der 3-Nitrophthalsäure. Ölig. — *3-Jodphthalsäurediäthylester*. Darst. durch Diazotieren vorst. Verb. F. 70°. Liefert bei der Hydrolyse *3-Jodphthalsäure* vom F. 206°. — *4-Fluorphthalsäureanhydrid*. Kp.₇₄₆ 260°, F. 76 bis 78°. — *4-Chlorphthalsäureanhydrid*. Kp.₇₆₀ 284°, F. 98°. — *4-Bromphthalsäureanhydrid*. Kp.₇₆₀ 290—293°, F. 108—109°. — *4-Jodphthalsäureanhydrid*. F. 125—126°. — *3-Jodphthalsäureanhydrid*. F. 159—161°. — Alle 4 Anhydride wurden kristallograph. untersucht. — Die Darst. der Phthaleine erfolgte durch Kondensation obiger Anhydride mit Phenol in Ggw. von ZnCl₂. — *Phenol-4-stuorphthalein*, C₂₀H₁₃O₄F. F. 230 bis 240°. Liefert ebenso wie die folgenden Verb. bei der Kalischmelze *p,p'*-Dioxybenzophenon, *m*- u. *p*-Oxybenzoesäure. — *Phenol-4-chlorphthalein*. F. 214—223°. — *Phenol-4-bromphthalein*, F. 226—236°. — *Phenol-4-jodphthalein*, F. 240—255°. — *Phenol-3-jodphthalein*, F. 252—254°. Liefert bei der Kalischmelze *p,p'*-Dioxybenzophenon u. *m*-Oxybenzoesäure. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 1865—75. Juni. Ann Arbor [Michigan], Univ.)

KINDSCHER.

Reuben B. Sandin und John W. Sutherland, *Äthyl- und Hexylfluorescein*. Ihre *Dibrom- und Monomercuriderivate*. Äthyl- u. Hexylfluorescein wurden durch Einw. von *Phthalsäureanhydrid* auf *Äthyl- u. Hexylresorcin* nach GATTERMANN gewonnen. Wird eine alkal. Lsg. dieser beiden Verb. in der Kälte mit Eg. behandelt,



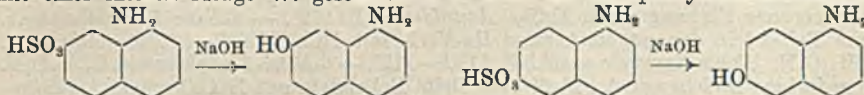
so wird der gelbe Farbstoff (I) ausgefällt. Wird hingegen die h. alkal. Lsg. mit konz. HCl behandelt, so fällt der Farbstoff als dunkelbraune amorphe Masse (II) aus. Die Dibromverb. wurden durch Zusatz eines leichten Überschusses über die erforderlichen 2 Moll. Brom zu einer Suspension oder Lsg. von 1 Mol. der Phthaleine in Eg. hergestellt. Die Monomercuriverb. wurden durch Zusatz einer Lsg. von 1 Mol. Hg-

Acetat in h. A. u. Eg. zu 1 Mol. des Farbstoffs in h. A. erhalten. — *Dibromäthylfluorescein*, C₂₂H₁₆O₅Br₂. Rötlichbraunes Pulver ohne F. bis 300°. — *Dibromhexylfluorescein*, C₃₂H₃₄O₅Br₂. Rötlichbraunes Pulver, F. 180—181°. — *Anhydromonomercuriäthylfluorescein*, C₂₁H₁₆O₅Hg. Rotes Pulver. — *Anhydromonomercurihexylfluorescein*, C₃₁H₃₁O₅Hg. Rotbraunes Pulver. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 1773—75. Juni. Edmonton, Alberta, Canada, Univ.)

KINDSCHER.

Wilson F. Brown, John C. Hebden und James R. Withrow, *Die Darstellung von Aminonaphtholen*. *1-Amino-7-naphthol* konnte mit guter Ausbeute aus *α-Naphthylamin-7-sulfonsäure* durch Alkalischemelze gewonnen werden, jedoch mußten viel höhere Temp. angewendet werden, als sie im D. R. P. 69 458 angegeben wurden. Auf demselben Wege gelang die Darst. von *1-Amino-6-naphthol* aus *α-Naphthylamin-6-sulfonsäure*.

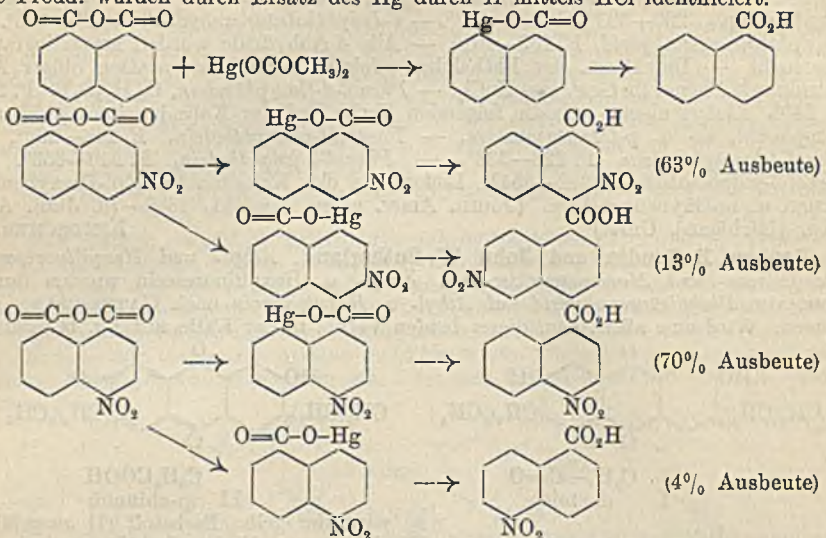
Versuche. Die Aminonaphthole wurden in der Weise hergestellt, daß NaOH mit einer kleinen Menge W. geschmolzen u. dann die *α-Naphthylaminosulfonsäure*



allmählich zugesetzt wurde. Hierauf wurde die Schmelze 1 Stde. auf 265—275°, dann 5 Min. auf 305° erhitzt u. schließlich auf 200° abgekühlt. Die Aminonaphthole

wurden durch Verdünnen der Schmelze mit W., Neutralisation mit HCl, Kochen, Filtrieren u. Zusatz von Sodalsg. isoliert. — *1-Amino-6-naphthol*, F. 190,6° aus W. Acetylierung der Verb. war nicht erfolgreich. *Hydrochlorid*, dunkelrote Krystalle. *Pikrat*, F. 170° korr. — *1-Amino-7-naphtholhydrochlorid*, graue Verb. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 1766—69. Juni. Columbus [Ohio], Univ.) KINDSCHER.

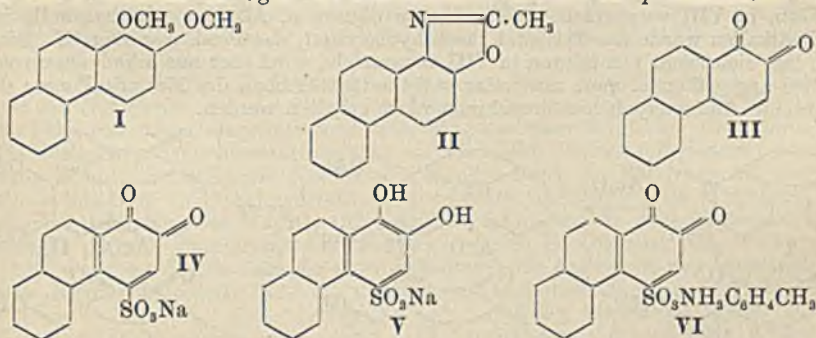
G. J. Leuck, R. P. Perkins und Frank C. Whitmore, *Die Mercurierung von Naphthalsäuren*. Vff. unterwarfen Naphthalsäure, sowie ihr 3- u. 4-Nitroderiv. der Mercurierung. In jedem Falle wurde eine der Carboxylgruppen durch Hg ersetzt. Die Prodd. wurden durch Ersatz des Hg durch H mittels HCl identifiziert.



Versuche. *Anhydro-8-oxymercuri-1-naphthoesäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_2\text{Hg}$. *Acenaphthen* wurde mit Na-Bichromat u. Eg. zur *1,8-Naphthalindicarbonsäure* oxydiert u. diese, in NaOH gelöst, mit HgO u. Eg. mercuriert. Vers. zur Reinigung der Anhydroverb. waren erfolglos, da es in organ. Lösungsm. unl. ist. — *8-Oxymercuri-1-naphthoesäure*. *Na-Salz*. Durch Verdampfen einer stark alkal. Lsg. vorst. Verb. Weiße Krystalle. Liefert in wss. Lsg. beim Behandeln mit konz. HCl *1-Naphthoesäure* vom F. 162° aus h. A. — *3-Nitronaphthalsäureanhydrid*. Darst. aus Naphthalsäure in konz. H_2SO_4 u. KNO_3 bei 10—15°. F. 252—253° aus Eg. — *Anhydro-3-nitro-8-oxymercuri-1-naphthoesäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_5\text{O}_2\text{NHg}$. Darst. durch Mercurierung vorst. Verb. (Daneben entsteht die 6-Nitroverb.) Läßt sich nicht reinigen. — *3-Nitro-8-oxymercuri-1-naphthoesäure*. *Na-Salz*, $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_2\text{NHgNa}$. Durch Verdampfen einer alkal. Lsg. vorst. Verb. Gelbe Krystalle. — *8-Mercuribis-3-nitro-1-naphthoesäure*. *Na-Salz*, $\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{N}_2\text{HgNa}_2$. Aus der Hydroxymercuri-verb. mit alkoh. NaJ. — *3-Nitro-1-naphthoesäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$. Beim Behandeln der entsprechenden Hg-Verb. mit HCl. Nadeln aus A., F. 270,5—271,5°. *Äthylester*. Aus der Säure, Thionylchlorid u. A. Gelbe Nadeln aus A. u. rhomb. Blättchen aus Äthylacetat. F. 87,5—88,5°. — *3-Nitro-1-naphthamid*, $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2$. Darst. analog dem Äthylester. F. 280—280,8° aus A. Liefert mit NaClO nicht das erwartete 3-Nitro-1-aminonaphthalin, sondern Halogenderiv. dieser Verb. — *3-Amino-1-naphthoesäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$. Darst. durch Red. der Nitroverb. Strohgelbe Nadeln, F. 181—182°. *Hydrochlorid*. — *3-Acetylamino-1-naphthoesäure*. Aus vorst. Verb. F. 254—255°. — *3-Oxy-1-naphthoesäure*. Aus dem Hydrochlorid vorst. Verb. durch Diazotieren u. Eingießen in h. 30%ig. CuSO_4 -Lsg. Gelbe Krystalle aus W. u. darauffolgende Sublimation vom F. 239—241°. Lsgg. in Ä., wss. A. u. Bzl. haben blau-purpurne Fluorescenz. Liefert tief rotbraune Färbungen mit FeCl_3 . *Acetylderiv.*, F. 172°. — *6-Nitro-1-naphthoesäure*. Beim Behandeln der entsprechenden Hg-Verb. mit HCl. F. 227—227,5°. *Äthylester*, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$. Weiße Krystalle aus A., F. 111,5—112°. — *6-Nitro-1-naphthamid*, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}$. Cremefarbige Nadeln aus A., F. 216,5°. Beim Behandeln mit NaClO entsteht *6-Nitro-1-aminonaphthalin* vom F. 172—173°. — *6-Nitro-1-acetylamino-naphthalin*, F. 237 bis 238°. — *6-Amino-1-naphthoesäure*. Durch Red. der Nitroverb. mit Na-Bisulfid in

6-n. NaOH. F. 205—206,5°. *Acetylderiv.* Hellgelbe Nadeln aus verd. Eg., F. 253°. — *4-Nitro-1-naphthalsäureanhydrid.* Durch Nitrieren von Acenaphthen u. Oxydation der Nitroverb., F. 230°. — *Anhydro-4-nitro-8-oxymercuri-1-naphthoesäure*, $C_{11}H_7O_4NHg$. Durch Mercurieren vorst. Verb. (Daneben entsteht etwas 5-Nitroverb.) Liefert mit HCl *4-Nitro-1-naphthoesäure* vom F. 225—226° u. den *Methyl-* (F. 107,5—108,5°) u. *Äthylester* (F. 57—58°). — *5-Nitro-1-naphthamid.* F. 230—232°. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 1831—36. Juni. Evanston [Ill.], Univ.) KINDSCHER.

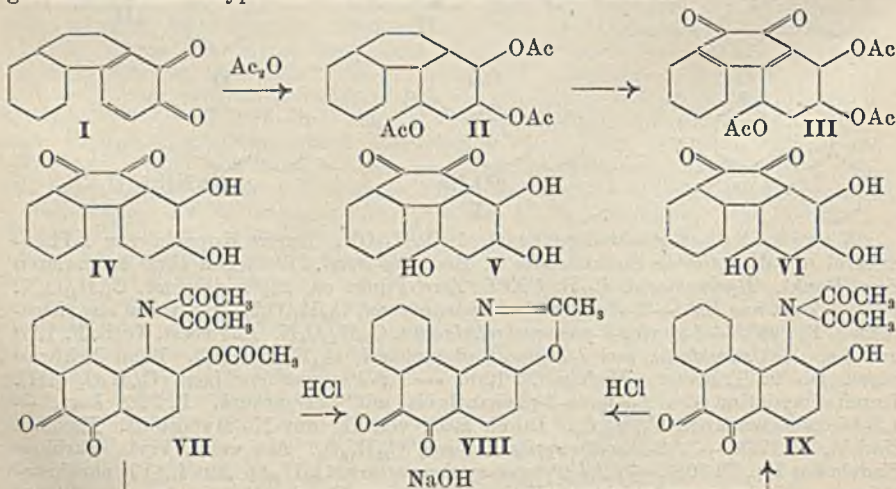
Louis Frederick Fieser, *1,2-Phenanthrenchinon.* (Vgl. C. 1929. I. 2419.) Die früher bei der Darst. von 3,4-Phenanthrenchinon aus 3-Phenanthrol angewendete Methode wurde auf *2-Phenanthrol* in der Hoffnung angewendet, ein anderes Isophenanthrenchinon zu erhalten. Bei der Red. mit Na-Hyposulfit des durch Kuppeln von 2-Phenanthrol mit diazotierter Sulfanilsäure erhaltenen Farbstoffs wurde ein Amino-2-phenanthrol mit guter Ausbeute erhalten, u. auch die Umwandlung dieser Verb. in das Chinon verlief fast quantitativ. Da sowohl das Diacetat, als das Triacetat des neuen Amino-2-phenanthrols durch therm. Zers. leicht ein Oxazolderiv. geben, kann geschlossen werden, daß die Kuppelung in *o*-Stellung, d. h. in 1- oder 3-Stellung stattgefunden hat. Durch Red. des Phenanthrenchinons u. Methylieren des Prod. wurde *1,2-Dimethoxyphenanthren* (I) erhalten u. das Oxazolderiv. u. das Chinon müssen hiernach die Struktur II u. III haben. Der deutlich chromophore Charakter des Isophenanthrenchinonkerns wurde auch hier beobachtet, denn die Verb. bildet Nadeln von leuchtend roter Farbe. Aus V, das durch Anlagerung von Na-Bisulfit an das Chinon erhalten wurde, entstand IV, welches mit arom. Aminen so reagieren sollte, daß die Sulfonsäuregruppe durch eine Arylaminogruppe ersetzt wird. Beim Zufügen von Alkali zu einer k. wss. Lsg. des Chinons ändert sich die Farbe von rot zu blaßgelb, u. die Lsg. enthält V, es konnte gezeigt werden, daß 1 Mol. Hydrochinon aus 2 Moll. Chinon entsteht, u. daß keine Oxydationsprodd. des W. gebildet werden. Die Rk. muß nach dem Cannizzarotyp verlaufen. Daher tritt der n. Ersatz der Sulfonsäuregruppe nicht ein. In neutraler wss. Lsg. wird mit *p*-Toluidin u. nach Ansäuern das *p*-Toluidinsalz von V erhalten. In Ggw. von Mineralsäuren entsteht das *p*-Toluidinsalz VI.



Versuche. *1-Amino-2-phenanthrol*, $C_{14}H_{11}ON$. Durch Kuppeln von 2-Phenanthrol mit diazotierter Sulfanilsäure u. Red. des Prod. Blättchen ohne bestimmten Zers.-Punkt. *Hydrochlorid*, $C_{14}H_{12}ONCl$. Zers.-Punkt ca. 250°. *Diacetat*, $C_{18}H_{15}O_3N$. F. 227° korr. aus Bzl. — *1-Acetylamino-2-phenanthrol*, $C_{16}H_{13}O_2N$. Blättchen aus Nitrobenzol, F. 295°. — *1-Amino-2-phenanthroltriacetat*, $C_{20}H_{17}O_4N$. Aus vorst. Verb. F. 125° aus Lg. — *Oxazolderiv. aus 1-Amino-2-phenanthrol*, $C_{16}H_{11}ON$ (II). Beim Erhitzen vorst. Di- u. Triacetat. Nadeln, F. 120°. — *1,2-Phenanthronchinon*, $C_9H_8O_2$ (III). Durch Oxydation des 1-Amino-2-phenanthrols mit Chromsäure. F. 222° korr. — *1,2-Dioxyphenanthren*, $C_{14}H_{10}O_2$. Durch Red. von III mit Na-Hyposulfit. Farblose Nadeln, F. 178°. — *1,2-Dimethoxyphenanthren*, $C_{16}H_{14}O_2$. Aus vorst. Verb. Farblose Nadeln aus Lg., F. 102°. — *1,2,4-Triacetoxyphenanthren*, $C_{20}H_{16}O$. Aus 1,2-Phenanthrenchinon u. Essigsäureanhydrid (+ H_2SO_4). Farblose Nadeln, F. 189° korr. — *2-Oxy-1,4-phenanthrenchinon*, $C_{14}H_8O_2$. Aus vorst. Verb. Orangegelbe Nadeln, F. 190° korr. — *2-Methoxy-1,4-phenanthrenchinon*, $C_{15}H_{10}O_3$. Aus vorst. Verb. Gelbe Nadeln, F. 172,5°. — *4-Allyloxy-1,2-phenanthrenchinon*, $C_{17}H_{12}O_3$. Aus dem Ag-Salz des Chinons in Bzl. u. *Allylbromid*. Dunkelrote Nadeln, F. 128°. — *3-Allyl-2-oxy-1,4-phenanthrenchinon*, $C_{17}H_{12}O_3$. Orange Nadeln, F. 157°. — *1-Acetyl-2-naphthylglyoxylsäure*, $C_{14}H_{10}O_4$. Aus

2-Oxy-1,4-phenanthrenchinon durch Alkali, F. 181° unter Zers. *Methyläther*, $C_{15}H_{12}O_4$. F. 112°. — *1,2-Dioxyphenanthrenchinon-4-sulfonsäure*. *Na-Salz*, $C_{14}H_9O_5SNa$. Aus *Na-Bisulfid* u. *1,2-Phenanthrenchinon*. Krystallines Pulver, l. in W. *K-Salz*, $C_{14}H_9O_5SK$. $2 H_2O$. *p-Toluidinsalz*, $C_{21}H_{19}O_5NS$. Aus vorst. Salzen u. *p-Toluidin*. Gelbe Blättchen, F. 248° korr. unter Zers. — *1,2-Phenanthrenchinon-4-sulfosäure*. *Na-Salz*. Bei der Oxydation vorst. Verb. in wss. Lsg. mit Chromsäure. Gibt mit Alkali *Na-1,2-Dioxyphenanthren-4-sulfonat*. Ähnlich verläuft die Rk. mit *p-Toluidin*. *Toluidinsalz*, $C_{21}H_{19}O_5SN$. Hat keinen bestimmten Zers.-Punkt. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 1896—1906. Juni. Bryn Mawr [Penn.] Coll.) KINDSCHER.

Louis Frederick Fieser, *Phenanthrenchinone, die mit Alizarin und Purpurin verwandt sind*. Vf. verwandelte *1,2-Phenanthrenchinon* (vgl. vorst. Ref.) in *1,2-Dioxyphenanthrenchinon*. III wurde durch Hydroxylierung von I nach THIELE u. Oxydation von II mit Chromsäure erhalten. 1,3,4-Thioxyphenanthrenchinon wurde auf demselben Wege aus 3,4-Phenanthrenchinon gewonnen. Die neuen Trioxyphenanthrenchinone werden sehr leicht in alkal. Lsg. an der Luft oxydiert. Die intensiv grünen Lsgg. verlieren ihre Farbe binnen kurzer Zeit, u. daher ist es notwendig, die Acetate in einer indifferenten Atm. zu hydrolysieren. Da die Empfindlichkeit gegen O_2 nur für Chinone charakterist. ist, welche die Oxygruppen in o- oder p-Stellung tragen, ist es möglich, daß die erste Stufe der Oxydation die Bldg. eines Dichinons ist. Die neuen Chinone zeigen keine Neigung zur Existenz in einer der möglichen tautomeren Formen. Sie sind im allgemeinen in ihren Farbstoffeigg. den Isomeren der Anthrachinonreihe unterlegen. V u. VI sind gegenüber Purpurin schwache Farbstoffe. IV, das dem Alizarin entspricht, färbt gebeizte Wolle tief grün, während es zur ungebeizten Faser geringe Affinität besitzt. Die mit IV erzeugten Färbungen sind tiefer als die mit Alizarin, ein weiteres Anzeichen dafür, daß Phenanthrenchinon ein stärkeres Chromophor als Anthrachinon ist. Weiterhin wurde versucht, das dem 4-Amino-3-oxyphenanthren entsprechende Chinon zu erhalten. Das Triacetat dieser Verb. wurde leicht in das Triacetat des 4-Amino-3-oxyphenanthrenchinons (VII) verwandelt, aber die vollständige Hydrolyse desselben gelang nicht. Bei saurer Hydrolyse oder beim Lösen des Chinons in Bisulfitlsg. wurde die Verb. in VIII verwandelt, welches gegen Säuren u. Alkalien sehr beständig ist. Durch Alkalien wurde das Triacetat rasch hydrolysiert, das Prod. war aber IX. Diese Verb. läßt sich leicht mit Säuren in VIII verwandeln, wird aber nur sehr langsam von Alkalien angegriffen u. zwar nur unter vollständigem Abbau des Mol. So konnte das gewünschte Aminoxyphenanthrenchinon nicht erhalten werden.



Versuche. *1,2-Diacetoxyphenanthren*, $C_{18}H_{14}O_4$. Aus *1,2-Phenanthrenchinon*, Zn-Staub u. *Na-Acetat* (+ Essigsäureanhydrid). Farblose Nadeln aus Lg. + Bzl., F. 146—147°. — *1,2-Dioxyphenanthrenchinon*, $C_{18}H_{14}O_6$. Durch Oxydation vorst. Verb. Orange Nadeln, F. 257° korr. unter Zers. — *1,2-Dioxyphenanthrenchinon*, $C_{14}H_8O_4$. Durch Hydrolyse vorst. Verb. mit NaOH u. A. Zers. sich beim Erhitzen. Lsgg. in

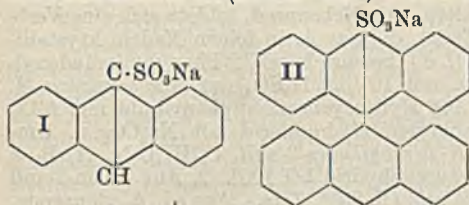
Alkali chromgrün, in konz. H_2SO_4 rot; färbt ungebeizte Wolle blaß bläulichgrau, mit Al oder Cr gebeizte Wolle oder Seide dunkelgrün an. — *1,2,4-Triacetoxyphenanthrenchinon*, $C_{20}H_{14}O_8$. Bei der Oxydation von *1,2,4-Triacetoxyphenanthren* wird das Prod. teilweise hydrolysiert, wenn die Rk. in Eg. beim Kp. ausgeführt wird, wodurch dann das meiste Material durch weitere Oxydation zerstört wird. Wurde Essigsäureanhydrid oder ein Gemisch desselben mit Eg. bei etwas erhöhter Temp. verwendet, so wurden sowohl Hydrolyseprod. des Chinons, als des Ausgangsmaterials erhalten. So konnte bei einem Vers. *2-Acetoxy-1,4-phenanthrenchinon* (F. 146°) festgestellt werden. Bessere Ergebnisse lieferte die Oxydation von 5 g Triacetat in Eg. bei 40° mit 5 g Chromsäure. Orange Blättchen aus Toluol, F. 227—228° unter Zers. — *1,2,4-Trioxyphenanthrenchinon*, $C_{14}H_8O_5$. Durch Hydrolyse vorst. Verb. mit alkoh. NaOH in N_2 -Atm. Lsgg. in Alkali sind grün u. entfärben sich beim Stehen an der Luft. Lsgg. in konz. H_2SO_4 sind grün, in Pyridin kornblumenblau. Das Chinon läßt sich leicht acetylieren. — *1,3,4-Triacetoxyphenanthren*, $C_{20}H_{16}O_6$. Darst. durch reduktive Acetylierung von *3-Oxy-1,4-phenanthrenchinon*. Weiße Nadeln aus Bzl.-Lg., F. 138°. — *1,3,4-Triacetoxyphenanthrenchinon*, $C_{20}H_{14}O_8$. Durch Oxydation vorst. Verb. in Eg. (40°). Gelbe Nadeln aus Eg., Zers.-Punkt ca. 240°. — *1,3,4-Trioxyphenanthrenchinon*, $C_{14}H_8O_5$. Darst. durch alkal. Hydrolyse vorst. Verb. in N_2 . Dunkelrote Krystalle. Lsgg. in Alkali sind grün u. verblassen, in konz. H_2SO_4 tiefrot, in Pyridin tiefrot u. werden grün beim Verdünnen mit W. Läßt sich leicht acetylieren. Besitzt geringe färber. Eigg. — *4-Amino-3-phenanthroldiacetat*, $C_{18}H_{15}O_3N$. Aus *4-Amino-3-phenanthrolydrochlorid* in Pyridin u. Essigsäureanhydrid. Farblose Blättchen aus A., F. 211° korr. — *Oxazolderiv. des 4-Amino-3-phenanthrolyds*. $C_{16}H_{11}ON$. Aus vorst. Verb. beim Erhitzen. Blaßgelbe Blättchen aus Eg., F. 155°. — *Oxazolderiv. des 4-Amino-3-oxyphenanthrenchinons*, $C_{16}H_9O_3N$. Darst. durch Oxydation vorst. Verb. in Eg. Orange Nadeln aus Eg., F. 282° korr. Lsgg. in konz. H_2SO_4 sind rotbraun; Verss. zur Hydrolyse mit alkoh. Alkali mißlingen. — *4-Amino-3-oxyphenanthrenchinontriacetat*, $C_{20}H_{15}O_6N$. Aus *Triacetylaminophenanthrol* (F. 170,5°) durch Oxydation in Eg. Gelbe Nadeln, F. 207° korr. unter Zers. — *4-Diacetylamino-3-oxyphenanthrenchinon*, $C_{18}H_{13}O_5N$. Durch alkal. Hydrolyse des Triacetats. Braungelbe Nadeln. Zers.-Punkt ca. 255—260°. Lsgg. in Alkali sind intensiv rot. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 1935—42. Juni. Bryn Mawr [Penn.], Coll.)

KINDSCHER.

W. Minajew und B. Fedorow, *Über einige neue meso-Derivate des Anthracens und des Dianthrils*. Bei der Einw. von Na_2SO_3 auf *meso-Nitroanthracen* findet Ersatz der NO_2 - durch die Sulfogruppe statt unter Bldg. der *meso-Sulfosäure des Anthracens* (I). Die Sulfogruppe ist sehr reaktionsfähig; sie wird beim Kochen mit Säuren hydrolysiert unter Bldg. von Anthracen; Kochen mit Alkalien führt zur Bldg. von Anthranol, Erhitzen mit NH_3 im Einschmelzrohr führt zu *meso-Anthramin*. Als Nebenprod. bildet sich bei der Einw. von Na_2SO_3 auf *meso-Nitroanthracen* die *meso-Sulfosäure des Dianthrils* (II); die Sulfogruppe läßt sich leicht durch H, OH oder NH_2 ersetzen.

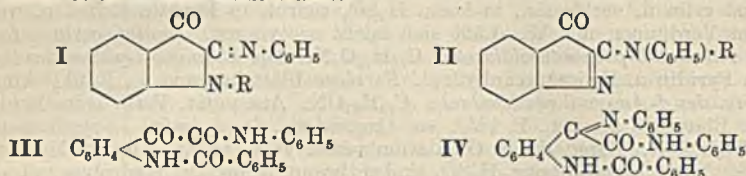
Versuche. *Na-Salze der meso-Sulfosäuren des Anthracens und Dianthrils*. 18 g *meso-Nitroanthracen* (F. 144—145°) werden mit 45 g einer 19,3%ig. Lsg. von $NaHSO_3$ u. 3,35 g NaOH in 10 ccn H_2O fein verrieben u. $3\frac{1}{2}$ —4 Stdn. erhitzt. Eingießen des Rk.-Prod. in Eiswasser, Filtrieren. Der Rückstand besteht aus *meso-Nitroanthracen* u. dem Na-Salz der *meso-Sulfosäure des Dianthrils*. Das Filtrat enthält das Na-Salz der *Anthracensulfosäure*. Das mit SO_2 neutralisierte Filtrat wird eingedampft

u. mit A. gereinigt. Krystalle aus A.; sll. in W., wl. in A. Geht beim Kochen mit verd. Säuren in Anthracen über. Beim Erhitzen mit NaOH auf 200—210° entsteht *Anthranol*. Beim Erhitzen mit 20%ig. NH_4OH auf 200° entsteht *meso-Anthramin*. — Aus dem unl. Rückstand der Rk.-Prodd. aus Na_2SO_3 u. *meso-Nitroanthracen* wird durch Krystallisation aus verd. A. das *Na-Salz der meso-Sulfosäure des Dianthrils* rein erhalten; Krystalle (mit 1 Mol. H_2O ; verliert das Krystallwasser bei 102—105° im Vakuumexsiccator); fast unl. in k. W., swl. in h. W.; ll. in h. A. Die Verb. kann auch erhalten werden durch Erhitzen des Na-Salzes I mit sehr verd. wss. Lauge. Geht beim Erhitzen mit verd. Säuren in Dianthryl über. Erhitzen mit NaOH im Ni-Tiegel führt zu *meso-Oxydianthryl*. Erhitzen der Verb. II mit NH_3 im Einschmelzrohr auf 190—200°



führt zu *meso*-Dianthrylamin, $C_{28}H_{18}N$; schwach gelbe Krystalle aus Bzl. oder Toluol; F. über 305° (Zers.). Läßt sich in alkoh. Medium leicht diazotieren u. gibt dann mit β -Naphthol in A. u. HCl einen kirschroten Azofarbstoff. Mit anderen Oxynaphthalinderivv. etc. bilden sich gelbe, rote u. braune Azofarbstoffe. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 61. 143—50. Iwanowo-Wosnesensk, Polytechn.) SCHÖNFELD.

Robert Kenneth Callow und Edward Hope, Isatinanile. I. Die Isomerie des Isatin-2-anils. Bei der Benzoylierung von Isatin-2-anil erhielten Vff. zwei isomere Benzoylderivv., die den beiden von PUMMERER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 44 [1911]. 338, 810) entdeckten isomeren Formen des Isatin-2-anils (I u. II, R = H) entsprachen. Das beim Erhitzen des Anils mit Benzoesäure gebildete *N*-Benzoylisatin-2-anil (I, R = $C_6H_5 \cdot CO$) wurde in sd. alkoh. Lsg. in Ggw. von HCl unter Öffnung des Pyrrolringes zu *o*-Benzoylaminophenylglyoxylanilid (III) hydrolysiert. Eine analoge Ringspaltung trat beim *N*-Benzoylisatin unter Bldg. von *o*-Benzoylaminophenylglyoxylsäure ein. Beim Erhitzen von I (R = $CO \cdot C_6H_5$) mit Anilin bildete sich *o*-Benzoylaminophenylglyoxylanilid (IV). Während die Einw. von Benzoylchlorid auf Isatin-2-anil in Bzl. oder Nitrobenzol bei gewöhnlicher Temp. zu I (R = $C_6H_5 \cdot CO$) führte, entstand in Pyridinlsg. *Isatin-2-benzoylanilid* (II, R = $C_6H_5 \cdot CO$), das mit W. leicht unter Bldg. von Isatin u. Benzanilid zers. wurde.

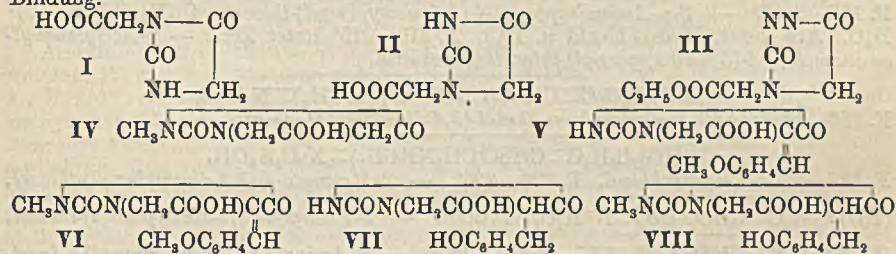


Die von RUPE u. APOTHEKER (C. 1927. II. 1020) angezweifelte Isomerie des Isatin-2-anils im Sinne PUMMERERS, die diese dadurch in Frage stellten, daß nach ihrer Ansicht einmal β -Phenylhydroxylamin mit Isatin in der 2-Stellung kondensiert wurde, u. das Red.-Prod. dieser Kondensationsverb. nicht mit dem von PUMMERER u. GÖTLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 43 [1910]. 1376) erhaltenen α -Anilinoindoxyl (Isatinleuko-2-anil) ident. war, wurde von Vff. nicht bestätigt. Bei der Nachprüfung ergab sich, daß obige Autoren das bereits von PUMMERER u. GÖTLER (l. c.) beschriebene 3-Anilinoindol (Isatinleuko-3-anil) in Händen gehabt hatten. Das wahre Isatin-2- β -phenylhydroxylamin oder 2-Phenyliminoindoxyl-*N'*-oxyd hatte ALESSANDRI (C. 1927. II. 687) scheinbar bei der Kondensation von *o*-Nitrophenylacetylen mit Nitrosobenzol erhalten. Letzteres war vermutlich mit dem von Vff. bei der Kondensation von Indoxyl mit Nitrosobenzol als Nebenprod. erhaltenen Körper ident.

Versuche. Verss. zur Herst. von Isatin-2-anil aus Isatinchlorid u. Anilin waren erfolglos. Als einziges Rk.-Prod. konnte *Isatin-3-anil* isoliert werden. Bei Anwendung der doppelten Menge Anilin entstand *Isatindianil* u. eine in PAe. unl. Substanz vom F. 165 — 180° . — Geringe Mengen von Isatin-2-anil wurden bei der Kondensation von Indoxyl mit Nitrosobenzol erhalten. Als Nebenprod. bildete sich eine Verb. der Zus. $C_{14}H_{10}O_2N_2$ vom F. 196 — 197° (Zers.), die aus A. in feinen Nadeln krystallisierte u. analog dem von ALESSANDRI (l. c.) beschriebenen 2-Phenyliminoindoxyl-*N'*-oxyd (F. 195 — 196° , Zers.) bei der Zers. mit 10% ig. H_2SO_4 nur eine schwarze M. von hohem F. lieferte. — *Isatin-2-anil*. Aus Hydrocyanarbodiphenylimid mit $AlCl_3$ nach D. R. P. 277 396. Aus dem scharlachroten *Hydrochlorid* mit Na_2CO_3 u. Umkrystallisieren aus Ä. F. 126° (korr.). — *N*-Benzoylisatin-2-anil, $C_{21}H_{14}O_2N_2$ (I, R = $CO \cdot C_6H_5$). 1. Aus Isatin-2-anil u. Benzoesäureanhydrid bei 100° . 2. Aus Isatin-2-anil in Bzl. u. Benzoylchlorid über das *Hydrochlorid* (F. 205° , Zers.). Aus sd. A. glänzende, rote, prismat. Nadeln, F. $172,5$ — 173° (korr.). Zl. in Bzl., wl. in Ä. u. unl. in PAe. Bei der Hydrolyse mit konz. HCl Bldg. von *o*-Benzoylaminophenylglyoxylsäure als blaßgelber Körper vom F. 192 — $192,5^\circ$ u. Anilin. — *o*-Benzoylaminophenylglyoxylanilid, $C_{21}H_{16}O_3N_2$ (III). Beim Kochen des Benzoylanils in wss. A. u. 1 Tropfen HCl. Aus A. blaßgelbe Nadeln, F. 183 — 184° (korr.). Beim Kochen mit 2-n. NaOH Spaltung in Anilin, Isatin u. Benzoesäure. Bei Verss. zur Synthese von III wurde aus Benzoylaminophenylglyoxylsäure u. Anilin das *Anilinsalz* der ersteren vom F. 120 — 121° (korr., Zers.), bei Zusatz eines J-Krystalls ein Nd. von *o*-Benzoylaminobenzaldehyd, $C_{14}H_{11}O_2N$ (aus verd. Essigsäure feine Nadeln, F. 73 — 74°), erhalten. Wurde dagegen die *o*-Benzoylaminophenylglyoxylsäure mit Thionylchlorid behandelt u. zu der Lsg.

des Chlorids tropfenweise Anilin in Ggw. von K_2CO_3 zugegeben, ließ sich III aus der Lsg. isolieren. — *N-Benzoylisatin*. Aus Isatin u. Benzoylchlorid oder besser Benzoesäureanhydrid. Aus verd. Essigsäure F. 213—214° (korr.). Beim Kochen mit 50%ig. A. u. wenigen Tropfen HCl Ringspaltung unter Bldg. von *o-Benzoylaminophenylglyoxylsäureäthylester*, $C_{17}H_{15}O_4N$, aus verd. Essigsäure Nadeln, F. 80° (korr.). Beim Erwärmen von *N-Benzoylisatin* mit verd. NaOH Bldg. von *o-Benzoylaminophenylglyoxylsäure*, F. 196—197° (korr., Zers.). — *o-Benzoylaminophenylglyoxylanilindanil*, $C_{27}H_{21}O_2N_3$ (IV). Durch Erhitzen von I ($R = CO \cdot C_6H_5$) mit Anilin u. einer Spur J. Aus Bzl. kanariengelbe Nadeln, F. 204—205°. — *Isatin-2-benzamid*, $C_{21}H_{14}O_2N_2$ (II, $R = CO \cdot C_6H_5$). Aus Isatin-2-anil u. Benzoylchlorid in Pyridin. Aus Toluol-PAc. rote Prismen, F. 131° (korr.). Zl. in sd. PAc. u. ll. in Bzl. oder Toluol. Beim Kochen mit W. Zers. zu Benzanilid u. Isatin. — *Isatin-3-anil-N'-oxyd*. Durch Kondensation von Isatin u. β -Phenylhydroxylamin nach RUPE u. STÖCKLIN (C. 1924. II. 39). Aus A. scharlachrote Nadeln, F. 217,5—219° (korr., Zers.) (RUPE u. STÖCKLIN F. 216°). — *3-Anilinooxindol*, $C_{14}H_{12}ON_2$. Aus vorigem oder aus Isatin-3-anil mit Zn-Staub in Eg. u. W. durch Kochen. Farblose Plättchen, F. 192,5° (korr., Zers.) im evakuierten Capillarröhrchen. (Journ. chem. Soc., London 1929. 1191—99. Juni. Oxford, DYSON PERINS Lab.)

Alice G. Renfrew und Treat B. Johnson, *Untersuchungen über Hydantoin* XLVIII. *Die Synthese von Polypeptidhydantoinen aus Hydantoin-1-essigsäure*. (XLVII. vgl. C. 1929. I. 1343.) Vff. untersuchten die Reaktivität von Hydantoin-1-essigsäure (II) gegen Aldehyde. Sie verwendeten den Äthylester (III). Bei der Kondensation mit *Anisaldehyd* in Ggw. von Na-Acetat u. in Eg. entstand V mit nur 34% Ausbeute. Alkylieren von III mit Methyljodid lieferte IV. Wurde dieses mit *Anisaldehyd* kondensiert, so entstanden unter den gewöhnlichen Bedingungen 2 Rk.-Prodd. mit geringer Ausbeute, nämlich die Na-Salze der 2 geometr. Isomeren der *3-Methylanisaldehydantoin-1-essigsäure* vom F. 203—205° u. 168—169°. Die durch Alkylierung mit Methyljodid gewonnenen Ergebnisse sind wichtig, da sie dafür beweiskräftig sind, daß das Methylenradikal in der N-1-Essigsäuregruppe nicht die reaktionsfähige Stellung in III ist. Alkylierung von V gab VI, welches durch HJ Red. erleidet u. VIII ergibt. VIII wird auch unter der Einw. von HJ auf die beiden geometr. Isomeren VI erhalten. Die reaktive Methylengruppe $-CH_2-$ ist in N-1. u. N-3-Hydantoinessigsäure diejenige in cycl. Bindung.

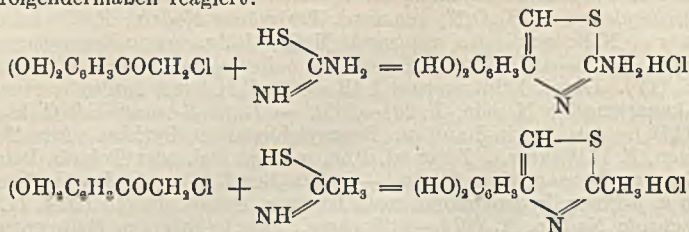


Versuche. *Hydantoin-1-essigsäureäthylester* (III). Darst. aus Iminoacetonitril nach BAILEY u. SNYDER (Journ. Amer. chem. Soc. 37 [1915]. 935). F. 85°. — *5-p-Anisaldehydantoin-1-essigsäure*, $C_{13}H_{12}O_5N_2$ (V). Darst. durch Kondensation von III u. *Anisaldehyd*. F. 215—216°. Krystallisiert mit 1 Mol. A. — *5-p-Oxybenzylhydantoin-1-essigsäure*, $C_{12}H_{12}O_5N_2$ (VII). Bldg. bei der Red. von V mit HJ. F. 201° aus V. — *3-Methyl-5-p-oxybenzylhydantoin-1-essigsäure* (VIII). Durch Methylieren von V mit Methyljodid in methylalkohol. KOH, wobei *3-Methylanisaldehydantoinessigsäuremethyl-ester* u. die entsprechende Methylhydantoinessigsäure entsteht, die beide mit HJ (+ P) red. wurden. F. 167°. — *3-Methylhydantoin-1-essigsäureäthylester*, $C_8H_{12}O_4N_2$. Durch Methylieren von III in Na-Methylat mit Methyljodid. Blättchen aus A., F. 91—92°. — *3-Methyl-5-p-anisaldehydantoin-1-essigsäure* (VI). Durch Kondensation von IV mit *p-Anisaldehyd*. Hochschmelzende Modifikation: F. 203—205°. Labile Modifikation: F. 168 bis 169°. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 1784—89. Juni. New Haven [Connect.], Univ.)

KINDSCHER.

Treat B. Johnson und Elizabeth Gatewood, *Die Synthese von 4-(3,4-Dioxyphenyl)-thiazolen*. Vff. beschäftigen sich mit der Synthese von Aminoderivv. des Thiazols: $\text{CH}-\text{CH}-\text{S}-\text{CH}-\text{N}$, um festzustellen, welchen Einfluß die Einführung

des Thiazolringes auf die Wirksamkeit u. Giftigkeit bekannter, physiolog. akt. organ. Verb. ausübt. Sie studierten zunächst Thiazole, die den Brenzcatechiningring $C_6H_3(OH)_2$ enthalten. Sie gingen vom *Chloracetobrenzcatechin* aus, das mit *Thioharnstoff* u. *Acetthioamid* folgendermaßen reagiert:



Unerwarteterweise sind die erhaltenen Thiazolamine gegen Oxydation beständig.

Versuche. *Chloracetylrenzcatechin*, $ClCH_2COC_6H_3(OH)_2(3,4)$. Darst. aus Brenzcatechin, *Chloressigsäure* u. $POCl_3$ in Bzl. F. 173°, aus h. W. — *Acetaminocetonitril*, $CH_3CONHCH_2CN$. Aus *Aminoacetonitril* u. Essigsäureanhydrid. F. 77°. — *Acetaminocetthioamid*, $CH_3CONHCH_2CSNH_2$. Aus vorst. Verb. in A. u. konz. wss. Ammoniak mit H_2S . F. 123—124° aus A. — *2-Acetaminomethyl-4-(3,4-dioxyphenyl)-thiazolhydrochlorid*. Aus vorst. Verb. u. *Chloracetylrenzcatechin*. Krystallisiert mit 1 Mol. A.; F. 188—190°. — *2-Aminomethyl-4-(3,4-dioxyphenyl)-thiazol*, $(HO)_2C_6H_3$ ·

$C-CHSC(CH_2NH_2)-N$. Beim Behandeln vorst. Verb. mit konz. HCl entsteht das *Hydrochlorid* vom F. 225—230° aus HCl. — *Acetylmethylaminoacetthioamid*, $CH_3CO \cdot N(CH_3)CH_2SCNH_2$. Aus *Methylaminoacetonitril* durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid u. Einleiten von H_2S in die Lsg. des Prod. in k. gesätt. alkoh. NH_3 . Prismat. Krystalle aus h. W., F. 156—157°. — *2-α-Acetylaminoisopropyl-4-(3,4-dioxyphenyl)-*

thiazol, $(HO)_2C_6H_3C-CHSC[C(CH_3)_2NHC(=O)CH_3]-N$. Aus *α-Aminoisobutyronitril* durch Acetylieren u. Sättigen der alkoh. ammoniakal. Lsg. des gebildeten Prod. mit H_2S . Das Thioamid (F. 185—186°) wurde mit *Chloracetylrenzcatechin* kondensiert. *Hydrochlorid*, F. 188—189° aus A. *Dihydrat*, $C_{14}H_{16}O_3N_2S \cdot 2H_2O$. Prismat. Krystalle, F. 198—200°. — *2-α-Aminoisopropyl-4-(3,4-dioxyphenyl)-thiazol*, $C_{12}H_{14}O_2N_2S \cdot HCl \cdot H_2O$. Aus vorst. *Hydrochlorid* u. HCl. F. 210—215° unter Zers. — *2-Acetylmethylaminomethyl-4-(3,4-dioxyphenyl)-thiazolhydrochlorid*,

$(HO)_2C_6H_3C-CHSC[CH_2N(CH_3)COCH_3]-N \cdot HCl$,
F. 186—188°. — *2-Methylaminomethyl-4-(3,4-dioxyphenyl)-thiazol*,

$(HO)_2C_6H_3C-CHSC(CH_2NHCH_3)-N \cdot C_2H_5OH$,
F. 128—130°. *Hydrochlorid*, F. 220—225°. — *2-Mercapto-4-(3,4-dioxyphenyl)-thiazol*,

$(HO)_2C_6H_3C-CHSC(SH)-N \cdot H_2O$, F. 250°. — *2-Phenyl-4-(3,4-dioxyphenyl)-thiazol*,

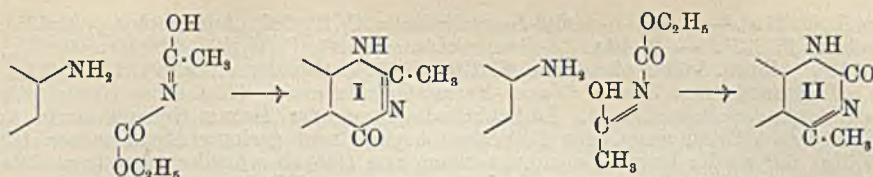
$(HO)_2C_6H_3C-CHSC(C_6H_5)-N$, F. 164—165°. — *2-Amino-4-(3,4-dioxyphenyl)-thiazolhydrochlorid*, $C_9H_9N_2S \cdot Cl \cdot H_2O$, F. 230—235°. — *2-Methylamino-4-(3,4-dioxyphenyl)-thiazolhydrochlorid*, $C_{10}H_{11}O_2N_2S \cdot Cl$, F. 275—280°. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 1815 bis 1819. Juni. New Haven [Connect.], Univ.)

KINDSCHER.

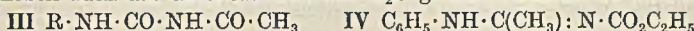
Treat B. Johnson und Henry H. Harkins, *Untersuchungen über Pyrimidine*. CVII. Die *Untersuchung von Hefenucleinsäure auf 5-Methylcytosin*. (CVI. vgl. C. 1929. I. 3107.) Vff. arbeiteten eine Methode zur Darst. proteinfreier Nucleinsäure aus, die sich eng an die von STEUDEL (C. 1924. I. 563) anschließt. Auf die Pyrimidinfraktion der Hefenucleinsäure wurde der Acetoltest für *Thymin* u. *5-Methylcytosin* angewendet; es ergab sich aber, daß er negativ war. Es muß daher geschlossen werden, daß keines dieser Pyrimidine in der Hefenucleinsäure zugegen ist. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 1779—84. Juni. New Haven [Connect.], Univ.)

KINDSCHER.

Tarapada Bhattacharyya, Prafulla Kumar Bose und Jnanendra Nath Rây, *Neue Synthese von Chinazolinen*. I. Acetylurethan kann sich mit aromat. Aminen theoret. zu *Chinazolinen* vom Typus I oder II kondensieren. Die Bldg. von I würde formell der von PETSCHER u. SIMONIS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 46 [1913]. 2014) ausgeführten Synthese von Chromonen aus Phenolen u. Acetessigester unter der Wrkg. von P_2O_5 entsprechen. Letzteres Agens haben auch Vff. benutzt,



u. zwar unter den von DE u. RAY (C. 1928. I. 1774) für ähnliche Synthesen angegebenen Bedingungen. Bei Verwendung mäßiger Mengen P_2O_5 entstehen meist noch keine Chinazoline, sondern unter Austritt von A. die Harnstoffderiviv. III. Im Falle des Anilins konnte daneben auch das unter Austritt von H_2O gebildete Amidin IV isoliert werden,



welches aber wenig beständig ist. Bei Verwendung von überschüssigem P_2O_5 wurden aus m-Toluidin u. m-Anisidin Chinazoline erhalten. Um zu entscheiden, ob Typus I oder II vorliegt, wurde Acet-m-toluidid mit Urethan kondensiert. Das so erhaltene Chinazolin, welches nur dem Typus I angehören kann, war ident. mit dem obigen, woraus Vff. schließen, daß nach dem neuen Verf. allgemein der Typus I entsteht. — Weitere Chinazoline I wurden aus Acylaminen u. Urethan synthetisiert. Dieselben sind leicht alkylierbar, u. zwar jedenfalls am 3-ständigen N der tautomeren Chinazolnform.

Versuche. *Acetyl-m-tolylharnstoff*, $C_{10}H_{12}O_2N_2$ (nach III). 6 g m-Toluidin, 8 g Acetylurethan u. 10—12 g P_2O_5 in 25 ccm Xylol 3 Stdn. bei 125—135° rühren, dann dekantieren. Aus A., F. 123°. — *2,7-Dimethyl-4-oxychinazolin*, $C_{10}H_{10}ON_2$ (nach I). Ebenso mit 35 g P_2O_5 . Die Xylollsg. liefert fast nichts. Klebrige M. mit Eiswasser zers., filtrieren, NaOH bis zur schwach sauren Rk. zugeben. Aus A., F. 244°. — Analog aus m-Anisidin: *Acetyl-[m-methoxyphenyl]-harnstoff*, $C_{10}H_{12}O_3N_2$, Nadeln aus A., F. 200°. — *2-Methyl-7-methoxy-4-oxychinazolin*, $C_{10}H_{10}O_2N_2$, aus verd. A., F. 257°. — Aus Anilin: *Acetylphenylharnstoff*, $C_9H_{10}O_2N_2$, aus A., F. 183°. — *Verb. C₁₁H₁₄O₂N₂* (IV). Durch Alkalisieren der phosphorsäuren Lsg. Krystalle aus A. — In anderen Fällen konnten nur die Verb. III isoliert werden: *Acetyl-o-tolylharnstoff*, $C_{10}H_{12}O_2N_2$, Nadeln aus A., F. 166°. *Acetyl-asymm. m-xyllylharnstoff*, $C_{11}H_{14}O_2N_2$, F. 194°. *Acetyl-[o-äthoxyphenyl]-harnstoff*, $C_{11}H_{14}O_3N_2$, F. 203°. *Acetyl-[o-methoxyphenyl]-harnstoff*, $C_{10}H_{12}O_3N_2$, F. 197°. — *2-Methyl-4-oxychinazolin*, $C_9H_8ON_2$ (nach I). 9 g Acetanilid, 8 g Urethan u. 35 g P_2O_5 in 30 ccm Xylol 6 Stdn. in Bad von 145—150° erhitzen, W. zugeben, wss. Lsg. mit NaOH bis zur schwach sauren Rk. versetzen. Aus A., F. 231°. — *2,3-Dimethylchinazolin-(4)*, $C_{10}H_{10}ON_2$. Aus vorigem mit CH_3J in sd. methylalkoh. NaOH. Nadeln, F. 112—113°. — Acet-m-toluidid liefert analog obiges 2,7-Dimethyl-4-oxychinazolin. — *2,6-Dimethyl-4-oxychinazolin*, $C_{10}H_{10}ON_2$. Aus Acet-p-toluidid. Aus verd. A., F. 240°. *Pikrat*, gelbliche Krystalle aus verd. A., F. 196 bis 198°. — *2,8-Dimethyl-4-oxychinazolin*, $C_{10}H_{10}ON_2$. Aus Acet-o-toluidid. Aus verd. A., F. 240°. *Pikrat*, F. 164°. — *2,3,8-Trimethylchinazolin-(4)*, $C_{11}H_{12}ON_2$. Durch Methylierung des vorigen wie oben. Platten aus verd. A., F. 107°. — *2,6,8-Trimethyl-4-oxychinazolin*, $C_{11}H_{12}ON_2$. Aus Acet-asymm. m-xylidid. Aus absol. A., F. 266°. *Pikrat*, F. 197°. — *2,3,6,8-Tetramethylchinazolin-(4)*, $C_{12}H_{14}ON_2$, aus A., F. 146°. — *2,6,8-Trimethyl-3-äthylchinazolin-(4)*, $C_{13}H_{16}ON_2$. Mit C_2H_5J . F. 190°. — *2-Methyl-6-methoxy-4-oxychinazolin*, $C_{10}H_{10}O_2N_2$. Aus Acet-p-anisidid. Platten aus absol. A., F. 257°. — *2,3-Dimethyl-6-methoxychinazolin-(4)*, $C_{11}H_{12}O_2N_2$, F. 131°. — *2-Methyl-8-methoxy-4-oxychinazolin*, $C_{10}H_{10}O_2N_2$. Aus Acet-o-anisidid. Aus A., F. 243°. — *2-Methyl-6-äthoxy-4-oxychinazolin*, $C_{11}H_{12}O_2N_2$. Aus Acet-p-phenetidid. Aus A., F. 220°. — *2,3-Dimethyl-6-äthoxychinazolin-(4)*, $C_{12}H_{14}O_2N_2$, Prismen, F. 148°. — *2-Methyl-8-äthoxy-4-oxychinazolin*, $C_{11}H_{12}O_2N_2$. Aus Acet-o-phenetidid. Nadeln aus A., F. 225°. — *2-Methyl-4-oxo-7,8-benzochinazolin*, $C_{13}H_{10}ON_2$. Aus Acet- α -naphthylamid bei 150—160°. Faserige Nadeln aus A., F. 322°. — *2-Methyl-4-oxo-5,6-benzochinazolin*, $C_{13}H_{10}ON_2$. Aus Acet- β -naphthylamid. Wollige Nadeln aus Pyridin, F. 295°, schwach bas. — *2,3-Dimethyl-5,6-benzochinazolin-(4)*, $C_{14}H_{12}ON_2$, Nadeln aus verd. A., F. 156°. — *2-Phenyl-4-oxychinazolin*, $C_{14}H_{10}ON_2$. Aus Benzanilid bei 175—190°. Hellgrünliche Nadeln aus A., F. 223°. — *2-Phenyl-3-methylchinazolin-(4)*, $C_{15}H_{12}ON_2$, F. 133°. — *2-Äthyl-4-oxychinazolin*, $C_{10}H_{10}ON_2$. Aus Propionanilid. Nadeln, F. 222°. — *2,3-Dimethyl-4-oxychinazolin-(4)*, $C_{11}H_{12}ON_2$, Nadeln, F. 121°. — *8-methyl-4-oxychinazolin*, $C_{11}H_{12}ON_2$. Aus Propion-o-toluidid. Hellbräunlich

aus A., F. 215°. — 2-Äthyl-6-methyl-4-oxychinazolin, $C_{11}H_{12}ON_2$. Aus Propion-p-toluidid. Nadeln, F. 227°. — 2-Äthyl-3,6-dimethylchinazolon-(4), $C_{12}H_{14}ON_2$, Platten aus A., F. 111°. (Journ. Indian chem. Soc. 6. 279—87. 30/4. Calcutta u. Lahore, Univ.) Lb.

V. Eyraud, *Das System Wasser-Hexamethylentetramin*. (Ein neues System mit zurücklaufender Schmelzlinie). Löslichkeitsdiagramm für Hexamethylentetramin in W. u. dessen Erläuterung. Die Löslichkeit beginnt nach geringer Abnahme von 13° ab über 80° wieder langsam zuzunehmen um von 100° ab schneller zu steigen. Der Körper löst sich in W. zuerst unter Wärmeentw. zu $(CH_2)_6N_4 \cdot 6 H_2O$, dieses weiter unter Wärmeaufnahme. Da die Hydratbildg. als exotherme Erscheinung bei Erhöhung der Temp. abnimmt, muß eine Temp. erreicht werden, bei der Wärmeabgabe durch die Rk. u. Wärmeaufnahme durch die Lsg. gleich sind, die Lsg. des Urotropins in W. also isotherm verläuft. (Naturwetenschappelijk Tijdschr. 11. 99—107. Gent, Univ.) GROSZFELD.

Thomas Martin Lowry und William Vivian Lloyd, *Die Eigenschaften des Nicotins und seiner Derivate*. I. Molekulare Extinktionskoeffizienten. (Vgl. LOWRY u. SINGH, C. 1926. I. 1114, u. GIFFORD u. LOWRY, C. 1927. II. 787.) Theoret. über die Stereochemie des Nicotins u. seiner Derivv. s. Original. — Nicotin u. die untersuchten Derivv. zeigen ein starkes Absorptionsband bei 2650 Å (vgl. DOBBIE u. FOX, Journ. chem. Soc., London 103 [1913]. 1193). Das Band ist bei der wss. Lsg. der Base 10-mal schwächer, bei den wss. Lsgg. der $ZnCl_2$ -Verb. u. der Jodmethylate ca. doppelt so stark wie bei der Cyclohexanlsg. der Base; es wird daher angenommen, daß die wss. Lsg. eine nicht ionisierte Hydratform oder Pseudobase enthält. — Nicotin. Reinigung durch Dest. unter 2 mm Druck im N-Strom, Umsetzung mit HCl u. $ZnCl_2$ in A., Umkrystallisieren des Salzes $C_{10}H_{14}N_2 + 2 HCl + ZnCl_2 + H_2O$ aus 60°/ig. A. u. Zerlegung mit KOH. Absorption in W. bei 264°, in Cyclohexan bei 2650 Å; $\log \epsilon = 2,49$ (in W.) bzw. 3,43 (in Cyclohexan). Zinkdoppelsalz, absorbiert in W. bei 2660 Å, $\log \epsilon = 3,79$. Dihydrojodid. Schwach gelbe Krystalle aus A. Monojodmethylat, aus Nicotin u. CH_3J in Methanol, gelber Sirup. Isojodmethylat. Aus dem unkrystallisierbaren Monohydrojodid u. CH_3J . Krystalle aus Methanol. F. 164°. Absorption in W. bei 2660 Å, $\log \epsilon = 3,74$. Das zugehörige gelbe HJ-Salz, F. 209° (aus A.), absorbiert in W. bei 2640 Å, $\log \epsilon = 3,75$. Dijodmethylat. Aus Nicotin u. überschüssigem CH_3J in Methanol. Schwach gelb, F. 216°. Absorbiert in W. bei 2670 Å, $\log \epsilon = 3,83$. (Journ. chem. Soc., London 1929. 1376—82. Juni. Cambridge, Univ.) OSTERTAG.

Frederick Daniel Chattaway und George David Parkes, *Nicotintetrachlorjodid*. In analoger Weise wie einfachere N-Verbb. u. Diazoniumsalze (vgl. C. 1925. I. 78) lieferten die Derivv. verschiedener Alkaloide Tetrachlorjodide, von denen das des Nicotins wegen seiner guten Krystallisierbarkeit charakterist. ist. Aus einer salzsauren Lsg. dieser Base entstand mit einer salzsauren Lsg. von Jodtrichlorid das Nicotintetrachlorjodid der Zus. $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2HJCl_4$ als sehr beständiger Körper, der sich unbegrenzt hielt u. von wss. Alkalien, langsamer von W. allein unter Bldg. eines Gemisches von freiem Nicotin, Nicotinsäure, Jodat u. Jodid zers. wurde. Das Salz war ein geeignetes Mittel zur Reindarst. des Nicotins, da es aus dem rohen Material nach Umkrystallisieren aus Eg. in reinem Zustande erhalten wurde u. nach Zers. mit Natriumsulfit, folgendem Alkalischemachen mit K_2CO_3 u. Extraktion mit Ä. reines Nicotin lieferte. Analoge Tetrachlorjodide ließen sich aus Nicotinsäure (I), N-Methylnicotinsäuremethylester (II) u. Trigonellin (Nicotinsäuremethylbetain) (III) herstellen.

I $HOOC \cdot C_5H_4N \cdot HJCl_4$ II $CH_3OOC \cdot C_5H_4N(CH_3) \cdot JCl_4$ III $HOOC \cdot C_5H_4N(CH_3) \cdot JCl_4$
 Versuche. Nicotintetrachlorjodid, $C_{10}H_{16}N_2Cl_8O_2$. Aus einer Lsg. von reinem Nicotin in konz. HCl u. Jodtrichlorid. Aus h. Eg. orangefarbene Prismen, F. 150° (Zers.). — Nicotinsäureretetrachlorjodid, $C_6H_5O_2N \cdot HJCl_4$ (I). Aus Nicotinsäure u. J in konz. HCl u. Einleiten von Cl bis zur Sättigung. Aus konz. HCl-Eg. gelbe Nadeln, F. 137°, unl. in W. u. konz. HCl. — N-Methylnicotinsäuremethylestertetrachlorjodid, $C_8H_{10}O_2NCl_4J$ (II). Aus Eg. gelbe Nadeln, F. 110°. — Trigonellintetrachlorjodid, $C_7H_8O_2NCl_4J$ (III). Aus Eg.-konz. HCl gelbe Prismen, F. 122°. — Beim Zufügen von Natriumsulfit zu einer wss. Suspension von Nicotintetrachlorjodid bei 0°, Zusatz von NaOH u. folgender wiederholter Extraktion mit Ä. Isolierung von reinem Nicotin, Kp. 249—250°. — Aus Handelsnicotin konnte das Tetrachlorjodid nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eg. in reinem Zustande erhalten werden. — Zur Isolierung von reinem Nicotin aus Tabak wurde letzterer nach Zusatz von NaOH im Wasserdampf dest., das wss. Destillat von Nicotin mit HCl gesätt. u. eine Lsg. von Jodtrichlorid in HCl zugefügt. Der abgeschiedene Nd. des Tetrachlorjodids wurde aus Eg. umkrystallisiert u. mit Natrium-

sprachen für das Vorhandensein von Oxyppyrrolkernen. (Naturwiss. 17. 541. 5/7. Heidelberg, Univ.)

POETSCH.

A. Hamsik, Zur Darstellung der kristallisierten K-Salze des Oxyhämins. (Vgl. C. 1924. I. 2269.) Die α -Modifikationen des Oxyhämins u. des Chlorhämins geben durch Einw. von alkoh. Lauge kristallisierte K-Salze. Zur mikroskop. Prüfung ist eine ca. 5%/ig. KOH-Lsg. in CH_3OH vorteilhafter als die früher empfohlene 1%/ig. Lsg. Mit der stärkeren methylalkoh. KOH wurden schön kristallisierende α -Präparate erhalten, die dem Trikaliumsalz entsprechen. Die Präparate wurden mit CH_3OH -Ä. KOH-frei ausgewaschen. Das dritte akt. H-Atom u. evtl. die weiteren schwächeren akt. H-Atome sind vielleicht nur in den α -Modifikationen des Cl-Hämins u. des Oxyhämins enthalten, da die erwähnten kristallisierten Kalisalze in guter Ausbeute nur aus den α -Modifikationen dargestellt werden konnten, während die β -Modifikationen nur wenig kristallisierte Kalisalze u. die ψ -Modifikation nur undeutliche Formen geben. Wenn die α -Modifikationen durch Säuren oder Basen in die β - oder ψ -Modifikationen überführt werden, gehen die schwächeren akt. H-Atome verloren. Auch die längere Zeit aufbewahrten „Blutpulver“ liefern zum Teil unveränderte Modifikationen, während sie frisch nur die α -Modifikation enthielten. Vf. vermutet, daß manche β -Modifikationen des Cl-Hämins u. des Oxyhämins Gemische der α - u. ψ -Modifikationen sind.

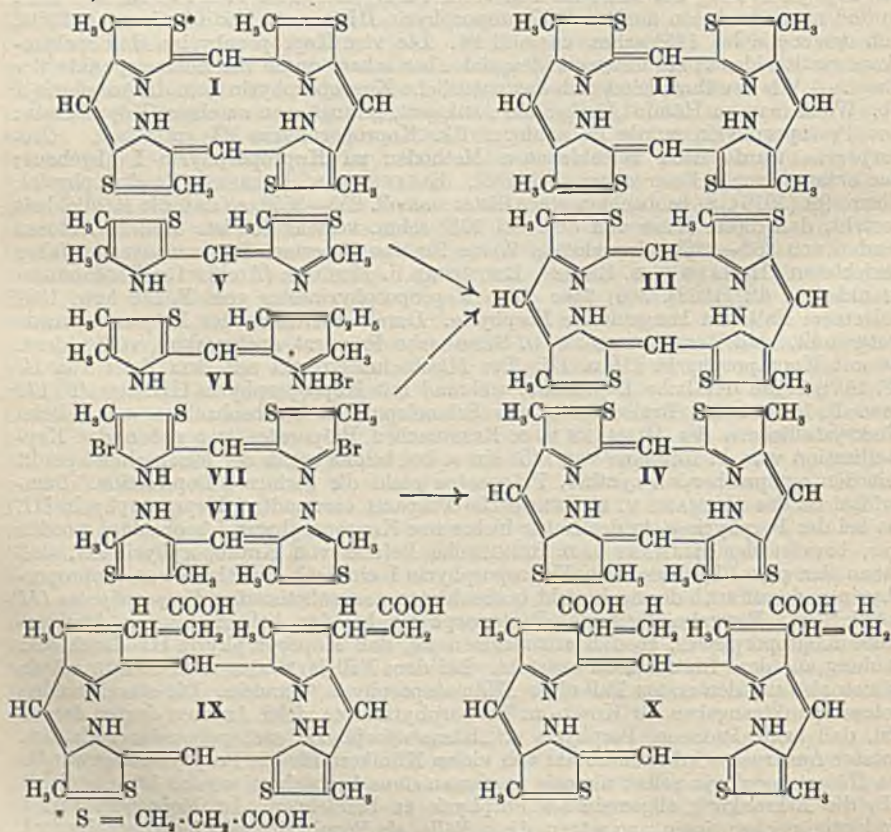
Versuche. Zur Darst. der K-Salze des Oxyhämins, $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{N}_4\text{K}_3\text{Fe}$, wurde ein aus Ochsenblut dargestelltes α -Oxyhämin verwandt. Erhalten wurden ziemlich große rhomboedr. Tafelchen, ll. in W. u. CH_3OH , l. in Ä. u. Eg., unl. in Ä. u. Aceton. Beim mehrstd. Aufbewahren von Kaliumoxyhämin in Eg. wurden die Krystalle abfiltriert, α -Modifikation. Die Eg.-Mutterlauge ergab nach dem Verdünnen mit W. u. Abstumpfen mit Lauge einen Nd., der aus einer ψ -Modifikation bestand. Die Analysenwerte stimmen für Oxyhämin, $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{N}_4\text{Fe}$. Das Präparat war l. in Chlf.-Pyridin (3:1) u. aus dieser Lsg. fielen beim Erwärmen Krystalle aus; dieses Verh. spricht gegen α -Oxyhämin, das in Pyridin wl. ist. Beim Aufbewahren von Kaliumoxyhämin in 95%/ig. Ameisensäure oder in einer Mischung von Ameisensäure u. NH_3 wurden Krystalle erhalten, die aus nicht reiner α -Modifikation bestanden. Nach der Analyse entsprach ein Präparat dem Oxyhäminanhydrid, $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{N}_4\text{Fe}$, ein anderes dem Oxyhämin. Beide Körper waren trotz schöner Krystallform verändert, denn sie gaben bei der Häminprobe nicht typ. TEICHMANNSCHE Krystalle u. waren in Chlf.-Pyridin viel besser l. als das α -Oxyhämin. Beim raschen Arbeiten lösten sich frisch dargestellte Oxyhäminkaliumpräparate auch in Ameisensäure; die filtrierte Lsg. kristallisierte nach Zusatz von NH_3 fast vollständig aus. Ältere Präparate waren gegen Ameisensäure empfindlicher. Bei diesen gelang die vollständige Krystallisation nur in der Weise, daß das Kalisalz in die bereits fertige Lsg. der Ameisensäure u. NH_3 eingeführt wurde. Zum Auskrystallisieren konnte auch W., Pyridin oder Hydrazinhydrat verwendet werden. Im letztgenannten Falle war die Mutterlauge schwach violettrot von der geringen Menge des gebildeten Porphyrins; beim Erwärmen erfolgte Lsg. unter Protoporphyrinbildg., aber nur dann, wenn die Lsg. entsprechend verdünnt war, sonst entstand hauptsächlich Pseudoporphyrin, weil die α -Modifikation noch vor der Enteisenerung durch die Ameisensäure alteriert wurde. Die Oxyhäminkaliumpräparate gaben beim Kochen mit Eg. u. NaCl TEICHMANNSCHE Krystalle. Zm Schluß berichtet Vf. über Vers. zur Darst. kristallisierter K-Salze des Oxyhämins. Als Ausgangsmaterial dienten einige ältere β - u. ψ -Oxyhämin- u. Chlorhäminpräparate (C. 1928. II. 2472) u. einige neue Präparate, die aus 1—2 Jahre alten „Blutpulvern“ durch Extraktion mit oxalsäurehaltigem Ä. gewonnen wurden. Die Extrakte wurden auf Oxyhämin oder dessen Anhydrid verarbeitet. Erhalten wurde jetzt nach der Hämin- u. Salzprobe eine veränderte Modifikation. Da dieselben „Blutpulver“ seinerzeit nur die α -Modifikation lieferten, mußte die Alterierung während der Aufbewahrung geschehen sein. Bei Verarbeitung der aus den alten „Blutpulvern“ dargestellten Präparate auf Kalisalze blieb der Farbstoff fast ganz in der Mutterlauge. Nach dem Ansäuern mit Eg., Verdünnen mit W. u. Kochen entstanden stäbchenförmige Krystalle, die in Eg. u. Chlf.-Pyridin unl. waren, so daß hier eine Veränderung stattgefunden haben muß. (Ztschr. physiol. Chem. 182. 117—24. 15/5. Brünn, Univ.)

HILLGER.

H. Fischer, K. Platz und K. Morgenroth, Synthese von Koproporphyrin III und IV, ein Beitrag zur Kenntnis der Porphyrine. XXIII. Mitt. über Porphyrinsynthesen. (XXII. vgl. C. 1929. I. 1699.) Die vier theoret. möglichen Koproporphyrine (Tetramethyltetrapropionsäureporphine) (I—IV) sind nunmehr synthet. dargestellt worden. Die Synthese von I, dem natürlichen Koproporphyrin, ist auf zwei voneinander un-

abhängigen Wegen durchgeführt worden (FISCHER u. Mitarbeiter; C. 1927. II. 2606. 1929. I. 85). II wurde nach fünf verschiedenen Methoden gewonnen (FISCHER u. Mitarbeiter, C. 1927. II. 2606. 1928. II. 254. 1929. II. 85). Den vier Koproporphyrinen entsprechen vier *Ätioporphyrine*, deren Formeln sich aus den Koproporphyrinformeln durch Ersatz von $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ mittels C_2H_5 leicht konstruieren lassen. Alle vier *Ätioporphyrine* wurden synthetisiert u. dabei zeigte sich, daß *Hämin*, das aus Blutfarbstoff entsteht, Formel III entspricht. Das bei der Porphyrie u. aus Hefe gebildete Koproporphyrin leitet sich nicht vom Blutfarbstoff ab, sondern verdankt einer primären Synthese seine Entstehung. — *Koproporphyrin IV* wurde auf folgendem Wege synthetisiert: Das kerngebromte *Methen aus carbäthoxylierter Kryptopyrrolcarbonsäure (VII)* wurde mit dem *Methen aus Kryptopyrrolcarbonsäure (VIII)* der Bernsteinsäureschmelze unterworfen. Zweckmäßig erwies es sich, die 5,5'-methylierten Methene zu bromieren. Sowohl der *Methyl-* u. *Äthylester* als auch die komplexen *Cu-Salze* u. das *Fe-Salz* kristallisieren gut, ebenso das *freie Porphyrin* u. das *Hydrochlorid*. Beim Umkrystallisieren von IV aus Acetanhydrid entsteht das *Acetat*. Der F. des Tetramethylsters liegt bei 168°. — Für die Synthese von *Koproporphyrin III* war einerseits das [5-Brom-3-propionsäure-4-methylpyrrol]-[5'-brom-3'-propionsäure-4'-methylpyrrolenyl]-methen (VII) notwendig, andererseits mußte *Hämopyrrolcarbonsäurealdehyd* kombiniert werden mit *Kryptopyrrolcarbonsäure* um V darzustellen. Die Synthese von *Hämopyrrolcarbonsäure* ist bereits beschrieben (FISCHER u. LAMATSCH, C. 1928. II. 254). Der *Hämopyrrolcarbonsäurealdehyd* wurde mit *Kryptopyrrol* zum Methenbromhydrat VI vereinigt. Für die Gewinnung des Methens mit *Kryptopyrrolcarbonsäure* wurde die Aldehydcarbonsäure mit Hilfe von Diazomethan verestert. Die Vereinigung von V u. VII zum *Koproporphyrin III* gelang glatt mittels Bernsteinsäureschmelze. Der F. des *Methylesters* lag bei 144°; nach öfterem Umkrystallisieren steigt er bis auf 172°, so daß man annehmen muß, daß *Koproporphyrin III* in zwei Modifikationen auftritt, von denen die bei 145° schm. unstabil ist. Die vier *Koproporphyrine* sind spektroskop. restlos ident.; sie unterscheiden sich aber scharf durch die Schmelzpunkte der Ester. — Wie erwähnt, leitet sich das natürliche *Koproporphyrin* von *Ätioporphyrin I* ab. Wenn man an *Hämin Ameisensäure* anlagert, gelangt man zu einem *Koprohämin*; aus *Protoporphyrin* würde in analoger Rk. *Koproporphyrin III* entstehen. *Uroporphyrin* wurde nach verschiedenen Methoden zu *Koproporphyrin I* abgebaut; der entsprechende Ester schm. bei 293°. ELLINGER u. RIESSER (Ztschr. physiol. Chem. 98 [1916]. 8) beobachten einen Ester vom F. 255—257°, so daß die Möglichkeit besteht, daß dieser Ester von dem bei 293° schm. verschieden ist. Andere Autoren fanden von 263—286° schwankende Werte für den Uroester. Im vergangenen Jahre berichteten HIJMANS v. D. BERGH, REGNIERS u. MULLER (Archiv für Verdauungskrankheiten 42 [1928]. 306) über einen *Koproporphyrinester* vom F. 158 bzw. 162° bei einem Fall von kongenitaler Porphyrie. Durch Austausch der Präparate wurde festgestellt, daß das HIJMANS v. D. BERGHsche Präparat spektroskop. völlig ident. ist mit *Koproporphyrin III* u. IV. Der Mischschmelzpunkt mit dem Ester von IV (F. 168°) ergab deutliche Depression, während mit *Koproporphyrin III-Ester* (F. 172 bzw. F. 145°) keine Erniedrigung des Schmelzpunktes zu beobachten war. Beim Umkrystallisieren des HIJMANS v. D. BERGHschen Präparates trat neben der Krystallisation vom F. 169° eine von 145° ein u. bei beiden ergab der Mischschmelzpunkt mit den entsprechenden synthet. Präparaten nicht die geringste Depression. Demzufolge ist das HIJMANS v. D. BERGHsche Präparat einwandfrei *Koproporphyrin III*. Da bei der Porphyrie u. in der Natur bisher nur *Koproporphyrin I* beobachtet worden war, beweist der HIJMANS v. D. BERGHsche Befund von *Koproporphyrin III*, daß neben der prim. Synthese von *Koproporphyrin I* eine sek. Synthese von *Koproporphyrin* u. damit auch des noch nicht beobachteten u. synthetisierten *Uroporphyrins III* möglich ist. Formelmäßig ergibt *Protoporphyrin* bei der Anlagerung von Ameisensäure *Koproporphyrin*, so daß anzunehmen ist, daß *Koproporphyrin III* durch sek. Bildung aus dem Blutfarbstoff entsteht. Bei dem Fall HIJMANS v. D. BERGH würde es sich also um den ersten Fall einer „*Hämatoporphyrie*“ handeln. Die abweichenden Schmelzpunktangaben für *Koproporphyrin* u. *Uroporphyrinester* vieler Autoren deuten darauf hin, daß beide Prozesse, *Porphyrie* u. „*Hämatoporphyrie*“ nebeneinander verlaufen. Letzter Ausdruck wird noch immer von vielen Klinikern für die *Porphyrie* angewandt. Da *Hämatoporphyrin* selbst niemals im Organismus beobachtet worden ist, empfiehlt Vf., die Erkrankung allgemein als *Porphyrie* zu bezeichnen. Ist *Koproporphyrin I* eindeutig nachgewiesen, so wären diese Fälle als *Porphyrie* mit *Koproporphyrin I*

zu benennen, während der Fall HIJMANS v. D. BERGH dann Porphyrin mit Koproporphyrin III wäre. Ein strikter Beweis der sek. Synthese von Koproporphyrin III aus normalem Blutfarbstoff ist jedoch durch die bisherigen Befunde noch nicht erbracht. Man könnte annehmen, daß durch diese Synthese genau wie die von Koproporphyrin I primär als Synthese *sui generis* verläuft, aber bei den nahen Beziehungen zwischen Koproporphyrin III u. Protoporphyrin ist doch die sek. Synthese durch Anlagerung von 2 Moll. Ameisensäure sehr wahrscheinlich. Diese Anlagerung der Ameisensäure kann in zweierlei Sinne erfolgen, so daß die COOH-Gruppe endständig zu stehen kommt entsprechend IX oder in Nachbarstellung zum Porphyringerüst entsprechend X. Es können sich auch beide Prozesse nebeneinander abspielen. Bei X entsteht ein asymm. C-Atom, bei IX nicht, so daß hier dieselben Isomeren in Frage kommen wie beim Hämatoporphyrin (WILLSTÄTTER, Ztschr. physiol. Chem. 87 [1913]. 448; KÜSTER, Ztschr. physiol. Chem. 109 [1920]. 127). Bei der Hämatoporphyrinbildung ist durch die Synthese definitiv bewiesen, daß die Oxygruppe in Nachbarstellung zum Porphyringerüst eingetreten ist. Wenn die COOH-Gruppen in α -Stellung stehen, wird vermutlich eine spektroskop. Verschiebung nach Rot erfolgen. Die COOH-Gruppen in α -Stellung sind sicher sehr labil, daher mußte bei der Brenzrk. dann Mesoporphyrin resultieren, beim Mischtyp von A u. B Tetramethyltripropionsäuremonoäthylporphin. Die Koproporphyrine (A-Typ) geben bei der totalen Red. mit Eg.-HJ keine Spur von Basenfraktion, der B-Typ u. der gemischte A-B-Typ müßte infolge von Decarboxylierung unbedingt Hämo-, Kryptopyrrol usw. liefern, die durch die empfindliche EHRLICHsche Rk. in sehr geringen Mengen erkannt werden können. Vf. sind damit beschäftigt, den Typus B u. den Mischtyp A-B zu synthetisieren; ferner wird versucht, das Mesoporphyrin mit 2 endständigen OH-Gruppen in den C_2H_5 -Resten aufzubauen, um festzustellen, ob die vom Vf. vor mehreren Jahren beobachteten 4–5 Isomeren des Tetra-



methylhämato-porphyrins (C. 1925. I. 2018) nicht durch Eintreten der Methoxygruppe bald in α -, bald in β -Stellung bedingt sind.

Versuche. [3,5-Dimethyl-4-propionsäurepyrryl]-[3',5'-dimethyl-4'-propionsäurepyrrolenyl]-methenbromhydrat u. [5-Brommethyl-4-propionsäure-3-methylpyrryl]-[5'-brommethyl-4'-propionsäure-3'-methylpyrryl]-methenbromhydrat (vgl. C. 1929. II. 85). *Koproporphyrin IV* (IV): Die Darst. von [5-Brom-4-methyl-3-propionsäurepyrryl]-[5'-brom-4'-methyl-3'-propionsäurepyrrolenyl]-methenbromhydrat, $C_{17}H_{19}O_4N_2Br_3$, aus Bis-[4-methyl-3-propionsäure-5-carbonsäurepyrryl]-methan (FISCHER u. ANDERSAG, C. 1927. II. 2606) wird zweckmäßig mit Brom in Eg. (oder noch besser in HCOOH) vorgenommen; rote Prismen, aus Eg., F. über 250°. Die Synthese von IV aus Bis-[2-methyl-3-propionsäure-4-methylpyrryl]-methenbromhydrat (VIII) u. Bis-[2-brom-3-methyl-4-propionsäurepyrryl]-methenbromhydrat (VII) lieferte sowohl nach der Bernsteinsäuremethode als auch mit HBr-Eg. im Rohr nur sehr geringe Mengen Material. Die Ausbeute stieg erst bei der Kondensation von VII mit Bis-[2-brommethyl-3-propionsäure-4-methylpyrryl]-methenbromhydrat bei Anwendung von wasserfreier Bernsteinsäure. Tetramethylester des *Koproporphyrins IV*, $C_{40}H_{46}O_8N_8$, Krystalle aus Chlf. + Methylalkohol (1:1), F. 168—169° (Sinterung bei 161°). Ist spektroskop. völlig ident. mit *Koproporphyrin I*, II, III u. IV. Tetraäthylester, $C_{44}H_{54}O_8N_8$, rotblau gefärbte Nadeln aus Chlf. + A., F. 152° (korr.). Komplexes Cu-Salz des Tetramethylesters, $C_{40}H_{44}O_8N_4Cu$, rote Nadelchen aus Eg., F. 216—217°, wl. in Eg. Cu-Salz des Tetraäthylesters, $C_{44}H_{52}O_8N_4Cu$, rote Nadeln aus wenig Eg., F. 180—181°. Häm in des Tetramethylesters, $C_{40}H_{44}O_8N_4ClFe$, schwarzblaue Nadelchen aus Eg. u. wenig h. W. — Hämopyrrolcarbonsäurealdehyd, $C_{10}H_{13}O_3N$, aus Hämopyrrolcarbonsäure u. HCN in Chlf. u. Sättigen mit trockenem HCl-Gas unter Kühlung, Krystalle aus Chlf.-PAe., F. 155° (korr.). Semicarbazon, $C_{11}H_{16}O_3N_4$, Prismen aus A., F. 190° (korr. u. Zers., ab 160° Verfärbung). Oxim, $C_{10}H_{14}O_3N_2$, Krystalle aus H_2O , F. 152° (korr.). Methylester, $C_{11}H_{16}O_3N$, Krystalle aus Lg., F. 89°. — [4,5-Dimethyl-3-propionsäurepyrryl]-[3',5'-dimethyl-4'-äthylpyrrolenyl]-methenbromhydrat, $C_{18}H_{26}O_4N_2Br$, aus dem Aldehyd Kryptopyrrol in A. mit 48%_{ig}. HBr, Krystalle (Animpfen mit dem Methen aus Kryptopyrrolcarbonsäurealdehyd + Kryptopyrrol), färbt sich von 190° an rasch dunkel u. zers. sich bei 217° (korr.). — [4,5-Dimethyl-3-propionsäureesterpyrryl]-[3',5'-dimethyl-4'-propionsäurepyrrolenyl]-methenbromhydrat, $C_{20}H_{26}O_4N_2Br$, aus dem Aldehydester vom F. 89° u. Kryptosäure in A. mit 48%_{ig}. HBr, Krystalle aus A., F. 138° (korr.). — *Koproporphyrin III* (III). Tetramethylester des *Koproporphyrins III*, $C_{40}H_{46}O_8N_8$, aus [2-Brom-3-methyl-4-propionsäurepyrryl]-[2'-brom-3'-methyl-4'-propionsäurepyrrolenyl]-methenbromhydrat u. [2,3-Dimethyl-4-propionsäuremethylesterpyrryl]-[2',4'-dimethyl-3'-äthylpyrrolenyl]-methenbromhydrat in der Bernsteinsäureschmelze bei 165—170° u. nachfolgendem Verestern mit $CH_2OH-HCl$ (nicht über 40°), F. 146—148°. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren des Esters ergaben sich folgende Schmelzpunkte, einerseits F. 172°, andererseits Schmelzpunkte zwischen 144 u. 148° (vgl. Tabelle Original). Hydrochlorid von *Koproporphyrin III*, dicke rote Prismen (Steinmetz). Der Vergleich der Porphyrinpräparate von HIJMAN v. D. BERGH, REGNIERS u. MULLER (l. c.) mit den synthet. Porphyrinen ergab völlige Identität mit *Koproporphyrin III*. (Ztschr. physiol. Chem. 182. 265—88. 10/6.)

HILLGER.

Heinrich Rheinboldt, Über das Molekülbindungsvermögen von Gallensäuren und Sterinen. II. Hyodesoxycholsäure. III. Cholsäure. Bearbeitet von Albert Lauber. (I. vgl. C. 1929. I. 2060.) Hyodesoxycholsäure unterscheidet sich im Mol.-Bindungsvermögen wesentlich von der isomeren Desoxycholsäure (WINDAUS u. BOHNE, C. 1924. I. 1042). Die untersuchten Zustandsdiagramme bestätigen diesen Befund; sämtliche Diagramme zeigen einen eutekt. Punkt bei ca. 1 Gew.-% Hyodesoxycholsäure, der F. des Eutektikums ist bei Palmitinsäure 59°, bei Stearinsäure 65,5°, bei Stearolsäure 45,5°, bei Brassidinsäure 54°, bei Behenolsäure 54°, bei Cetylalkohol 45,5°. — Hyodesoxycholsäure, F. 196,5° (aus Essigester). — Cholsäure (F. 195°) liefert mit höheren Fettsäuren ebenfalls keine isolierbaren Verb. Wie bei Hyodesoxycholsäure zeigen sämtliche Schmelzdiagramme eutekt. Punkte bei ca. 1 Gew.-% Cholsäure; der F. des Eutektikums ist bei Palmitinsäure 55,5°, bei Stearinsäure 61°, bei Stearolsäure 44,5°, bei Brassidinsäure 57,5°, bei Behenolsäure 55°, bei Cetylalkohol 45°. (Ztschr. physiol. Chem. 182. 251—54. 255—58. 24/5. Bonn, Univ.)

OSTERTAG.

E. Biochemie.

E₁. Enzymchemie.

Hans v. Euler und Harald Nilsson, *Enzymchemische Vererbungsstudien*. I. Es erscheint vom biochem. Standpunkt aussichtsreich, für die experimentelle Vererbungsforschung die Konzz. chem. einfacher, am Aufbau des Organismus beteiligter Stoffe bei der Bastardisierung festzustellen. Die schnelle u. vielseitige Entw. der befruchteten Zelle legt die Annahme nahe, daß die Ausgangspunkte der Entw., die Chromosomen, Enzyme enthalten, die Stoffbildg. u. Stoffwechsel vermitteln. Allerdings ist zwischen den Wrkgg., die man den Genen zuschreibt u. den bis jetzt bekannten Enzymwrkgg. noch kein fester Zusammenhang gefunden. In der vorliegenden Arbeit wird zum ersten Mal ein Enzym als mendelnder Faktor gemessen u. zwar die *Katalase* in gekeimter Gerste. Zu den Verss. diente eine mit Albina 1622—27 bezeichnete (HALLQVIST, Hereditas 5 [1924]. 49) Sippe; sie ist eine Kreuzung von chlorophylldefekter u. chlorophyllhaltiger Gerste, bei der die Bastarde eine einfache Mendelspaltung mit Dominanz der chlorophyllhaltigen Sorte erfahren. Zunächst wurde festgestellt, daß in der 6 bis 20 Tage gekeimten Gerste sich der Katalasegeh. streng auf das Coleoptil begrenzt, während der übrige Teil des Kornes katalasefrei ist. Zum Versuch wurden die Samen in einem Blechbehälter während 10 Tagen zum Keimen gebracht. Das Verhältnis weiße Keimlinge zu grünen Keimlingen entsprach etwa 1:3. Nun wurden sowohl die weißen als auch die grünen Coleoptile einzeln abgetrennt, gewogen, mit Sand zerrieben u. in 5 ccm $\frac{1}{30}$ -mol. Puffer ($pH = 6,73$) gebracht; Mörser mit 2 ccm nachgewaschen, Lsg. zentrifugiert. Von dieser Fl. 5 ccm in 20 ccm 0,01-n. H_2O_2 -Lsg. einpipettiert. Der Katalasegeh. der chlorophyllfreien u. der chlorophyllhaltigen Coleoptile gruppiert sich um zwei voneinander ganz verschiedene Werte. Daraus ist der Schluß zu ziehen, daß der Katalasegeh. eine Eig. ist, die in dem untersuchten Organ mit der Anwesenheit des Chlorophylls einfach mendelt. In grünen Keimlingen ist der Geh. an Xanthophyll annähernd konstant, in weißen Keimlingen ist er unmeßbar klein. (Ark. Kemi, Mineral. Geol. Abt. B 10. Nr. 6. 1—6. Stockholm, Hochsch., Biochem. Inst.) WILLSTAEDT.

Heinrich Kern, *Die diastatische und peroxydatische Wirksamkeit in der Pflanze nach deren Beeinflussung durch Außensfaktoren*. Als Versuchspflanzen dienten vornehmlich *Zea Mays* u. *Avena*. In Übereinstimmung mit früheren Autoren wurde das Maximum der diastat. Wirksamkeit 5—12 Tage nach Beginn des Keimprozesses festgestellt. Zweistündige Hitzebehandlung von Keimlingen mit 60° schwächte zunächst die diastat. Wirksamkeit, doch trat nach 24—48 Stdn. trotz Sistierung der Wachstumstätigkeit erhöhtes Verzuckerungsvermögen auf. Wurzelspitzen allein zeigten bei gleicher Behandlung keine Verringerung der diastat. Wrkg., sie stieg nach 24—48 Stdn. sogar auf das doppelte bis vierfache. Behandlungstemp. von 50°, noch nicht tödend, und 60° tödend, ergaben gleiche Resultate. $1\frac{1}{2}$ -std. Behandlung im feuchten Raum bei 50° führte bei Wurzelspitzen zu einer wesentlich stärkeren Vermehrung der diastat. Kraft als bei ganzen Keimlingen. Wasserentzug im Exsiccator bei gewöhnlicher Temp. verursachte sowohl in den ganzen Keimlingen, als auch in den Wurzelspitzen eine erhöhte Verzuckerungsfähigkeit. Nachträgliche Stimulierung konnte im Gegensatz zur Wärmebehandlung nicht beobachtet werden. $1\frac{1}{2}$ -std. Erwärmung der Gewebebreie aus Keimlingen u. Wurzelspitzen auf 60° verminderte die diastat. Wrkg. stark. Temp. von 50° zeigten nur bei den Wurzelspitzen vorübergehende Schädigung. Bei Wärmebehandlung unter gleichzeitigem Sauerstoffentzug zeigten die Wurzelspitzen größere Amylyse. Vf. erklärt das unterschiedliche Verh. von ganzen Keimlingen u. Wurzelspitzen durch die besondere Aktivität der wachstumstätigen Zellen der letzteren. Äthernarkose schwächte in den Blättern das Stärkebildungsvermögen u. stimulierte den Stärkeabbau. Die diastat. Wrkg. verhielt sich umgekehrt. Als Versuchspflanzen für die Narkoseverss. dienten Erdkulturen von *Avena*, *Zea*, *Nicotinia*, *Phaseolus* u. *Tropaeolum*. Die Best. der Verzuckerung wurde in allen Fällen im Reihenvers. nach WOHLGEMUT vorgenommen. — Das Maximum der peroxydat. Fähigkeit ergab sich am 8.—9. Keimungstag. Die Methoden, die zur Vermehrung der diastat. Wirksamkeit geführt haben, haben eine Verringerung des Peroxydasegeh. im Gefolge. Ganze Keimlinge u. Wurzelspitzen zeigten keine Unterschiede. Der gesamte Fermentkomplex der Pflanze reagiert demnach nicht in einheitlicher Weise auf äußere Faktoren. (Ztschr. f. Botanik 21. 193—252. 1928. Erlangen, Botan. Inst. d. Univ. Sep.) WEID.

D. Michlin und P. Kopeliowitsch, *Zur Kenntnis der Peroxydase der Phanerogamen*. Aus Tannenrinde wurde ein Peroxydasepräparat hergestellt, daß sich von

den bisher beschriebenen Peroxydasepräparaten aus Phanerogamen durch Thermostabilität u. Cyanempfindlichkeit auszeichnet. $\frac{1}{1000}$ HCN hebt die Wrkg. vollständig auf, $\frac{1}{10000}$ setzt sie auf die Hälfte herab. Trotzdem enthält das Präparat kein Eisen (Rhodankaliumprobe). Auch die empfindlichsten Aldehydrk. fielen negativ aus. — Der durch Stehenlassen autoxydierte Saft aus Tannenrinde enthält ätherlösliche Substanzen, die aus HJ merkliche Mengen Jod in Freiheit setzen. Der Ätherextrakt gibt keine Peroxydaserk. u. keine Blaufärbung mit Guajakharz. Im Ätherauszug des frischen Preßsaftes fällt auch die Rk. mit HJ negativ aus. Da die oxydierten Brenzcatechine der Tannenrinde keine Oxydaserk. geben, können zumindest o-Chinone im System der biolog. Oxydationsrk. die Oxydase nicht vollständig ersetzen. (Biochem. Ztschr. 208. 288—94. 13/5. Moskau, Biochem. Lab. des Zentralinst. f. Lederforschung.)

WEIDENHAGEN.

Arao Itano und Satiyo Arakawa, *Untersuchungen über die Katalase. I. Verhalten der Katalase bei thermophilen Cellulosevergärrn.* Die untersuchten, aus Kompost isolierten Organismen gaben starke Katalasewrkg. im Cellulosemedium bei 65°, stark gehemmt in Glucose-Fleischbrühe bei 65°, während bei 23° keine Wrkg. erfolgt. Bei 65° in 48 Stdn. erfolgt darin p_H-Änderung von 6,75 auf 4,98, bei 23° kaum; hierin liegt vielleicht der Grund für die Hemmung. Die Katalasewrkg. wächst mit dem Alter der Kultur. (Bull. agricult. chem. Soc. Japan 4. 24—25. 1928. Kurashiki, Okayama-Ken, Japan, The Ohara Inst. of Agricult. Reseach. Sep.)

GROSZFELD.

Louis Lowenstein, William L. Fleming und James M. Neill, *Studien über Bakterienenzyme. VII. Laktase und Lipase des Kolonbacillus.* (Vgl. C. 1927. II. 834.) Colibakterien enthalten intrazelluläre Laktase u. Lipase, die in den sterilen Filtraten der auf physikal. Wege zerstörten Bakterien wirksam bleiben. Der bekannten Vergärung der Laktose durch Colibakterien geht eine Spaltung des Disaccharides voran. (Journ. exp. Med. 49. 475—79. 1/3. Nashville, Vanderbilt-Univ.)

HESSE.

E. Gagarina und W. Jankowski, *Der Katalasegehalt in den Tiergeweben unter verschiedenen physiologischen und pathologischen Bedingungen. II. Bestimmung der Katalase und Antikatalase in den Geweben normaler Meerschweinchen und weißer Ratten.* (I. vgl. C. 1927. I. 1193.) Es wurde der Geh. an Katalase u. Antikatalase in den Geweben u. Organen von Meerschweinchen u. weißen Ratten bestimmt. Die an Katalase reichsten Gewebe weisen auch den größten Antikatalasegeh. auf. Die individuellen Schwankungen sind sehr groß. Die Best. des Katalasesystems in einem Gewebe kann nicht als Kriterium des Katalase- u. Antikatalasegeh. der anderen Gewebe dienen. (Journ. exp. Biologie u. Medizin [russ.] 1928. 50—58. Moskau, Medikobiol. Inst. Sep.)

SCHÖNFELD.

E. Gagarina und W. Jankowski, *Die Änderungen des Katalasesystems im Blut und in den anderen Tiergeweben unter verschiedenen physiologischen und pathologischen Bedingungen. III. Mitt. Chronische Morphium-, Arsen- und Alkoholvergiftung.* Es wurde der Einfluß chron. Vergiftungen auf den Katalase- u. Antikatalasegeh. untersucht. Der Katalasegeh. des Blutes u. der Gewebe n. Meerschweinchen u. weißer Ratten weist große individuelle Schwankungen auf. Eine strenge Proportionalität zwischen dem Katalasegeh. des Blutes u. der Gewebe ist nicht zu verzeichnen. Bei chron. Morphiumvergiftung tritt Steigerung des Katalasegeh. u. Verminderung des Antikatalasegeh. in allen Geweben hervor. Besonders stark ist diese Steigerung in der Leber u. in den Muskeln. Im Blut hingegen ist der Katalasegeh. bedeutend herabgesetzt. Die Veränderung des Katalasesystems betrifft auch das quantitative Verhältnis zwischen Katalase u. Antikatalase. Chron. As-Vergiftung ruft eine bedeutende Verstärkung des Katalasesystems in der Leber u. in den Muskeln hervor. Alkoholvergiftung bewirkt bei Ratten eine bedeutende Verminderung des Katalasesystems in der Leber u. der Niere, hingegen eine Steigerung im Blut u. in den Muskeln. Beim Meerschweinchen sind die Veränderungen weniger ausgesprochen. (Journ. exp. Biologie u. Medizin [russ.] 1928. 59—68. Moskau, Medikobiol. Inst. Sep.)

SCHÖNFELD.

J. Goldmann, *Oxydase der Leukocyten und deren Widerstandsfähigkeit in verschiedenen Leukocytenarten.* Zum Nachweis der Oxydase in Leukocyten wurde die EPSTEINsche Methode angewandt. Das Ferment wurde in myeloiden Leukocyten u. Monocyten gefunden, fehlte in den Stammzellen der myeloiden Reihe. Durch Sonne u. Wärme wird das Ferment zerstört. Am wenigsten stabil ist es in den Monocyten, dann kommen die neutrophilen Leukocyten, am beständigsten ist es in den Eosinophilen. Röntgenstrahlen sind ohne Einfluß auf das Ferment. (Journ. exp. Biologie u. Medizin [russ.] 1928. 552—58. Rostow, Univ. Sep.)

SCHÖNFELD.

Mary Lilius Christian Hare, *Tyraminoxydase*. I. *Ein neues Enzymsystem in der Leber*. Mit der Methodik von BARCROFT wurde gezeigt, daß Leberextrakte eine enzymat. Oxydation von *Tyramin* (*p*-Oxyphenyläthylamin) bewirken. Der Sauerstoffverbrauch entspricht der Aufnahme von 1 Atom O pro Mol. Tyramin. Methylenblau wird nicht reduziert. Gleichzeitig mit der Oxydation erfolgt Desaminierung. Die Oxydation wird durch Zusatz von $\frac{1}{800}$ -mol. KCN nicht beeinflusst. Es konnte die Bldg. von H₂O₂ während der Rk. gezeigt werden. Das Optimum der Rk. liegt bei p_H = 10,0; bei p_H = 4,4 ist das Enzym unwirksam, wird aber nicht zerstört; bei p_H = 11,5 wird das Enzym zerstört. Das Enzym ist von der Tyrosinase verschieden. (Biochemical Journ. 22. 968—79. 1928. Cambridge, Biochem. Lab.) HESSE.

Stanislaus John Przylecki, *Urikase und ihre Wirkung*. I. *Herstellung*. (Vgl. C. 1928. I. 2725.) Es wird die Reinigung der Urikase mittels Fällung mit A., Aceton bzw. (NH₄)₂SO₄ oder durch Dialyse beschrieben. Als Ausgangsmaterial dienten Frösche, Rinderniere u. Weizensamen. (Biochemical Journ. 22. 1026—34. Warschau, Univ.) HESSE.

I. Smorodinzew und A. Adowa, *Zusammenhang zwischen den chemischen Eigenschaften einer Reihe von Pepsinpräparaten und ihrer Aktivität gegenüber verschiedenen Proteinen*. II. *Mitt. zur Kenntnis der Proteasennatur*. (I. vgl. C. 1928. II. 2369.) Untersucht wird die Einw. verschiedener Pepsinpräparate auf *Casein*, *Edestin*, *Gelatine*, *Hühnereiweiß* u. *Muskeleiweiß*. Alle Präparate, welche gegenüber Casein besonders akt. waren, zeigten auch gegenüber den anderen Proteinen eine starke Wrkg.; entsprechend wirkten die gegen Casein schwachen Präparate auch nur schwach auf die übrigen Proteine. Obgleich die Wirkungsbedingungen bei den einzelnen Proteinen sehr verschieden waren, wird der Schluß gezogen, daß unabhängig vom Ursprung des Pepsinpräparates u. seiner Aktivität, die Resistenz des Caseins mehrfach kleiner ist als die des Edestins. Unter einander gleichartigen Bedingungen wurde Muskeleiweiß stärker angegriffen als Hühnereiweiß. (Ztschr. physiol. Chem. 182. 1—7. 15/4. Moskau, II. Staatsuniv.) HESSE.

E. Aubel et A. Genevois, *L'état actuel de la question des ferments*. Paris: Gauthier-Villars et Cie. 1929. (48 S.) 4°.

F. F. Nord, *Mechanism of enzyme action and associated Cell Phenomena*. Baltimore: Williams and Wilkins 1929. (IX, 78 S.) 8°. Lw. § 2.—

E₂, Pflanzenchemie.

Max Lüdtke, *Über den Aufbau der pflanzlichen Faserzellen*. Vf. gibt unter Hinweis auf seine Arbeiten mit K. HESS (C. 1929. I. 231) ein Bild vom Faserbau, soweit er sich mkr. verfolgen läßt durch Zusammenfassung biolog. u. chem. Methoden. (Melliands Textilber. 10. 445—48. 525—27. Juni.) BRAUNS.

Jogendra Kumar Chowdhury und Phanindra Chandra Majumdar, *Untersuchung der Zusammensetzung der Jutefaser mit besonderem Hinweis auf die Verwendung des Chlordioxyds als analytisches Reagens*. Vf. haben das von SCHMIDT u. GRAUMANN (C. 1921. III. 1473) angegebene ClO₂-Verf. auf *Jute*faser angewendet u. gefunden, daß mittels desselben Rohcellulose u. Lignon in einer Operation bestimmt werden können, wenn man die Behandlung mit Na₂SO₃ vermeidet. Die Zahlen für Lignon stimmen mit denen nach WILLSTÄTTER u. ZECHMEISTER erhaltenen überein, während die Zahlen für Rohcellulose höher sind als nach dem Chlorierungsverf., weil ClO₂ die Kohlenhydrate kaum angreift. Infolgedessen ist auch der Geh. der Rohcellulose an α -Cellulose höher. — Die mit Seife gewaschene u. an der Luft getrocknete Jute enthielt im Vakuum bei 105° über P₂O₅ getrocknet, im Winter 10,54, in der Regenzeit 14,19% W. Die wasserfreie Jute enthielt 0,51% Asche, 0,84% Fette u. Harze (mit A.-Bzl. 1:1 extrahiert) u. soviel Pentosane, als 9,29% Furfuröl entsprechen. Der Geh. an Rohcellulose wurde zuerst nach dem Chlorierungsverf. von CROSS u. BEVAN bestimmt u. zu 74,90% gefunden. Darauf wurden gewogene Mengen Faser mit absol. Cl-freiem ClO₂-Lsgg. verschiedener Stärke im Dunkeln bei Raumtemp. unter öfterem Schütteln stehen gelassen u. von Zeit zu Zeit eine Probe auf Lignon untersucht. Letzteres wird fast ganz l. in W., der Rest kann leicht von der Faser abgel. werden, welche schließlich gründlich gewaschen u. an der Sonne getrocknet wurde. Die besten Resultate gab eine 2,5%_{ig} Lsg. bei 72 Stdn. Dauer. Man erhielt 84,8% Rohcellulose mit 0,54% Lignongeh. Dieselbe ist fast weiß u. von guter Dehnbarkeit, färbt sich an der Luft allmählich gelblich u. zerfällt beim Kochen mit Alkalien oder Na₂SO₃ in einzelne Zellen.

Da ClO_2 nur das Lignon angreift, so entspricht die Differenz, also 15,2%, dem Geh. an Lignon. In der Tat wurde nach WILLSTÄTTER-ZECHMEISTER fast derselbe Wert, nämlich 15,52% gefunden. — Diese Rohcellulose besteht aus α -Cellulose, Hemicellulose (Pentosane u. Hexosane), Gummisubstanz u. event. Pektinsubstanzen u. Proteinen. Sie gibt, wie Baumwolle, keine Färbungen mit J u. Phloroglucin-HCl, Violettfärbung mit ZnCl_2 -J-Lsg., mit SCHWEITZERS Reagens viscosa Lsg. Sie enthielt lufttrocken im Winter 8,8, in der Regenzeit 12,6% W. u. wasserfrei 0,33% Asche. Der Geh. an α -Cellulose wurde mit k. 17,5%ig. NaOH bestimmt u. in der wasserfreien Substanz zu 71,51% gefunden, entsprechend 60,64% in der wasserfreien Jute, während das Chlorierungsverf. nur 57,73% ergab. Die mittels ClO_2 erhaltene α -Cellulose enthielt 0,14% Asche u. lieferte 1,08% Furfurol, ist also reiner als mittels Cl erhaltene α -Cellulose (2,4% Furfurol). Die Differenz zwischen dem Geh. an Gesamtcellulose u. α -Cellulose, also 28,49% in der Rohcellulose oder 24,15% in der Jute, kann als Hemicellulose angesehen werden; der Wert ist jedoch etwas zu hoch, da die Rohcellulose 0,54% Lignon, ferner event. etwas Pektin- u. Proteinstoffe enthält. Der Pentosangeh. der Rohcellulose entsprach rund 10% Furfurol, woraus folgt, daß ClO_2 die Pentosane kaum angreift, da sich für die lignonfreie Faser ca. 10,8% berechnen. — Die Dehnbarkeit der Rohcellulose zeigt, daß die Gummisubstanz erhalten geblieben ist. Zur Best. derselben wurden ca. 15 g mit 300 ccm 5%ig. NaOH 24 Stdn. unter öfterem Schütteln stehen gelassen, Filtrat u. Waschl. auf 400 ccm verd., davon 100 ccm mit ca. 300 ccm A. versetzt, geschüttelt, mit n. HCl schwach angesäuert, Nd. nach 24 Stdn. abfiltriert, mit A. u. Ä. gewaschen, getrocknet, nochmals in verd. Alkali gel., neutralisiert u. mit A. gefällt. Gefunden 13,56%, also 11,49% in der Jute. Die Gummisubstanz bestand hauptsächlich aus Pentosanen u. enthielt vielleicht etwas Pektinstoffe, denn sie lieferte 41,05% Furfurol u. enthielt 2,69% OCH_3 . — Die lignonfreie Faser gegen Alkali weniger empfindlich zu machen, gelang nicht. Aber eine Faser mit 4–5% Lignon ist recht waschbeständig u. vielleicht für Textilizwecke verwendbar. Die lignonfreie Faser kann dort Baumwolle ersetzen, wo kein Waschen erforderlich ist. (Journ. Indian chem. Soc. 6. 239–51. 30/4. Dacca, Univ.)

LINDENBAUM.

W. Peyer, *Über Pinienkerne, Pistazien und deren Öle*. Vf. fand bei der Unters. von *Pinienkernen* folgende Werte: Feuchtigkeit 5,5%; Asche 4,4%; PAE.-Extrakt 45,6%; Ä.-Extrakt 48,1%; A.-Extrakt 56,3%; N 6,5%; Rohprotein 40,6%. 100 Korn = 17 g. Für *Pistazien*: Feuchtigkeit 4,4%; Asche 2,6%; PAE.-Extrakt 50,6%; Ä.-Extrakt 52,2% (schmutzig grüngelb); A.-Extrakt 55,5%; N 2,0%; Rohprotein 12,5%. 100 Korn = 41,2 g. Das *Pinienkernöl* war hellgelb. D.¹⁵ 0,920. VZ. 193,1. JZ. 118,0. SZ. 4,4. Erstarrungspunkt –20°. Unverseifbares 1,98. Elaidinrk.: halb fest, gelbbraunlich. Mit rauchender HNO_3 : viscos, orangebräunlich. *Pistazienöl*: hellgelbbraun mit Stich ins Grüne. D.¹⁵ 0,9179. VZ. 192,0. JZ. 88,2. SZ. 4,0. Erstarrungsp. –9°. Unverseifbares 1,02. Elaidinrk.: schaumige, weiße, feste M. Mit rauchender HNO_3 , D. A.-B. VI: hellbräunlich, fest. Entgegen MARANIS (C. 1928. I. 1536) hält Vf. das *Pinienkernöl* für halbtrocknend. Ferner pharmakognost. Beschreibung beider Samen. (Apoth.-Ztg. 44. 699–700. 8/6.)

HARMS.

S. N. Godbole, D. R. Paranjpe und J. G. Shrikhande, *Einige Bestandteile der Nuss Caesalpinia Bonducella (Flem)*. I. *Bonducellanussöl*. Diese in Indien heim. Nuß ist durch ihre fiebertreibende Wrkg. ausgezeichnet. Die Schale ist sehr hart u. elast. Die Kerne wiegen 1,8–2 g. Vff. haben zuerst das Öl untersucht, welches durch PAE.-Extraktion mit 20% Ausbeute erhalten wurde. Es ist hellgelb u. riecht eigentümlich. Der Extraktionsrückstand, welcher N u. S enthält, wurde mit absol. A. extrahiert. Der Extrakt schied beim Abkühlen einen dicken weißen Nd. aus, l. in W. unter Schäumen, demnach ein Saponin. Der Rückstand der alkoh. Lsg. reduzierte nach Hydrolyse mit Säure FEHLINGSsche Lsg., war also wohl ein Glykosid. Dieses ist der Bitterstoff u. enthält fast sämtlichen S der Nuß. Die mit A. extrahierten Kerne gaben an W. weitere Mengen Saponin ab. Extrahiert man nach der PAE.-Extraktion mit 2%ig. HCl u. neutralisiert den Auszug mit Soda, so fällt ein schwach N-haltiger, S-freier Nd. aus, dessen Lsg. in verd. HCl durch Pikrinsäure u. FROEHDES Reagens gefällt wird. Diese Ndd. schm. noch nicht bei 295°, sondern verkohlen nur etwas. In verd. H_2SO_4 entfärbt diese Substanz KMnO_4 . — Konstanten des Öls: D.²⁵ 0,9215, n_D^{25} = 1,4750, VZ. 199,5–200,5, JZ. 127, AZ. 0, POLANSKE-Z. 0, HEHNER-Z. 93, Unverseifbares 1,5%. Die Fettsäuren, erhalten durch Zers. der mit A. extrahierten trockenen Seifen mit HCl u. Trocknen im CO_2 -Strom bei 120°, zeigten Mol.-Gew. 282,5, JZ. 136, VZ. 126,5, E. 19,2°. — Die Hydrierung des Öls wurde mit Ni-Bimsstein bei 180° aus-

geführt, wobei der anfänglich benutzte Katalysator durch frischen ersetzt werden mußte. Auch trat beim Rühren starkes Schäumen auf. Das Öl verhält sich also wie Senföle. Der Hydrierungsverlauf wurde an Hand der JZZ. u. Indices verfolgt. Die Kurve zeigt einen Knick bei JZ. 90, u. der Punkt bei JZ. 59 fällt aus der Kurve heraus. — Das Fettsäuregemisch ergab nach TWITCHELLS Pb-Salz-A.-Verf. 16% gesätt. Säuren mit Mol.-Gew. 269,5, JZ. 0, E. 56° u. 84% ungesätt. Säuren mit Mol.-Gew. 283, JZ. 157,6. Die ungesätt. Säuren lieferten nach dem Br-Verf. keine Ä.-unl. Bromide (Abwesenheit von Linolensäure) u. bestanden nach der JZ. u. der Ausbeute an Di- u. Tetrabromiden aus 73,92% *Linol-* u. 26,08% *Ölsäure*. Die gesätt. Säuren bestanden nach dem Krystallisationsverf. aus 63% *Palmitin-* u. 37% *Stearinsäure*, woraus sich für das Öl selbst 10,08% *Palmitin-* u. 5,92% *Stearinsäure* berechnen. Die Zus. der gesätt. Säuren wurde auch durch Abscheidung der Säuren aus dem hydrierten Öl u. fraktionierte Dest. ihrer Methyl ester festgestellt. Zus. der gehärteten Säuren war 10,16% *Palmitin-* u. 89,84% *Stearinsäure*. Folglich Zus. der gemischten Säuren in %: 10,16 *Palmitin-*, 5,84 *Stearin-*, 21,91 *Öl-*, 62,09 *Linolensäure*. Zus. des Öls in %: 10,00 *Palmitin-*, 5,79 *Stearin-*, 21,60 *Olein-*, 61,40 *Linolein-*, 1,5 *Unverseifbares*. Letzteres, erhalten aus dem Ä.-Extrakt der trockenen Seifen, war tiefgelb, schied gelbe, eigentümlich riechende Nadeln ab, war völlig l. in absol. A. u. lieferte daraus mkr. Krystalle von *Sitosterin*, F. 135°. — Ricinusöl-Lipase wirkt nicht verseifend auf das Öl. (Journ. Indian chem. Soc. 6. 295—302. 30/4. Nagpur, Coll. of Sc.)

LINDENBAUM.

John H. Speer, Edwin C. Wise und Merrill C. Hart, *Die Zusammensetzung von Spinatfett*. 68 kg trockener Spinat wurden mit k. Aceton erschöpfend extrahiert, das Aceton in N-Atmosphäre abgedampft, der Rückstand in kochendem A. gel. u. die Lsg. filtriert. (Über den Filtrückstand siehe folgendes Ref.) Nach Verjagen des A. wurde das Filtrat in Ä. gel., die freien Fettsäuren mit 10%ig. KOH entfernt u. dest. bei 2,5 mm. Bei 190° ging ein braunes Öl über (Ausbeute 290 g), das nach nochmaliger Dest. feste Fettsäuren abschied, die aus h. A. den F. 62,2—62,5° hatten, u. zur Hauptsache aus *Palmitinsäure* bestehen. — Die als Glyceride vorliegenden Säuren wurden in der üblichen Weise isoliert (Ausbeute 260 g), dest. u. nach GUSSEROW-VARENTRAPP verarbeitet. Außer *Palmitin-* konnten *Stearin-* u. ca. 3% *Cerotinsäure* nachgewiesen werden. Die fl. Säuren wurden dest. fraktioniert u. mittels Bromierung, Oxydation usw. identifiziert. Zus.: 12,7% *Linolen-*, 34,7% *Linol-*, 26,3% *Ölsäure*. Flüchtige Fettsäuren waren nur in Spuren vorhanden. (Journ. biol. Chemistry 82. 105—10. April. Kalamazoo, The UPJOHN Company.)

H. HELLER.

Frederick W. Heyl, Edwin C. Wise und John H. Speer, *Das Unverseifbare in Spinatfett*. Es wurde isoliert aus dem in A. unl. Rückstand (I) von der Gewinnung des Fettes (siehe vorsteh. Ref.), sowie aus dem Ä.-Extrakt der wss. Seifenlsg. (II). I: gummiartige, dunkelgrüne M. Nach Verseifung mit alkoh. KOH, Verdünnen mit W. u. Extraktion mit Ä. konnte aus diesem ein *KW-stoff* vom F. 67,5—68,5° in Form kleiner Platten isoliert werden, dem die Formel $C_{20}H_{42}$ zukommt, u. der vielleicht mit *Petroselin* oder *Lauran* (beide F. 69°) ident. ist. — II: nach Verdampfen des Ä. wurde mehrfach aus 95%ig. A. umkrystallisiert. Der Rückstand lieferte ein *Phytosterin*, $C_{27}H_{46}O \cdot H_2O$, vom F. 165—167°, das nach LIEBERMANN-BURCHARD starke Blaufärbung u. nach SALKOWSKI eine der bei Ergosterin ähnlichen Rk. gab. Ferner konnten aus dem Rückstand isoliert werden: ein aliphat. *Alkohol* $C_{22}H_{46}O$, F. 76—77°, offenbar ein Isomeres zum Docosylalkohol; ferner ein aliphat. *Alkohol* $C_{24}H_{50}O$, F. 87—88°, der anscheinend noch nicht beschrieben ist. Der fl. Anteil von II lieferte eine einfach ungesätt., ölige *Verb.* der Formel $C_{22}H_{44}O$. (Journ. biol. Chemistry 82. 111—16. April. Kalamazoo, The UPJOHN Company.)

H. HELLER.

J. R. Hosking, *Zur Kenntnis der Kauriharze*. Das *Kauriharz* ist ein Prod. des *Kauribaumes* *Agathis australis* (Neuseeland). Das meiste Harz wird fossil gewonnen. Man unterscheidet zwischen „range gum“ (beste Sorte „dial gum“), wenig unter der Erdoberfläche befindlichen Klumpen, u. aus den Torfmooren gewonnenem, in Tiefen bis 5 m liegendem „Sumpfharz“ von kalkigem Aussehen. Außerdem wird recentes Harz durch Anzapfen der Bäume gewonnen, eine viscose, allmählich erhärtende Fl. Vf. hat sämtliche Sorten untersucht. Gewogene Mengen wurden mit W.-Dampf dest. u. so in flüchtiges äther. Öl, wasserl. Gummi u. eigentliches Harz zerlegt. Letzteres wurde wie folgt untersucht: In Ä.-A. gel., von Holzfasern usw. filtriert, Lösungsm. abdest., Prod. mehrmals mit Ä. geschüttelt, wodurch die tiefschm. Harzsäuren („ α -Harz“ genannt) u. die neutralen Anteile gel. werden. Trennung durch Neutralisieren mit alkoh. KOH, Zusatz von W., Fällen der wss. Schicht mit Essigsäure. Rück-

stand von der Ä.-Extraktion mit absol. A. geschüttelt, wodurch die hochschm. Harzsäuren („ β -Harz“ genannt) gel. werden. Das α -Harz enthält immer etwas β -Harz u. umgekehrt. Trennung auf Grund der Tatsache, daß die K-Salze des β -Harzes in k. alkoh. KOH unl., die des α -Harzes ll. sind. — 1. Frisch vom Baume abgeschiedenes Rohharz. Dampfdest. ergab im Mittel in %: 8,4 äther. Öl, 1,1 Gummi, 77,6 Harz, 3,1 Verunreinigungen, 9,8 W. u. Verluste. Das äther. Öl bestand zu mindestens 92% aus d - α -Pinen. Der Gummi wurde aus der filtrierten u. eingeengten wss. Lsg. durch A. als hellrosafarbiger, körniger Nd. gefällt, der sich an der Luft schon in 15 Min. fast schwarz färbte. Die Asche enthielt Mn, von dessen Oxydation wahrscheinlich die Färbung herrührt. Nach mehrfachem Schütteln der wss. Lsg. mit Kaolin u. Wiederfällen mit A. war der Gummi fast farblos, dunkelte an der Luft nur noch wenig, enthielt lufttrocken 14,3% W. u. 5,1% Asche (wesentlich CaCO_3), lieferte mit HNO_3 (D. 1,15) 13% Schleimsäure u. nach 18-std. Erhitzen mit 5%ig. H_2SO_4 l. *Arabinose*. Die Mutterlage von der Fällung des Rohgummi enthielt wahrscheinlich *d*-Glykose. Das Harz besaß SZ. 103, VZ. 104—108, enthielt also keine Ester u. bestand aus 63% α -Harz, 19% β -Harz u. 10% neutralen Prodd. α -Harz, ll. in A., Ä., Chlf., Aceton, Bzl., Erweichen bei 98°, F. 121—124°. β -Harz, wl. in A., swl. in Ä., ll. in A.-Bzl., Erweichen bei 210°, F. 233—236°. Die neutralen Prodd., hellgelb, durchsichtig, F. 60 bis 70°, meist ll., dürften dem „Kauoresen“ von TSCHIRCH entsprechen. — 2. Buschharz, welches längere Zeit gelegen hatte. Ein 18 Monate u. ein 5 Jahre altes Muster enthielten in %: 6,8 u. 4,9 äther. Öl, 0,4 u. 0,3 Gummi, 89,4 u. 92,6 Harz, 1,2 u. 0,8 Verunreinigungen, 2,2 u. 1,4 W. u. Verluste. Nur das 2. Muster wurde weiter untersucht. Das äther. Öl bestand zu mindestens 89% aus d - α -Pinen. Eigg. des Gummi wie oben. Das Harz besaß SZ. 76,6 u. bestand aus 39% α -Harz (F. 120—124°), 45% β -Harz (F. 235—237°) u. 9% neutralen Prodd. — 3. Fossiles Harz („dialgum“). Dampfdest. ergab in %: 4,0 äther. Öl, 0,2 Gummi, 94,1 Harz, 1,7 W. u. Verluste. Das äther. Öl enthielt mindestens 63% d - α -Pinen, ca. 6% einer hochsd., campherartig riechenden Fl., wahrscheinlich *Fenchylalkohol*, u. geringe Mengen einer sauren Substanz, Nadeln, F. 128°. Eigg. des Gummi wie oben. Das Harz besaß SZ. 64,9 u. bestand aus 35% α -Harz (F. 120—125°), 48% β -Harz (F. 232—234°), 9% neutralen Prodd. u. 5% Rückstand. — 4. Sumpfharz. Dampfdest. ergab in %: 0,9 äth. Öl, 0,2 Gummi, 84,5 Harz, 10,0 Verunreinigungen, 4,4 W. u. Verluste. Zus. des äth. Öls in %: 30,5 d - α -Pinen, 38,5 Dipenten + etwas *Limonen*, 12,9 *d*-Fenchylalkohol (7,5 isoliert), 12,4 harziger Rückstand, 5,7 Verluste. Gummi war Mn-haltig. Das Harz besaß SZ. 63,5. — Zusammenfassung: Mit zunehmendem Alter des Rohharzes nimmt der Geh. an äth. Öl u. Gummi ab, der an Harz in demselben Maße zu. Der Geh. des äther. Öls an d - α -Pinen nimmt mit zunehmendem Alter ab, u. dessen Drehungsvermögen ist bei älterem Rohharz nur ca. halb so hoch wie bei frischem. Das Öl des fossilen Harzes ist in seiner Zus. erheblich geändert. Mit zunehmendem Alter nimmt die SZ. des Harzes u. dessen Geh. an α -Harz ab, der an β -Harz zu; vielleicht bildet sich β aus α . Die Veränderung der Zus. der Harze geht verhältnismäßig schnell vor sich (vgl. Buschharz u. fossiles Harz). Der Geh. an nicht flüchtigen neutralen Prodd. ist in Harzen verschiedenen Alters prakt. derselbe. Man darf also — abweichend von DUPONT (C. 1925. I. 238) — annehmen, daß das Resen sich bereits im Baume bildet. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas. 48. 622—36. 15/6. Utrecht.) LINDENBAUM.

E. P. Clark, *Studien über Gossypol*. V. Die Einwirkung von Chromsäure auf einige Derivate des Gossypols. (IV. vgl. C. 1928. II. 1107.) Hexaacetyl-gossypol in Eg. liefert bei der Oxydation mit wss. CrO_3 Tetraacetyl-gossypolon, $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_{12}$, dessen Mutter-substanz, Gossypolon, $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{O}_8$, ist. Bei der Oxydation sind also 2 acetylierte OH-Gruppen durch 2 Chinon-CO-Gruppen ersetzt worden u. gleichzeitig 5 C u. 8 H abgespalten worden. Das Tetraacetyl-gossypolon läßt sich noch mit Anilin kondensieren. — Hexacetyl-gossypol in Eg. gibt bei der Oxydation mit H_2SO_4 - CrO_3 -Lsg. nach KILIANI gleichfalls unter Bldg. von 2 CO-Gruppen das Tetraacetyl-gossypolon, $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_{10}$, jedoch unter Verlust von C_6H_{10} , das nicht mehr mit Anilin kondensiert werden kann. — Der Hexamethyläther des Apogossypols ist unter den gleichen Bedingungen wesentlich beständiger. Zwar werden auch hier 2 CO-Gruppen hinein-oxydiert, aber im übrigen bleibt das Mol. erhalten, u. es entsteht Tetramethoxy-gossypolon. — Eine Erklärung für den Verlauf dieser Oxydationsrkk. kann zur Zeit noch nicht gegeben werden.

† Versuche. Tetraacetyl-gossypolon, $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_{12}$, aus CH_3OH , dann aus Eg. mit Ä. glänzend gelbe Stäbchen oder Nadeln, die sich von 210° an zersetzten, ohne zu schm.

Brechungsindices: $n_\alpha = 1,559$; $n_\gamma = 1,676$. Die Krystalle zeigen negative Elongation u. fast gerade Auslöschung. *Kondensationsprod. mit Anilin*, $C_{45}H_{40}N_2O_{10}$, aus sd. Bzl. spindelartige, schokoladenfarbige Krystalle vom F. 255—256°. — *Tetracetyl-apogossypolon*, $C_{30}H_{28}O_{10}$, aus sd. A. Prismen von F. 230°. Brechungsindices: $n_\alpha = 1,530$, $n_\gamma = 1,645$. Die Krystalle zeigen grade Auslöschung u. positive Elongation. — *Tetramethoxy- ψ -gossypolon*, $C_{38}H_{32}O_8$, aus Eg. u. CH_3OH lange gelbe Nadeln von F. 210°. Brechungsindices $n_\alpha = 1,585$, $n_\gamma = 1,700$, schiefe Auslöschung u. starke Doppelbrechung. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 1475—78. Mai.) OHLE.

E. P. Clark, *Studien über Gossypol*. VI. Die Wirkung siedender Jodwasserstoffsäure bei der Zeiselmethode auf Gossypol und einige seiner Derivate. Eine Halbmikro-Zeisel-Methoxyl-Methode. (V. vgl. vorst. Ref.) Tetramethoxy- ψ -gossypolon wird bei der n. Ausföhrung der Zeiselmethode kaum angegriffen. Erst in Ggw. von Phenol findet die Abspaltung von CH_3J statt. Man erhäلت jedoch in diesem Falle sowie beim Apogossypolhexamethyläther mehr AgJ als den vorhandenen OCH_3 -Gruppen entspricht, wenn man die Best. auf 3—4 Stdn. ausdehnt. Dies beruht darauf, daß auch Gossypol selbst, wie auch seine Umwandlungsprod. bei der WEISHUT-ZEISEL-Best. wechselnde Mengen AgJ geben, die einen Methoxylgeh. von 5,7% beim Gossypol vortäuschen. Das flüchtige Jodalkyl ist indessen nicht CH_3J u. kann auch aus keiner Alkoxygruppe stammen. Es wird eine ZEISEL-Apparatur beschrieben, die die Ausföhrung der Best. mit 20 mg Substanz gestattet. Abbildung im Original. Sie unterscheidet sich nicht wesentlich von den bekannten Ausföhrungsformen. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 1479—83. Mai. Washington, Department of Agriculture, Bureau of Chemistry and Soils.) OHLE.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

S. Iwanow, *Das Klima der Erdkugel und die chemische Tätigkeit der Pflanzen*. VI. untersuchte die chem. Tätigkeit verschiedener Pflanzen in Abhängigkeit vom Klima; als besonders geeignet hat sich die Unters. der Zus. der Öle erwiesen. Die Unterss. zeigen, daß zwischen den klimat. Faktoren u. der chem. Tätigkeit der Pflanzen ein direkter Zusammenhang besteht. Die Fettsäuren, sowohl die gesätt. wie die ungesätt. mit 1, 2 u. 3 Doppelbindungen, bilden sich unter bestimmten klimat. Bedingungen; w. Klima föhrt zur Bldg. gesätt. Fettsäuren u. solcher mit einer Doppelbindung; k. Klima föhrt zur Bldg. von Fettsäuren mit 2 u. 3 Doppelbindungen. Zur Feststellung der wahren physiol.-chem. Eigg. der Pflanzen muß der Chemismus der Pflanzen unter verschiedenen klimat. Verhältnissen untersucht werden. Bei der Akklimatisierung der Pflanzen in einer neuen Ortschaft ist eine Annäherung des Chemismus der Pflanze zur chem. Tätigkeit der örtlichen Pflanzenarten zu bemerken. Aus dem Geh. des Öles an ungesätt. Fettsäuren läßt sich ein Schluß auf den Ursprung der Pflanze ziehen. (Journ. angew. Chem. [russ.: Shurnal prikladnoi Chimii] 1. 299—315 1928.) SCHÖNFELD.

Alb. J. J. van de Velde, *Über Carbamidlösungen*. Ein Beitrag zur Untersuchung von Kulturböden für Mikroben. Durch Erhitzen auf 100° u. darüber geht Carbamid in $(NH_4)_2CO_3$ über, wodurch $[H^+]$ verändert wird, wie an Reihenverss. gezeigt wird. Die Änderungen mißt man zweckmäßig sowohl am pH wie an der Gesamtsäure. (Naturwetensenschappelijk Tijdschr. 11. 118—22. Gent, Univ.) GROSZELD.

Mackenzie Douglas, *Säurebildung in Nährmedien, die Kohlehydrate enthalten, durch grammnegative Darmbakterien*. (Vgl. C. 1929. I. 2545.) In Traubenzuckerpeptonwasser hängt die Stärke der Säurebildg. nicht von der Zahl der verimpften Darmbakterien ab, wenn man 42 Stdn. lang beobachtet. Von Bedeutung ist die Pufferwrkg. des Peptons u. der in den Nährmedien vorhandenen Salze. Die Säurebildg. hängt also hauptsächlich von dieser Pufferwrkg. ab. (Journ. trop. Medicine Hygiene 32. 73—76. 15/3. London, Roos-Inst., Hosp. f. Trop. Disease.) F. MÜLLER.

Martin Schieblch, *Nachweis der Bildung von Vitamin B durch Bac. vulgatus (Flügge) Migula mittels einer neuen, einwandfreien Methode*. In Bestätigung früherer Unterss. von SCHEUNERT u. SCHIEBLICH (C. 1927. II. 1971) konnte durch Züchtung des Bac. vulgatus (FLÜGGE) Migula auf einem vitamin-B-freien künstlichen Nahrungsgemisch u. ausschließlicher Verfütterung des gut mit Bac. vulgatus bewachsenen Gemisches an junge Ratten die Bldg. von Vitamin B durch diesen Mikroorganismus erneut in einwandfreier Weise nachgewiesen werden. (Biochem. Ztschr. 207. 458 bis 461. 13/4. Leipzig, Tierphysiol. Inst., Univ.) SIMON.

Georges Lakhovsky, *Die Sterilisation des Wassers und von Flüssigkeiten durch den Stromkreis von Metall im direkten Kontakt mit der Flüssigkeit*. VI. hat früher

(LAKHOVSKY, l'origine de la vie, l'univers contribution à l'étiologie du cancer) den Zellkern mit einem Schwingungskreis sehr hoher Frequenz verglichen. Da die Frequenz durch die Berührung mit einem Metall beeinflusst wird, faßt Vf. die bakterizide Wrkg., z. B. des Ag, als Veränderung der Schwingung des Zellkerns bei der direkten Berührung mit dem Metall auf. Die Verss. wurden mit Ag angestellt wegen seiner Edelmetalleig., aber auch mit dem nicht oxydablen blanken Metall „Platonix“, das ebenfalls bakterizid wirkte. — Auch bei anderer Erklärung der Tatsachen wäre das Verf. zur Sterilisation des W. hygien. u. brauchbar. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 1069—71. 15/4.)

ENGEL.

Calvin B. Coulter und Moses L. Isaacs, *Oxydations-Reduktionsgleichgewichte in biologischen Systemen. II. Potentiale aerober Kulturen von B. typhosus.* (I. vgl. COULTER, C. 1929. I. 251.) Die Red.-Potentiale von B. typhosus in Bouillonkultur mit Zutritt von atmosphär. O₂ weisen einen negativen Gang auf, wobei nach 6—8 Stdn. der in steriler Bouillon beim Entlüften mit N₂ gefundene Wert erreicht wird. $E_h = -0,085$ bis $0,095$ Volt bei $p_H = 7,6$. Das Potential bleibt dann mehrere Stdn. konstant u. fällt dann allmählich auf stärker negative Werte, u. U. bis $-0,145$ Volt. Die Bakterien beeinflussen die Potentiale in der 1. Periode ihres Wachstums durch Erschöpfung des O₂ aus der Kultur, so daß das charakterist. Potential des Kulturmediums in Erscheinung tritt, u. liefern nicht die das Potential bestimmenden Stoffe. Der Abfall des Potentials auf stärker negative Werte als diejenigen des Mediums fällt in die Zeit, wo die Geschwindigkeit des Absterbens der Bakterien der Fortpflanzungsgeschwindigkeit gleichkommt oder sie übersteigt; wahrscheinlich entstehen hier red. Stoffe. Kulturen in 0,5% Traubenzucker haltigem Medium zeigen nach 18-std. Wachstum ein etwas negativeres Potential als Kulturen in Medien ohne Traubenzuckerzusatz. Kulturen, durch die kontinuierlich O₂ geleitet wird, weisen zu keiner Zeit einen negativen Gang der Potentiale auf. (Journ. exp. Med. 49. 711—25. 1/5. New York, Columbia Univ.)

KRÜGER.

I. Zoltán Kertész, *Untersuchungen über den bei Penicillium glaucum bestehenden Zusammenhang von Ernährung und produzierter Saccharase (Invertase).* Zusammenfassung früherer Arbeiten (vgl. C. 1928. II. 1220. 2731). (Mezőgazdasági Kutatószok 1. 34—40. Okt. 1928. Budapest Univ. Agrochem. Inst. d. Nationalökonom. Fakultät.)

SPETER.

Henriette Landau, *Symbiose unter Milchsäuremikroben.* Durch Oidium wird die Säurebdg. durch Milchsäurebakterien prakt. nicht beeinflusst. Reinkulturen von Oidium brachten in 2 Tagen in Milch nur sehr wenig Säure, ein sammetartiges Häutchen u. keine Gerinnung hervor. Beim Zusammenleben zwischen den Bakterien u. Oidium scheint es sich um sog. Metabiose zu handeln. In Vollmilch säuert Oidium etwas mehr als in Magermilch. (Naturwetenschappelijk Tijdschr. 11. 115—117. Gent, Chem. Bakteriolog. Lab. der Stadt.)

GROSZFELD.

Otakar Laxa, *Eine Fusariumart als Ursache eines Käsefehlers.* Die Fusariumart, die ausgesprochene Farbfehler verursachte, ist höchstwahrscheinlich mit dem *Fusarium sarcrochrom* von LOUBIÈRE ident. Der Pilz hat — abgesehen von der Färbung — Edelschimmelpilzcharakter (sehr feines Mycel, angenehmes Aroma etc.). Die Färbung kann durch die weißen Vegetationen von *Penicillium candidum* verhindert werden, wie beim Brikkäse. (Ztbl. Bakter., Parasitenk. II. Abt. 78. 93—95. 27/5. Prag.)

ENGEL.

A. J. Kluyver und H. P. Struyk, *Über die ersten chemischen Phasen des Hexosenabbaues bei der alkoholischen Gärung.* (Wechschr. Brauerei 46. 51—55. 9/2. — C. 1929. I. 1360.)

KOLBACH.

Bruno Kisch und Jesaja Leibowitz, *Über die Kinetik der Acetaldehydbildung bei der alkoholischen Gärung mit Trockenhefe.* Die von NEUBERG u. HIRSCH (C. 1920. II. 29) mit frischer Hefe ausgeführten Unterss. wurden von den Vf. auf Trockenhefe ausgedehnt. Sie bedienten sich der von NEUBERG u. REINFURTH (C. 1918. II. 915) sowie der von NEUBERG u. GOTTSCHALK (C. 1924. II. 491) angegebenen Methodik. Unter optimalen Bedingungen des Sulfit-Zuckermengenverhältnisses u. der Konz. dieser beiden Stoffe (2—5% Sulfit, 1—3% Zucker) verläuft die Aldehydbldg. als prakt. lineare Rk. In Bestätigung der von NEUBERG u. Mitarbeitern erhobenen Befunde zeigte sich, daß die Aldehydbldg. von Temp.-Veränderungen wenig beeinflusst wird; die optimale Zone erstreckt sich von 31—38°. (Biochem. Ztschr. 207. 384—94. 13/4. Köln, Physiol. Inst., Univ.)

SIMON.

Charles Richet und L. Braumann, *Beschleunigende Wirkung von sehr kleinen Lanthansalzmenngen auf die Gärung.* Lanthansulfat übt in Konz. von 10^{-2} g pro l eine

beschleunigende Wrkg. auf die Milchsäuregärung aus u. verhält sich darin ebenso wie eine Reihe anderer Metallsalze (Zn, Ag, Pt, Th, V usw.). (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 1198—99. 6/5.) WEIDENHAGEN.

Yusuke Sumiki, *Versuche über die Gärungsprodukte mittels Schimmelpilzen.* III. *Cytospora dammosa*. Aus einer Nährlsg. mit Glucose 10,0 Pepton oder NH_4 -Sulfat 0,10, KH_2PO_4 0,015, K_2HPO_4 0,015, MgSO_4 0,010, CaCl_2 0,010, NaCl u. FeCl_3 Spuren, W. 100 g wurden A., *Fuselöl*, *Acetaldehyd*, *Bernsteinsäure* u. *Essigsäure* erhalten. (Bull. agricult. chem. Soc. Japan 4. 13—15. 1928. Tokyo, Staats-Univ. Sep.) GROSZFELD.

Handbuch der pathogenen Mikroorganismen. 3. erw. Aufl. Hrsg. von W. Kolle, Rudolf Kraus, Paul Uhlenhuth. [10 Bde.] Bd. 1, Tl. 1. 2. Jena: G. Fischer; Berlin u. Wien: Urban & Schwarzenberg 1929. 4°. M. 102. 20; Hldr. M. 115.—. 1, 1. (XII, 662 S.) — 1, 2. (VIII S., S. 663—1334.)

E. Tierchemie.

Jan Straub, *Der Unterschied in osmotischer Konzentration zwischen Eigelb und Eiklar*. Nach Verss. mit **Martje J. J. Hoogerduyn**. (Vgl. C. 1928. I. 1338.) Best. des F. u. der Zus. von *Eigelb* u. *Eiklar*. Der in frischen, von Eiklar freiem Eigelb gefundene W.-Geh. (47,4%) ist niedriger als der in der Literatur angegebene; die Zahlen für Cl, K u. Na weichen von denjenigen von **RAGNAR BERG** (Die Nahrungs- u. Genußmittel [1913]) erheblich ab. Außer einem Unterschied zwischen Eigelb u. Eiklar in bezug auf die totale osmot. Konz. (F. —4,60 bzw. 0,45°) besteht auch ein Unterschied in dem Geh. an K, Na u. NaCl (auf das vorhandene W. berechnet); das Eigelb frischer Eier ist zuckerfrei, H_2CO_3 finden sich in geringer Menge im Eiklar, nicht im Eigelb, *Milchsäure* im Eigelb, nicht im Eiklar. Die osmot. wirksamen Mengen von NH_4 , Mg, Ca, PO_4 u. SO_4 sind gering. — Vf. nimmt an, daß die ganze Konz. an wasserl. Stoffen im W. des Eiklars bzw. Eigelbs osmot. wirksam ist; *Handelsecithin* aus Eigelb entzieht einer NaCl-Lsg. kein Salz. Weder die von **SCHREINEMAKERS** betrachteten Zustände noch **DONNANS**che Gleichgewichte können die gefundenen osmot. Gegensätze erklären. Überlegungen über den Druck in Membransystemen zwingen zu dem Schluß, daß der in lebenden Eiern wochenlang aufrecht erhaltene stationäre Zustand kein Gleichgewichtszustand sein kann, die notwendige Energielieferung ist eine Lebenserscheinung. Verss. an frischen, konservierten u. durch Kälte getöteten *Eiern* u. Eiern mit Zusatz von Giften (Morphin, Cocain, KCN) ergaben, daß mit dem Leben auch der osmot. Gegensatz verschwindet. (Ein geringer verbleibender Gefrierpunktsunterschied von 0,03—0,05° rührt wahrscheinlich von Lebensresten her.) Nach Beobachtungen von **L. K. Wolff** enthält in frischen Eiern das Eiklar Spuren Zn, das Eigelb Spuren Cu, in konservierten Eiern sind beide Metalle im Eigelb u. im Eiklar. Der arbeitsleistende Lebensprozeß muß an der Dotterhaut lokalisiert sein. Die Dotterhaut des lebenden Eies ist nach beiden Richtungen sowohl für W. als auch für gel. Stoffe permeabel. Vf. nimmt ferner an, daß der Konz.-Abfall plötzlich an der Dotterhaut stattfindet; Konz.-Unterschiede innerhalb des Eiklars ließen sich bei einer Unters. des Cl-Geh. an verschiedenen Stellen eines frisch gekochten Eiklars nicht feststellen. Die Intensität der Atmung u. der Glucosegeh. des Eies genügt mehr als 100-mal, um die kleinen täglichen Energiemengen (0,01 Cal. in 24 Stdn.) für die Erhaltung des osmot. Gegensatzes zu liefern. Aufstellung eines elektr. Schemas für die Verwendung der Atmungsenergie zur Arbeitsleistung, bei der die Membran die Rolle eines Verbrennungselementes spielt. Diskussion verwandter Erscheinungen u. Hypothesen. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48. 49—82. 15/1. Amsterdam, Lab. van den Keuringsdienst van Waren.) KRÜ.

Ardoino Martini, *Über das Vorkommen von Nickel in den Knochen*. Pulver des Oberschenkelknochens eines Ochs gab auf dem Objektträger mit verd. HCl u. 4%ig. Kollodiumlsg. die Nickelrkk. mit Dimethylglyoxim u. mit $\text{CsCl} + \text{Na-Selenit}$. Auch im Oberschenkel u. Schläfenbein des Menschen ließ sich so Ni nachweisen. Daraus, sowie aus dem Nachweis von Ni in *Gelatine* schließt der Vf., daß Ni ein n. Bestandteil der Mineralsalze der Knochen ist. (Mikrochemie 7. 235. Rosario de Santa Fé, Argentinien, Univ.) BLOCH.

K. Scharrer und **J. Schwaibold**, *Zur Kenntnis des Jods als biogenes Element*. XV. u. XVI. Mitt. (XIV. vgl. MAURER u. DUCRUE, C. 1929. I. 3004.) XV. Mitt. *Tierische Organe und Produkte und deren Jodgehalt*. Der Jodgeh. in den Organen Herz, Leber, Lunge, Niere u. Milz, sowie in Fett u. Muskel des Schweines schwankt bei (absolut genommen) geringer Menge (5,5—40 g-%). Auf perorale Gaben von anorgan. J reagieren nur Leber, Niere u. Milz mit erhöhtem J-Geh. — Der J-Geh. der Milch

von Kühen auf Marschweide bzw. bei Verfütterung von Heu der Marschweide erwies sich als nur 50% höher. Milch von Kühen u. Schafen auf Weide mit Meeresüberflutung zeigte eine 300—800%ig höhere Jodierung als Milch in Oberbayern u. Schweiz.

XVI. Mitt. *Jodvorkommen in Futtermitteln und künstlichen Düngemitteln.* Übersicht der J-Gehh. von Futtermitteln (Heu, Grummet, Kleeheu, Weizenstroh, Weizenkleie, Haferstroh, Haferschrot, Bohnenstroh, Maisschrot, Sojabohnenmehl, Erdnußkuchenmehl, Leinmehl, Malzkeime, Fleischmehl, Fischmehl, Futterkalk, Kartoffel). Futtermittel marinen Ursprungs erweisen sich als besonders jodreich. Auch das Jodvork. in künstlichen Düngemitteln wurde untersucht: KCl, K₂SO₄, Kainit, (NH₄)₂SO₄, NaNO₃, Ca(NO₃)₂, Leunasalpeter, Harnstoff, Kalkstickstoff, Amberger Reibphosphat, Dicalciumphosphat (von HEUFELD), Rhenaniaphosphat, Rohphosphat (LeCa-Kreide), Thomasmehl, Superphosphat. Nur in den Rohphosphaten wurde höheres Jodvork. gefunden; auffallend ist auch der relative hohe J-Geh. des Superphosphats. Im Chilealpeter kommt fast alles Jod als Jodat vor. Ein *Trennungsv erfahren von Jodid, Jodat u. Perjodat* nebeneinander wird für diese Unters.-Zwecke angegeben. (Biochem. Ztschr. 195. 228—37. 1928. Weihenstephan bei München.) PFLÜCKE.

H. H. Mitchell and T. S. Hamilton, *Biochemistry of the amino acids.* New York: Chemical Catalog Co. 1929. (590 S.) 8°. (Amer. Chemical Soc. monograph 48). \$ 9.50.

E_g. Tierphysiologie.

G. C. Santesson, *Einiges über die Wirkungen von „Nervenreizhormonen“ sowie von gewissen Nervengiften.* Übersicht. (Arch. Science biologique 12. 19—25. 1928. Stockholm, Pharmakol. Abt. d. Carolin. medico-chirurg. Inst. Sep.) WADEHN.

E. Larson, O. Bergeim, D. J. Barber and N. F. Fisher, *Die Wirkung von Hypophysenvorderlappenextrakt auf die Geschlechtsdrüsen und das Wachstum.* Essigsäure u. alkoh. Auszüge aus den Vorderlappen der Hypophyse von Rindern hatten auf das Wachstum von Ratten keinen Einfluß. Die Extrakte waren giftig für die Follikel der Ovarien u. hinderten deren Entw. Die tox. Prodd. sind in 50%ig. A. l. u. bestehen zum Teil aus Eiweißkörpern. Eine geringe Degeneration des Ovars verlängert den Brunstzyklus nicht. (Endocrinology 13. 63—72. Jan.-Febr. Tuscaloosa, Univ. of Alabama, Departm. of Physiol.) WADEHN.

C. I. Ürechia und L. Dragomir, *Über die Einwirkung des Hypophysenhinterlappenextrakts auf den Gehirndruck.* Injektion von Hinterlappenextrakt (Pituglandol ROCHE) erhöht den Druck in der Cerebrospinalfl. (Compt. rend. Soc. Biologie 100. 384—85. 8/2.) WADEHN.

K. Mori, *Einfluß von Schilddrüse und von Insulin auf die Oxydasen in verschiedenen Organen.* Die intravenöse Zuführung von Insulin u. von Schilddrüsenextrakt hat eine Steigerung des Oxydasengeh. besonders in Herz u. Niere zur Folge. (Folia endocrinologica Japonica 2. 40—41. 1927. Kyoto, I. Med. Klin., Univ.) WADEHN.

David H. Bøggild, *Untersuchungen über die Insulinanwendung vom Portalsystem an Hunden.* Wird Insulin bei vorhandener ECKscher Fistel in die obere oder untere Körperhälfte injiziert, bzw. subcutan oder von Venen des großen Netzes direkt ins Pfortadersystem injiziert, so ist die blutzuckersenkende Wrkg. unverändert. (Acta pathol. microbiol. Scandinavica 5. 118—27. 1928. Aarhus, Danmark, Surg. Dep. of Kommunehospital. Sep.) MEIER.

René Hazard, *Pharmakodynamische Untersuchung chemisch definierter Guanidin-abkömmlinge, die den Blutzucker herabsetzen.* Übersicht über die Literatur der hypoglykäm. wirkenden Guanidinderivv. Arginin bewirkt beim Hund keine Veränderung des Blutzuckerspiegels. (Journ. Pharmac. Chim. [8] 9. 371—80. 16/4.) HARMS.

M. Chasanow, *Über den Blutzucker bei Herzkrankheiten.* Bei Herzklappenfehlern ist oft ein niedriger Blutzuckerspiegel zu beobachten, bei Kardiosklerose u. Herzinsuffizienz ist der Blutzuckerspiegel n. Die Glykämiekurven nach Glucosebelastung bei Herzklappenfehlern zeichnen sich durch eine Verlängerung sowohl des ansteigenden, als auch des absinkenden Teiles der Kurve aus, die maximale Erhebung in % ist oftmals höher als in der Norm. Der Charakter der Glykämiekurve nach Belastung bei Kranken mit Herzklappenfehlern weist auf eine träge Rk. des insulären App. hin. Die Zusammenstellung dieser trägen Rk. mit der Tendenz zu Nüchternhypoglykämie bei Kranken mit Herzklappenfehlern deutet auf eine Abschwächung der dem Insulin antagonist. Einflüsse auf den Blutzucker als Ursache der Hypoglykämie hin. (Klin. Wehschr. 8. 934—36. 14/5. Leningrad, Medizin. Inst.) FRANK.

S. Prikadowizky und M. Brestkin, *Äußere Sekretion der Verdauungsdrüsen und Blutchemismus*. I. Mitt. *Alkalireserve und Chloride im Blut*. Die Verss. wurden an Hunden angestellt, bei denen zum Teil die Ösophagotomie, Magen fisteln oder ein PAWLOWSCHER isolierter Blindsackmagen gemacht waren. — Die Alkalireserve steigt im Plasma des Arterienbluts während der Sekretion von Magensaft an, sie sinkt während der Sekretion alkal. Verdauungssäfte. — In Nüchternheit ist die Alkalireserve viele Stdn. lang konstant. — Bei n. Verdauung hängt die Verschiebung der Alkalireserve von der Art der Nahrung u. von der Verdauungsphase ab, u. zwar steigt die Alkalireserve nach Fütterung mit magerem Fleisch in den ersten 2 Stdn. dauernd stark an, um dann allmählich zum Normalwert zurückzukehren. Nach Brotfütterung steigt sie in den ersten 3 Stdn., aber nicht so stark wie nach Fleisch u. sinkt gegen das Ende der Verdauung unter den Normalwert. Nach Fettfütterung sinkt die Alkalireserve in den ersten 3 Stdn. u. nimmt dann in den weiteren 3—4 Stdn. dauernd zu. — Zur gleichen Zeit, in der die Alkalireserve steigt, nimmt während der Magensaftsekretion der Cl-Geh. im Blut ab. Dieser nimmt umgekehrt zu während der Absorption von alkal. Verdauungssäften, gleichzeitig mit Absinken der Alkalireserve. (Ztschr. ges. exp. Medizin 64. 494—505. 18/2. Leningrad, Physiol. Lab. d. milit.-med. Akad.)

F. MÜLLER.

Gaetano Viale und Luigi Napoleoni, *Der Mechanismus der Pilocarpinhyperglykämie*. Der Inhalt deckt sich mit dem der C. 1929. I. 1708 referierten Arbeit. (Biochimica Terapìa speriment. 15. 421—24. 31/12. 1928. Rosario S. Fé, Univ., Physiolog. Inst.)

REICH.

T. Kohno, *Über den Einfluß der Nebennierenrinden- und Markextrakte auf den Gehalt der Blutfette und -lipide*. Die subcutane Zuführung von Nebennierenrindenextrakt vermindert, die subcutane Zuführung von Nebennierenmarkextrakt vermehrt den Lipidspiegel im Blut von Kaninchen. (Folia endocrinologica Japonica 3. 1—2. 1927. Kyoto, I. med. Klin., Univ.)

WADEHN.

I. M. Rabinowitch, *Der Cholesteringehalt des Blutplasmas beim Diabetes mellitus*. Eine statistische Untersuchung auf Grund von 2000 Bestimmungen an 385 Fällen. Der Cholesteringeh. des Blutplasmas steht in einer Beziehung zu der Schwere des diabet. Zustandes. Besteht eine Blutzuckererhöhung ohne Veränderung des Cholesterins, handelt es sich um einen leichter anzusehenden Fall, ist der Cholesteringeh. ebenfalls erhöht, ist der Fall schwerer zu beurteilen. Aus der gleichzeitigen Best. des Cholesterins kann man den Fortschritt der Therapie oder die Notwendigkeit der Insulinanwendung ableiten. (Arch. internal Medicine 43. 363—71. März. Montreal, Montr. General Hospital.)

MEIER.

I. M. Rabinowitch, *Der Cholesteringehalt des Blutplasmas beim juvenilen Diabetes*. (Vgl. vorst. Ref.) Im großen u. ganzen gleiche Verhältnisse wie beim Erwachsenen. Besonders deutlich ist bei Kindern festzustellen, daß immer in den Fällen, wo eine Herabsetzung der Insulindosis wegen eintretender Glykosurie unmöglich ist, der Cholesteringeh. im Plasma hoch ist. (Arch. internal Medicine 43. 372—75. März.) MEI.

Sophie Kasarnowsky, *Einige physikalisch-chemische Eigenschaften der antitoxischen und normalen Seren*. Unter Berücksichtigung der Bedeutung des pH für die Wechselswrg. zwischen Normal- bzw. Immusera u. Berlinerblausol ergibt sich, daß das Koagulations- u. Peptisationsvermögen beim antitox. Diphtherieserum bedeutend schärfer ausgeprägt ist als beim n. Inaktivierung durch 1-std. Erhitzen auf 58° erhöht die Peptisationsfähigkeit der Normalsera. — Antitox. Diphtheriesera gelatinieren bei größerem pH als n. Keine Proportionalität zwischen Gelatinierung u. antitox. Titer des Serums. Erwärmung wirkt bei den Normalsera auf die Gelatinierung im gleichen Sinne wie auf die Koagulation. — Vf. schließt, daß das antitoxe Ausgangsserum in Summa mehr negative Ladungen enthält als das n. (Kolloid-Ztschr. 47. 351—57. April. Leningrad, Bakteriolog. Inst. „Pasteur“.)

KRÜGER.

John B. Devine und G. O. Broun, *Beobachtungen über Urobilinogen im Harn*. Die Ausscheidung von Urobilinogen ist bei Erkrankungen der Leber erhöht, doch findet sich dies auch in Fällen, wo eine erkennbare Lebererkrankung nicht vorliegt. Urobilinogenerhöhung wird gefunden bei sekundärer u. perniciosöser Anämie, bei Nephritiden u. bei renaler Glykosurie. Die Verwendung der Urobilinogenbest. zur Erkennung von Lebererkrankungen scheint also nicht sicher. (Proceed. Soc. exp. Biology and Medicine 25. 502. 1928. St. Louis, Univ., School of Med. Sep.) MEIER.

Robert Gesell, *Die Regulation der Atmung*. XXIX. *Lymphacidität und Lymphstrom während der Störung der Oxydationen infolge Vergiftung mit Cyanid*.

Mit Hilfe der Chinhydronelektrode wurde die p_H der Lymphe aus dem Ductus thoracicus bei Vergiftung mit NaCN (0,002 Mol. intravenös) bestimmt. Wenn die Atmung nicht künstlich verändert wurde, nahm die p_H in der Lymphe während des Stadiums der Reizung der Atmung infolge O₂-Mangels gewöhnlich ab, stieg dann während der Rückkehr zunächst über den Normalzustand u. fiel zur Norm. Wurde die Lungenatmung künstlich konstant gehalten, so vermehrte Cyanidvergiftung die p_H in der Lymphe zunächst während der Störung der Oxydationen u. auch bei der Rückkehr zur Norm. Die Änderungen in der Rk. von Lymphe u. Blut verliefen parallel. Im Vergleich zur Lymphe erwies sich die p_H des Plasmas um 0,11—0,29 stärker alkal. — Bei der *Cyanidvergiftung* nimmt der Lymphstrom deutlich zu. Die Lymphe ist getrübt u. enthält Blutzellen. — Die anfängliche Abnahme in der p_H der Lymphe bei natürlicher Atmung ist die Folge von gesteigerter Abdunstung von CO₂, die anfängliche Zunahme der p_H in der Lymphe bei konstant gehaltener Lungenatmung die Folge von stärkerer Oxydation u. vermehrter Bldg. fixierter Säuren. Die schließliche Zunahme in der Acidität in beiden Fällen ist die Folge der Anhaufung von anaeroben Stoffwechselprod. Die Permeabilität der Capillaren ändert sich je nach dem Stand der Oxydationen in den Organen. (Amer. Journ. Physiol. 88. 554—61. 1/4. Ann Arbor, Univ. of Michigan Dept. of Physiol.) F. MÜLLER.

Walter Glazer, Regulation der Atmung. XXX. Die Wirkung mechanischer Asphyxie und der Beibringung von Kohlendioxyd, Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat und Cyannatrium auf den Reflex des vorderen Tibialmuskels des Hundes. (XXIX. vgl. vorst. Ref.) Durch einzelne Induktionsschläge wurde das zentrale Ende des durchtrennten Tibialnervs gereizt, dadurch erfolgt Kontraktionsreflex des vorderen Tibialmuskels. Dieser Reflex nahm zu bei niedriger Alveolar-O₂-Spannung, ferner bei NaCN-Vergiftung, nach mäßigen Dosen von Na₂CO₃ u. bisweilen bei mechan. herbeigeführter Asphyxie, wenn O₂-Mangel bestand. Der Reflex war vermindert bei hoher CO₂-Spannung u. auch bei mechan. herbeigeführter Asphyxie, wenn die CO₂-Spannung vermehrt war. — Atmung von reinem O₂ änderte den Reflex nicht. — Atembewegungen u. Reflexerregbarkeit werden in ähnlicher Art verändert durch Störung der Oxydationsprozesse, dagegen im entgegengesetzten Sinne beeinflusst, wenn der CO₂-Austausch zwischen Blut u. Geweben geändert wird. (Amer. Journ. Physiol. 88. 562—69. 1/4. Ann Arbor, Univ. of Michigan Dept. of Physiol.) F. MÜLLER.

St. Weiser und A. Zaitschek, Der Einfluß des Jodes auf das Rindern. Bei-Fütterung von KJ erwies sich als günstig zur Verhütung des Umrinderns u. zur Unterstützung des Rinderns infolge Regelung der Brunst. (Fortschr. d. Landwirtschaft. 4. 275—77. 1/5. Budapest.) GRIMME.

St. Weiser und A. Zaitschek, Weitere Versuche über den Einfluß einer Jodfütterung bei trächtigen Sauen auf Wurfgewicht und Entwicklung der Ferkel. Die Beigabe von Jod im Futter der trächtigen Sau zeitigte einen bemerkenswert günstigen Einfluß auf die Entw. der Ferkel. (Fortschr. d. Landwirtschaft. 4. 229—30. 15/4. Budapest.) GRIMME.

E. Friedberger und A. Abraham, Über den Nährwert von rohen und gekochten Hühnereiern. Während ausschließlich Volleifütterung, bedingt durch Giftwrkkg. des Eiklars bei gekochten Eiern zu geringeren Schäden führt als bei rohen, ist nach den mitgeteilten Verss. an Ratten der Anschlagwert des Rohdotters dem des gekochten bedeutend überlegen. (Volksernährung 4. 182—83. 20/6.) GROSZFELD.

Kurt Stockert und Edmund Grünsteidl, Zur Frage der Schädlichkeit vegetabiler Kindermilch. Verss., ob durch gelegentliche Beimischung bitterer Mandeln infolge HCN-Abspaltung Schädigungen bei der Kinderernährung eintreten können. Es zeigte sich zunächst, daß die Hydrolyse des Amygdalins durch Emulsion bei den gewählten Bedingungen in reinem W. am größten (61,1—81,1%), im Milchserum geringer (42,9%) in Milchserum u. Gemüseabkochung am geringsten war. Erhitzen der Milch auf 80° bewirkt ein sicheres Abtöten der Fermente. Magensaft bewirkte etwa 4%, Darmschleimhaut u. Pankreasdrüse etwa 2% Hydrolyse. Insgesamt betrachtet besteht bei Milch aus 100% bitteren Mandeln die Möglichkeit einer Schädigung des Säuglingsorganismus, bei 50% nicht mehr, wogegen bereits 10% sich bei der Sinnenprobe leicht zu erkennen geben, so daß prakt. keine Schäden zu befürchten sind. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 57. 326—38. April. Wien, III. Handelsakademie.) GROSZFELD.

M. Hindhede, Bemerkungen über Vitamine, Butter oder Margarine. Auf Ausführungen von HAHN (C. 1929. I. 2439) wird erwidert, daß die angebliche Xerophthalmie-epidemie in Dänemark infolge Margarinegenusses statt Butter eine irrite statist. Schluß-

folgerung ist. Bei $\frac{1}{4}$ l Vollmilch u. Kohlgenuß täglich ist nach Vi. Butter überflüssig. (Volksernährung 4. 183—84. 20/6. Kopenhagen.) GROSZfeld.

v. Hahn, *Erwidern auf die Bemerkung über Vitamine von M. Hindhede.* (Vgl. vorst. Ref.) Neben Vitaminfreiheit ist auch Vitaminarmut u. dadurch bedingte Schädigung der Gesundheit zu berücksichtigen. Die bei Margarine als Fettquelle nötige abwechslungsreiche Kost trifft bei großen Volksschichten besonders auch Kindern nicht zu. (Volksernährung 4. 184—85. 20/6.) GROSZfeld.

Th. Sutoris, *Zur Frage der Ultraviolettbestrahlung der Kindermilch.* Erörterungen über Einfluß der Bestrahlung auf die Heilung u. Verhütung der Rachitis. Verss. an Meerschweinchen sind nur mit größter Vorsicht ohne weiteres auf den Menschen übertragbar. (Milchwirtschaftl. Ztbl. 58. 201—02. 15/6. Berlin.) GROSZfeld.

René Fabre und Henri Simonnet, *Einige Betrachtungen über die Prüfung des bestrahlten Ergosterins.* Über die Natur des *antirachit.* Faktors kann man auch jetzt nur Hypothesen äußern, da Präparate mit gleichem biolog. Heilwert sich bei der Digitoninfällung u. bzgl. ihrer Drehung u. Absorptionsspektren ganz verschieden verhalten. Durch fraktionierte Krystallisation kommt man nicht zu einem biolog. aktiveren Prod. Der *antirachit.* Faktor scheint ein Zwischenprod. der photochem. Modifikation des Ergosterins zu sein. (Journ. Pharmac. Chim. [8] 9. 331—38. 1/4.) HARMS.

A. F. Hess, W. C. Russell, M. Weinstock und H. Rivkin, *Beziehung des antirachitischen Faktors zur Fortpflanzung bei Hühnern.* Gruppen von Hühnern werden Herbst u. Winter auf einer Kost mit Mangel an *antirachit.* Vitamin u. unter Zufuhr dieses Faktors durch Lebertran gehalten. Im Frühling legte die Gruppe mit Mangel an *antirachit.* Vitamin weniger Eier mit niedrigerem Geh. an *antirachit.* Faktor, befruchtete Eier kommen nicht zum Ausschlüpfen, die Lebern dieser Hühner waren vitaminarm. Der Ca-Geh. des Blutes war bei beiden Gruppen hoch. Das Verh. des Vitamins, das im Ei des n. genährten Huhns hoch ist, wird während der Entw. des Embryo untersucht. Die Leber des Embryos u. der gesamte Embryo enthält kein Vitamin nach dem Ausschlüpfen aus dem Ei. (Proc. Soc. exp. Biology and Medicine 25. 651—52. 1928. New York, Columbia Univ., Dep. of Pathol. Sep.) MEIER.

E. S. Guzman Barron, Louis B. Flexner und L. Michaelis, *Oxydations-Reduktionssysteme von biologischer Bedeutung.* III. *Der Mechanismus des Cysteinpotentials an der Quecksilberelektrode.* (II. vgl. MICHAELIS u. BARRON, C. 1929. II. 30.) An einer Hg-Elektrode in KCN-Lsg. findet reversibel die Rk.: $\text{Hg} + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{CN})_2 + 2e^-$ statt; Hg geht in Lsg., wenn Hg u. eine KCN-Lsg. den negativen Pol eines galvan. Elementes bilden. Außer $\text{Hg}(\text{CN})_2$ entstehen noch andere Hg-CN-Komplexe. Daß das System Hg-KCN-Lsg. die Eig. eines Reduktionsmittels besitzt, geht aus folgenden Beobachtungen hervor: 1. Red. von Phenolindophenol durch ein Gemisch von $\frac{1}{15}$ -mol. Na_2HPO_4 , Hg u. KCN; 2. O_2 -Verbrauch durch KCN in Ggw. von Hg (Verss. im WARBURG'schen Mikrorespirationsapp.). Beim Schütteln von Hg mit KCl-Lsg. tritt auch noch bei hoher Konz. (4-mol.) kein meßbarer O_2 -Verbrauch auf; O_2 -Verbrauch mit KJ bei 0,1-mol. Lsgg. zu vernachlässigen, bei 1-mol. Lsgg. merklich; mit KCN noch bei 0,01-mol. Lsgg. deutlich; 3. Vf. bilden eine Kette mit Hg in KCN-Lsg. als eine Halbzelle u. einer blanken Pt-Elektrode in Methylenblaulsg. als andere Halbzelle (Methylenblau u. KCN in $\frac{1}{5}$ -mol. Na_2HPO_4 gel.) entlüften das Farbstoffsystem u. verbinden beide Halbzellen; es fließt ein Strom, u. der Farbstoff ist in 1 Stde. vollständig red. — Beim Schütteln von Hg mit *Cystein*lsgg. entstehen Komplexe wie beim Schütteln von *Cystein*lsgg. mit $\text{Hg}(\text{II})$ -Verb. (vgl. BRENZINGER, Ztschr. physiol. Chem. 16 [1892]. 552) u. zwar bei nicht zu hohem pH nadelförmige Krystalle, bei $\text{pH} > 9,5$ kugelige Krystalle, die bei $\text{pH} = 7$ in die Nadeln übergehen. *Cystein*lsgg. in Kontakt mit Hg absorbieren O_2 bei $\text{pH} = 1-12$; auch Farbstoffe werden reduziert. Die Ergebnisse lassen sich durch die Rk.: $2\text{RSH} + \text{Hg} \rightleftharpoons (\text{RS})_2\text{Hg} + 2\text{H}^+$ erklären, die in Ggw. eines H-Acceptors reell ist; die komplizierteren Komplexe können aus der primären Verb. $(\text{RS})_2\text{Hg}$ hervorgehend u. mit ihr im Gleichgewicht befindlich gedacht werden. Hg in *Cystein*lsg. arbeitet als eine angreifbare Elektrode. Das *Cystein*potential an Hg ist durch die Gleichung:

$$E = E_0 - RT/F \cdot \ln \frac{[\text{RSH}]}{[(\text{RS})_2\text{Hg}] + RT/F \cdot \ln [\text{H}^+]}$$

darzustellen, wobei $[(\text{RS})_2\text{Hg}]$ in Abwesenheit von O_2 durch Rk. zwischen RSH u. Hg so wenig geändert wird, daß es bei der Auswertung von Verss. in die Konstante einbezogen werden kann. Es ist unrichtig, von einem „*Cystein-Cystinsystem*“ an Hg zu sprechen; potentialbestimmend ist das System „*Cystein-Hg-Cysteinat*“. Die

Werte des Cysteinpotentials an Hg sind nicht diejenigen, die zur Charakterisierung der Reduktionsintensität des Cysteins unter physiolog. Bedingungen erforderlich sind. (Journ. biol. Chemistry 81. 743—54. März. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ.) KRÜ.

E. Babski, *Zur Frage des Sodaeinflusses auf die Sekretionstätigkeit der Magendrüsen*. Längere Einführung von Soda per os u. per rectum bei Hunden ergab eine Tendenz zur Erhöhung der Magensaftmenge. Nach Unterbrechung der Sodaeinführung ist die Magensaftbildung erhöht. Der Charakter der Sekretionskurve ändert sich nicht bei chron. Na₂CO₃-Einführung. Die Acidität steigt unbedeutend. Einführung von 0,5—4 g Soda in rectum $\frac{1}{2}$ —2 Stdn. vor dem Essen rief in der Sekretionstätigkeit der Magendrüsen keine Veränderungen hervor; Soda stellt demnach bei Einführung in rectum keinen sekretionshemmenden Stoff dar. (Journ. exp. Medizin [russ.: Shurnal experimentalnoj Mediziny] 1. 124—38. 1928. Sep.) SCHÖNFELD.

Burrill B. Crohn, *Die klinische Anwendung von kolloidalem Aluminiumhydroxyd als Mittel, um die Säure des Magens abzustumpfen*. Das kolloidale, neutral reagierende Al-Hydroxyd wurde in zahlreichen Fällen von Störungen der Magensekretion mit zu hoher Salzsäureausscheidung mit objektivem u. subjektivem Erfolg angewandt. Es beschleunigte die Entleerung des Magens u. hatte keine schädigenden Nebenwirkungen, ist daher auch bei Magengeschwüren in kleinerer Menge längere Zeit hindurch erlaubt. (Journ. Lab. clin. Med. 14. 610—14. April. New York.) F. MÜLLER.

Rudolf Schönheimer, *Über eine eigenartige Störung des Kohlehydratstoffwechsels*. Die abnorm vergrößerte Leber u. Niere eines an Grippe verstorbenen Kindes zeigten einen hohen Geh. von Glykogen — 36,82% in der Niere, 33,72% in der Leber auf Trockensubstanz berechnet — das sich durch Autolyse nicht zu Glykose abbauen ließ. Es wird angenommen, daß das Kind an einer unbekanntem, durch Störung des fermentativen Glykogenabbaus gekennzeichneten Stoffwechselerkrankung litt, für welche klin. Symptome fehlen. (Ztschr. physiol. Chem. 182. 148—50. 15/5. Freiburg i. Br., Univ.) GUGGENHEIM.

Erich Urbach und Grete Sicher, *Beiträge zu einer physiologischen und pathologischen Chemie der Haut*. III. Mitt. *Der Zuckergehalt der Haut unter physiologischen und pathologischen Bedingungen*. (I. vgl. C. 1929. I. 917.) Der Zuckergehalt der n. Haut beträgt (in Klammern Blutzuckerwert): Mensch 47 mg-% (98 mg-%), Kaninchen 117 mg-% (109 mg-%), Meerschweinchen 119 mg-% (117 mg-%), Ratte 80 mg-% (83 mg-%), Hund 60 mg-% (92 mg-%), Maus 53 mg-% (108 mg-%). Nach Zuckerbelastung steigt der Geh. der Haut an Zucker an, zeitlich etwas später als die Blutzuckerkurve, besonders beim Diabetiker, kehrt wie der Blutzucker dann zur Norm zurück. Durch Insulin wird der Blutzucker der Haut ähnlich wie im Blut herabgesetzt. Bei manchen Dermatosen, z. B. Ekzem, Pruritus, Furunculosis, werden bei Zuckerbelastung diabetesähnliche Haut- u. Blutzuckerkurven gefunden ohne manifesten Diabetes, bei anderen, z. B. Ulcus cruris, Kurven, in denen trotz Erhöhung des Blutzuckers keine Erhöhung des Hautzuckers erfolgt, was als eine Unfähigkeit, Glucose zu fixieren, aufgefaßt wird. (Arch. Dermat. Syphilis 157. 160—82. Wien. Dermatol. Univ.-Klinik.) MEIER.

Raoul M. May, *Mikrochemische Untersuchungen am Nervensystem*. II. *Wasser, Stickstoff, Schwefel und Phosphor des Gehirns im Verlauf einer traumatisch experimentellen Encephalitis*. (I. vgl. C. 1928. II. 365.) In dem entzündlich veränderten Gewebe des Meerschweinchenhirns nimmt W. leicht zu. N steigt an, vielleicht aber nur relativ. Noch stärker ist die mit dem oxydativen Zerfall der Nervenzellen zusammenhängende S-Zunahme. P nimmt dagegen ab. Etwa 29 Tage nach dem Eingriff zeigt das Gewebe, das an Stelle des entzündlich degenerierten getreten ist, histochem. wie histolog. n. Verhalten. (Bull. Soc. Chim. biol. 11. 312—32. März. Paris, Labor. de Chim. biol. Inst. Pasteur.) OPPENHEIMER.

F. K. Theo Schwarz, *Lichtelektrische Erscheinungen an biologisch aktiven Eisenpräparaten*. Vf. benutzte die Tatsache, daß man mit genügend kurzwelligem Licht aus Metall Elektronen auszulösen vermag, zur Feststellung der lichtelektr. Empfindlichkeit verschiedener Fe-Verbb. u. zwar von: Ferrum reductum pro analysi, Fe-Pulver der I. G. Farben C. 24 I, Teilchengröße meist bei 3,6, Fe-Pulver der I. G. Farben E. 444 I, Teilchengröße meist bei 1,5, Eisenrot MO (Eisenoxyd I. G. Farben), Teilchengröße 101 = 0,101, techn. Siderac Promonta, reines Siderac Promonta. Das biolog. wirksame Fe-Präparat, das benzidin-akt. u. magnet. Siderac besitzt auch die größte lichtelektr. Empfindlichkeit. Diese, bei der es sich um Freiwerden von Elektronen, wahrscheinlich um Valenzelektronen, handelt,

bietet vielleicht den Schlüssel zum Verständnis der bisher nicht restlos geklärten Effekte u. Qualitäten des biolog. aktivsten Eisenoxyds Siderac. Zur Durchführung der lichtelektr. Messungen wurde eine von M. HALLWACHS angegebene, etwas modifizierte Apparatur angewendet. (Klin. Wehschr. 8. 923—24. 14/5. Heidelberg, Univ.) FRANK.

W. Kikuth und P. Regendanz. *Über die Beziehungen der chemotherapeutischen Mittel zum „Retikuloendothel“.* Die Tatsache, daß bei entmilzten u. mit Eisenzucker blockierten Mäusen die Abheilung einer experimentellen Trypanosomeninfektion durch *Germanin* aufgehoben ist, wird bestätigt. Hier läßt sich die Ausschaltung einer Schutzfunktion der Milz nicht sicher nachweisen. Dagegen ist die Lebensdauer entmilzter u. mit *Tryp. gambiense* infizierter Ratten wesentlich kürzer als diejenige n. Tiere. Fällt die Schutzwrkg. der Milz bei Infektion der Ratte mit *Tryp. Lewisi* fort, so wirkt *Arsenophenylglycin* schlechter; die Ausschaltung des übrigen Endothels durch Speicherung von Eisenzucker ist belanglos. Die Naganainfektion von Kaninchen u. Meer-schweinchen wird auch bei Milzexstirpation u. Blockade von *Germanin* n. beeinflusst. In diesem Falle erleidet auch der Infektionsverlauf keine Veränderung, so daß Vff. schließen, daß nur dann das Retikuloendothel therapeut. Wrkgg. beeinflusst, wenn es, wie bei Ratten u. Mäusen, eine Wrkg. auf den Infektionsverlauf als solchen hat. (Ztschr. Immunitätsforsch. exp. Therapie 61. 422—32. 6/5. Hamburg, Inst. Schiffs- u. Tropenkrankh.) SCHNITZER.

I. Kritschewski und S. Kaganowa. *Zur Frage der antimutativen Wirkung des Germanins.* Das von MORGENROTH u. FREUND 1924 mitgeteilte Phänomen, daß bei mit Nagana infizierten Mäusen unterschiedliche Dosen von *Germanin* das Auftreten von Rezidiven nach Behandlung mit *Brechweinstein* verhüten (antimutative Wrkg.), wird an diesem Trypanosomenstamme u. an 7 weiteren Stämmen nachgeprüft. Es zeigt sich, daß nur bei dem von MORGENROTH benutzten Stamme die Befunde, wenn auch in schwächerem Ausmaße, zu bestätigen sind. Außerdem erhält man mit *Tryp. equiperdum* u. andeutungsweise mit *Tryp. pecaui* u. *cvansi* entsprechende Befunde. Eine unbedingte Allgemeingültigkeit kommt dem Phänomen aber nicht zu. (Ztschr. Immunitätsforsch. exp. Therapie 61. 478—85. 6/5. Moskau, Mikrobiol. Forschungsinstitut.) SCHNITZER.

Clifford S. Leonard. *Studien über die Pharmakologie der Wismutsalze. V. Verteilung von Wismut im Gewebe.* (IV. vgl. C. 1926. II. 1883.) Vf. untersucht den Wismutgeh. verschiedener Organe des Kaninchens nach Injektion von gerade nicht mehr letalen Mengen von Kaliumnatriumwismuttartrat, Natriumwismutcitrat u. Kaliumwismuttartrat. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 34. 333—346. Dez. 1928.) ZIMM.

Clifford S. Leonard und Robert B. Love. *Studien über die Pharmakologie der Wismutsalze. VI. Die Durchgängigkeit der Placenta für Wismut.* (V. vgl. vorst. Ref.) Die Placenta ist für Wismut nicht besonders durchgängig. Erst nach intramuskulärer Injektion von letalen Dosen löslicher oder unlöslicher Alkaliwismuttartrate passiert ein Teil die Placenta u. häuft sich besonders in der Niere des Embryos an, in Unterschied zum Arsen, das besonders in der Leber auftritt. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 34. 347—54. Dez. 1928.) ZIMMERMANN.

Clifford S. Leonard und Alfred F. Seibert. *Studien über die Pharmakologie der Wismutsalze. VII. Die Konzentration von Wismut im Blut von Hunden nach intramuskulärer Injektion von Wismutantitoxinen.* (VI. vgl. vorst. Ref.) Nach Injektion von 40—50 mg Wismut als Dinatriumwismuttartrat treten im Blut nachweisbare Mengen von Wismut auf (0,001—0,003 mg pro cem). Die Wismutkonz. in 24-std. Urinproben ist beständig höher als im Blut. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 34. 355—64. Dez. 1928. New Haven, Connecticut, YALE Univ.) ZIMMERMANN.

P.-L. Violle und A. Giberton. *Über die Aufhebung der oligodynamischen Kräfte des Kupfers durch Elektrolytlösungen.* Das Anion Cl hat keinen Einfluß auf die Oligodynam. Cu-Wrkg. SO_4 schützt bei $pH = 8$; PO_4 schützt immer, aber desto besser, je näher pH an 8 liegt. Die antitox. Wrkg. der Anionen scheint demnach auf einer Flockung zu beruhen. Die Unters.-Ergebnisse erinnern an die HARDYSche Regel nach der das Präzipitationsvermögen der Ionen für Kolloide mit entgegengesetztem Vorzeichen desto größer ist, je höher ihre Wertigkeit ist. Ähnlicher Befund bei den Kationen. K u. Na schützen die Vers.-Objekte (Fische) vor der Cu-Wrkg. nicht. Ca gewährt hohen, Mg u. Sr keinen Schutz. Die dreiwertigen Ce, Al, Fe sind selbst tox. Ungeklärt bleibt noch die schützende Wrkg. von Ca. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 409—11. 28/1.) OPPENHEIMER.

A. von Beznák, *Die Oxydation der Glutaminsäure im Tierkörper*. (Vgl. auch C. 1929. II. 730.) β -Phenylglutaminsäure bewirkt bei Hunden u. Kaninchen subcutan gegeben eine Vermehrung der Hippurausscheidung, wobei die Vermehrung der Hippursäure in einzelnen Fällen bis zu 13% der β -Phenylglutaminsäure betrug. Daraus wird geschlossen, daß die Glutaminsäure im Tierkörper nicht ausschließlich eine α -Oxydation (zu α -Ketoglutarinsäure bzw. Bernsteinsäure) erfährt, sondern daß auch das β -C-Atom an der Oxydation teilnimmt. — Dosen von 0,5 g β -Phenylglutaminsäure pro kg sind tödlich. (Biochem. Ztschr. 205. 420—32. 13/2. Debreczen, Univ.) HESSE.

Maurice Pichon, *Über den Gebrauch und die Ausscheidung wasserlöslicher Campherderivate*. Vf. bespricht die Verwendung der REYCHLERSchen Camphersulfonsäure (Bull. Soc. chim. France [3] 19. 120) (als Na-Salz) als W.-l. Campherersatz zur subcutanen Injektion (in Kombination mit Coffein u. Natrium salicylicum). Im Gegensatz zu Campher wird dessen Sulfosäure nicht an Glucuronsäure gepaart ausgeschieden, sondern wahrscheinlich unverändert. Sie scheint also auf die Leberzelle keine tox. Wrkg. auszuüben. (Journ. Pharmac. Chim. [8] 9. 369—71. 16/4.) HARMS.

Clemens Wigger, *Die Kohlensäure als wehenregendes Mittel*. Die Inhalation von 5 bis 10% CO_2 -haltiger Luft ruft nach kurzer Zeit Wehen hervor, die nach ca. 1-std. Einatmung kräftig in Gang kommen u. meist die ganze Geburt in Gang bleiben, wenn es sich um die Geburt eines reifen Kindes handelt. Bei Frühgeburt ist die Wrkg. nicht so dauernd. Schädigung von Mutter u. Kind wurde nicht beobachtet. (Ztbl. Gynäkologie 1928. 2633—39. Königsberg, Univ.-Frauenklinik. Sep.) MEIER.

A. M. Mendenhall, *Pituitrinlösung und Uterusruptur*. Die Anwendung von Pituitrin bei der Geburt darf nur zu bestimmten Zeiten derselben, im Anfang der Wehen u. in der Austreibungsperiode, unter sonst n. Verhältnissen angewandt werden. Es ist ein außerordentlich gutes Mittel zur Unterdrückung der Blutungen nach der Geburt. Während der Geburt ist die Anwendung immer gefährlich, da die Stärke der Rk. im Einzelfall nicht vorher bekannt ist, so daß auch bei vorsichtiger Anwendung Mutter u. Kind geschädigt werden können (Uterusruptur, Einklemmung, Geburtstrauma). (Journ. Amer. med. Assoc. 92. 1341—46. 20/4. Indianapolis, Dep. of Obstetrics, Indian-Univ., School of Med.) MEIER.

Harry Gold und Dayton J. Edwards, *Die Wirkung des Ouabains auf das Herz bei Hypercalcämie*. Die tödliche Dosis von Ouabain beträgt am n. Hund ca. 0,1275 mg pro kg, bei vorangehender Zufuhr von CaCl_2 (10—100 mg pro kg) ist die dos. letal. 0,08 mg. Bei Injektion von Nebenschilddrüsenhormon, das zu einer beträchtlichen Erhöhung von CaCl_2 im Blut führt (17—25 mg-%), war in 4 von 7 Fällen die tödliche Dosis die gleiche wie bei n. Tieren, in den anderen 3 Fällen war sie herabgesetzt auf 0,083 mg pro kg. Durch CaCl_2 -Zufuhr reagiert das Herz leichter mit ventrikulären Extrasystolen auf Ouabain als im n. Zustande. (Amer. Heart Journ. 3. 6 Seiten. 1927. New York, CORNELL-Univ., Dep. of Pharmacol. and Physiol. Sep.) MEIER.

W. E. Dixon und J. C. Hoyle, *Untersuchungen über die Lungenzirkulation*. II. *Die Wirkung von Adrenalin und Nicotin*. Bei Hunden u. Katzen bewirkte intravenöse Adrenalininjektion Anstieg des Drucks in der Lungenarterie, Zunahme der Gefäßfülle in der Lunge, Zunahme des Blutausflusses aus den Lungenvenen u. Anstieg des Drucks im linken Vorhof. Dabei spielt die direkte Wrkg. des Adrenalins auf das Herz u. die Erweiterung der Kranzarterien eine wichtige Rolle. — Nicotininjektion wirkt wenig auf den Druck in der Lungenarterie, setzt die Gefäßfülle der Lungen herab, bewirkt Verminderung des Blutausflusses aus den Lungenvenen u. Absinken des Drucks im linken Vorhof. Hier ist die Verengung der Lungenvenen u. wenn vorhanden, der Kranzgefäße von entscheidendem Einfluß u. bewirkt den Unterschied gegenüber Adrenalin. — In großen Dosen bewirken beide Stoffe Stauung im Herzen bei peripher. Gefäßkontraktion. Daraus ergeben sich sekundäre Änderungen in der Lungenzirkulation. (Journ. Physiol. 67. 77—86. 28/2. Cambridge, Pharmacol. Lab.) F. MÜLLER.

Raymond-Hamet, *Über die Glykoside von Digitalis purpurea*. Es wird vergleichend die Toxizität von kristallisiertem Digitalin nach NATIVELLE u. dem reinen Digitoxin von CLOETTA bestimmt. Die Toxizität beider Stoffe ist am Hunde gleich groß. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 461—63. 4/2. Paris.) MEIER.

Hans Molitor, *Zur Frage der Zweckmäßigkeit künstlicher Mineralwässer*. Am zweckmäßigsten ist die Durchführung einer Mineralwasserkur an Ort u. Stelle. Einfach zusammengesetzte Wässer, wie Bitterwasser oder alkal. Wasser, können ohne Nachteil durch künstliche Lsgg. ihrer wirksamen Salze oder Alkalien ersetzt werden. Bei kom-

plizierter zusammengesetzten Wässern empfiehlt sich die Wahl des natürlichen Versandbrunnens, vorausgesetzt, daß er sich durch die Lagerung nicht wesentlich verändert. Ist dies der Fall, so ist das künstliche Mineralwasser vorzuziehen, falls es alle physikal., chem. u. biolog. Eig. besitzt, wie das Mineralwasser an der Quelle. (Wien. klin. Wchschr. 42. 719—21. 23/5. Wien.)

FRANK.

T. Shimoda, *Änderung im Lipoidstoffwechsel im Blut von Kaninchen mit Teer-Epitheliom*. Bei Kaninchen, die n. oder niederen Cholesteringeh. im Serum aufwiesen, entwickelte sich das Teerepitheliom nicht, während bei denen mit höheren Cholesterinwerten der Tumor besser anging. Während des Wachstums des Tumors nimmt der Cholesteringeh. des Blutes zunächst zu, um dann mit beginnender Unterernährung u. Cachexie, wenn der Tumor degeneriert, abzunehmen. In dieser Periode der carcinomatösen Entartung waren in den Epithelien Fettkörnchen deutlich vermehrt nachweisbar. (Acta Dermatologica 1927. 325—34. Kyoto, Imper. Univ. Dermatol. Inst. Sep.)

F. MÜLLER.

F. Pharmazie. Desinfektion.

F. Sierp, *Georg Kaßner. 1858—1929*. Nachruf auf den Münsterer Ordinarius für pharm. Chemie u. chem. Technologie GEORG KASSNER (4/2. 1858 bis 30/3. 1929). (Süddtsch. Apoth.-Ztg. 69. 254—55. Chem.-Ztg. 53. 409. 30/4. Essen.) HARMS.

Heinz Hoek, *Filtration von Wasser und wäßrigen Lösungen in den Apotheken*. (Apoth.-Ztg. 44. 715. 12/6.) HARMS.

A. Vrgoč, *Das mazedonische Opium*. In einer ausführlichen Übersicht über das mazedon. Opium stellt Vf. neben wirtschaftlichen Betrachtungen im einzelnen dar: Geschichte des Opiums in Mazedonien, die dort gepflanzten u. besten Mohnarten, Art des Klimas u. Bodens, die vom Mohn bevorzugt werden, die Pflanzung u. Ernte des Opiums, Krankheiten des Mohns, Ertrag des Mohnsamens, Geh. an Alkaloiden u. vorkommende Fälschungen. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 267. 352—70. Mai. Zagreb [Kroatien], Pharmakognost. Inst.)

POETSCH.

Frank Wokes, *Die Standardisierung der Digitalistinktur*. Vf. untersucht Digitalisblätter u. -tinkturen mit dem Ergebnis, daß die Wirksamkeit der ersteren um 140⁰/₀, die der letzteren um fast 400⁰/₀ variierte. 20 verschiedene Digitalistinkturen wurde nach der Frosch- u. der Katzenmethode untersucht. Mittlere Fehler bei der ersteren 8,7, der letzteren 5,9⁰/₀. In 7 Fällen war die Abweichung beider Methoden im Vergleich größer als die experimentelle Fehlergrenze. Im ganzen gab die Froschmethode die niedrigeren Resultate als der Katzenvers. Wurde dagegen das Alter der Tinktur berücksichtigt, so wurden die Resultate der Vers.-Reihen übereinstimmend. Vf. fand, daß die Froschwirksamkeit schnell u. ständig während der ersten Monate der Aufbewahrung abnimmt (bis $\frac{1}{2}$ — $\frac{2}{3}$ des ursprünglichen Wertes) u. dann einige Jahre konstant bleibt. Die Katzenwirksamkeit nimmt dagegen viel langsamer ab. Bis 1 Monat alte Tinkturen geben nach beiden Methoden gleiche Wirksamkeit. Als Vergleich bei allen Unters. nach der Froschmethode muß deshalb eine frisch bereitete, nicht über 1 Monat alte Standardtinktur dienen. (Quarterly Journ. Pharmac. Pharmacol. 2. 48—62. Jan./März.)

HARMS.

G. Bruck, *Neue Erfahrungen mit dem Glas-Vakuum*. Vf. kommt auf Grund qualitativ verfolgter Dest.-Vers. mit Fluidextrakten zu dem Schluß, daß das *Glasvakuum* bei richtiger Handhabung gut u. fast verlustlos arbeitet. (Apoth.-Ztg. 44. 700. 8/6. Halle a. S.)

HARMS.

G. Bruck, *Über den Alkaloid-(Emetin-)gehalt des Infusum Ipecacuanhae*. Vf. schlägt vor, den Emetingeh. von *Rad. Ipecacuanhae* nach Art von Fol. Digital. u. Opium zu normieren. Das Infus. muß unbedingt nach Vorschrift des D. A.-B. VI hergestellt werden, da nach den Bestst. des Vf. bei Änderung des Verhältnisses *Rad. Ipec.*: W. wegen der Schwerlöslichkeit des Emetins sehr bedeutende Unterschiede im Alkaloidgeh. des Infuses vorkommen. (Apoth.-Ztg. 44. 612. 18/5. Halle a. S.)

HARMS.

Josef Augustin, *Für welche Creme eignen sich Aluminium-Tuben?* (Vgl. LUCKÖW, C. 1929. I. 2205.) Für alle neutralen Zubereitungen sind Tuben aus Rein-Al geeignet. Selbst Borax, sowie schwache organ. Säuren greifen an. Konservierung deshalb zweckmäßig mittels 0,15⁰/₀ *Nipagin* oder *Nipasel*, da diese Stoffe neutrale Ester sind. — Für aggressive Füllungen eignen sich Al-Tuben mit Innenschutz aus hellem Kunstharz. Anführung verschiedener in Al haltbarer Handelspräparate. (Seifensieder-Ztg. 56. Parfumeur 3. 53—54. 6/6. München.)

H. HELLER.

Francis H. Carr, *Synthetische Arzneimittel*. (Journ. Soc. chem. Ind. 48. 421 bis 423. 26/4.) HARMS.

D. B. Dott, *Acetylsalicylsäure: Ergänzende Bemerkung*. Vf. ergänzt seine erste Mitteilung (vgl. C. 1929. I. 2796) durch den Hinweis, daß erst die Berechnung des Verhältnisses Acetylsalicylsäure: Salicylsäure Aufschluß über den Grad der Zers. gibt. 0,9 g Acetylsalicylsäure lieferten nach 4-std. Einw. von NaHCO_3 -Lsg. (0,84 g in 30 ccm W.) u. Ansäuern 0,889 g Ä.-Chlf.-Extrakt = 98,77% der ursprünglichen Säure, entsprechend 95,73% Acetylsalicylsäure u. 5,27% Salicylsäure; nach 28-std. Einw. 0,880 g (aus 0,91) = 96,70%, entsprechend 85,86% Acetyl- u. 14,14% Salicylsäure in dem gewogenen Ä.-Chlf.-Extrakt. (Pharmac. Journ. 122. 355. 13/4.) HARMS.

J. H. Lorenzen, *Über die Herstellung einer Avertinlösung*. Vorschrift zur Herst. einer einwandfreien Avertinlsg. In Thermosflaschen aufbewahrt, hält sie sich 5—8 Stdn. über Körperwärme. Avertin flüssig verliert sein Lösungsm. (Amylenhydrat) ziemlich schnell. 10 ccm (15,70 g) verloren nach 24 Stdn. 3,85 g. Nach 4 Tagen war das Amylenhydrat völlig verdunstet. (Apoth.-Ztg. 44. 637—38. 25/5. Berlin-Weißensee, Städt. Krankenhaus.) HARMS.

Alfred Neumann, *Herstellung der sterilen physiologischen Kochsalzlösung von bestimmter Wasserstoffionenkonzentration*. (Pharmac. Ztg. 74. 681—82. 22/5. Eppendorf-Hamburg, Allg. Krankenhaus.) HARMS.

Ernst Markus, *Die Rolle chemischer Desodorierungen beim Depilieren*. Zur Entfernung des bei Enthaarungsmitteln während u. nach dem Gebrauch entstehenden H_2S eignen sich nicht zersetzliche Metallsulfide, insbesondere in der Praxis das in W. l. Zinkacetat. Man verwendet zweckmäßig eine essigsaure Lsg. von Zinkacetat in 25%ig. Überschuß, berechnet auf die molekulare Menge des angewendeten Sulfids. Für eine Anzahl Alkali- u. Erdalkalisulfide werden die so berechneten Mengen angegeben. (Dtsch. Parfümerieztg. 15. 215—16. 25/5.) ELLMER.

—, *Neue Arzneimittel. Standardisiertes Vigantol* (I. G. Farbenindustrie A.-G., Leverkusen, Rh., u. E. MERCK, Darmstadt) ist an junger Ratten (Anfangsgewicht 33—40 g), die mit Mc-Collum-Kost Nr. 3143 unter Zugabe (14 Tage lang) genau bemessener Mengen des zu prüfenden Vigantols gefüttert wurden, im Schutzvers. standardisiert. Die kleinste Menge Vigantol, die 80% der in Vers. genommenen Ratten vor der Rachitis vollkommen schützt, wird als biolog. Einheit aufgefaßt. 100 biolog. Einheiten = 1 klin. Einheit. Die ölige Lsg. enthält in 1 ccm 50, 1 Dragee 10 klin. Einheiten. (Pharmac. Ztg. 74. 629. 11/5.) HARMS.

—, *Pharmazeutische und andere Spezialitäten. Anginasin* (JOHANN G. W. OPFERMANN, Köln 64): angebliche Jodcampher-Rosmarinölber. mit NH_3 u. A. Gegen Angina. — *Antitätän* (Dr. LABOSCHIN A.-G., Berlin NW 21): Salbenpräparat zur Entfernung von Tätowierungen. Angeblich aus Alkali-Zn-Salben mit Bleich- u. Ätzwirkg. — *Calcibrol* (BERNHARD HADRA, Berlin): Ca-Präparat in Form von Bouillonwürfeln mit je 1 g eines Gemisches von CaCl_2 u. CaBr_2 . — *Delbiase* (SIMONS Chem. Fabr., Berlin C 2): je Tablette 0,592 g Magn. chlorat., 0,20 g Magn. bromat., 0,0001 g Magn. jodat., 0,0009 g Magn. fluorat. Biolog. Stimulans bei Verdauungsstörungen, Infektionen der Gallenwege, Pruritus, Dermatosen usw. — *Dolenol-Tabletten* (Pharma, Bad Salzbrunn i. Schl.): Phenacetin 0,25; Ac. acetylsalicyl. 0,25; Codein. phosph. 0,01; Coffein. pur. 0,03. Antineuralgicum. — *Duka-Verbandwatte in Zickzackform* (Dr. DEGEN u. KUTH, Düren, Rhld.): Verbandwatte, in zickzackförmigen Lagen verpackt. — *Echinantigen* (Chem.-pharm. Fabr. KÄSTEL, Zagreb 3, SHS.): aus menschlicher oder tier. Hydatidenfl. gewonnenes enteiweißtes Präparat zur Behandlung der Echinokokkenanaphylaxie. — *Edelweiß-Buttermilch in Pulverform* (Edelweiß-Milchwerk, G. m. b. H., Kempen i. Allg.): haltbare sog. holländ. Anfangsnahrung als Heilmahrung bei akuten u. chron. Durchfallstörungen u. Dauernahrung bei gesunden Säuglingen. — *Endokrisan* (Fabr. chem.-pharm. Präparate CARL WEISMANN u. Dr. SCHEIBLE, Köln a. Rh.) soll in hochdispers, kolloidaler Lsg. ausgewählte Mineralstoffe des Blutes enthalten (hauptsächlich Ca, Fe, J, Mn, Li u. P), die als Katalysatoren dienen sollen. Bei Tuberkulose. — *Helioicitin* (A. G. f. med. Prod., Berlin): von Eiweißstoffen befreites, nicht bestrahltes Eidotterextrakt. Antirachiticum. — *Jodent* (Krankenheiler Jodquellen A.-G., Bad Tölz): mit Krankenheiler Jodquellsalz hergestellte Zahnpaste. — *Jodovon* (Herst. ders.): fl. Seife mit Krankenheiler J-Quellsalz. — *Martol* (J. E. STROSCHEIN, Chem. Fabr., Berlin SO 36): honigdickes Leberextrakt. 300 ccm entsprechen 3 kg Leber. Bei perniziösen u. sek. Anämien, Avitaminose, Cysto-Pyelitis u. Colitis. —

Natürliches Kissinger Salz (BOXBERGER, Bad Kissingen): alle W.-I. Bestandteile des Kissinger „Rakoczy-Brunnens“ in haltbarer Form enthaltendes feinkristallin. Pulver. Gegen Darm- u. Magenkatarrhe, chron. Verstopfung usw. — *Ophinal* (Tropenwerke DINKLAGE u. Co., Köln-Mülheim): Dragees mit je 0,05 Coffein; 0,1 Phenacetin u. 0,1 Pyrazolon. dimethylaminophenyldimethyl. Antineuralgicum u. Antipyreticum. — *Pepsimuriat* (Dr. LABOSCHIN A.-G., Berlin NW 21): enthält Pepsin u. Betainhydrochlorid. 1 Tablette soll 1 Eßlöffel Mixture Pepsini F. M. B. entsprechen. — *Prachormon* (Chem. Fabr. Promonta G. m. b. H., Hamburg 26): Hypophysenvorderlappenpräparat zur intramuskulären Injektion. Bei Amenorrhöe auf hypophysärer u. ovarieller Grundlage. Oligomenorrhöe; hypophysärer Kachexie u. chron. Adnextumoren. — *Rheusolex* (Vertriebsstelle der staatl. Badeverwaltung Bad Oeynhausens): neuer Name für Dolisol (C. 1927. I. 2848). — *Sympotonin* (Dr. HERING, K.-G., Kassel; Vertrieb Apotheker KARL BETHGE, Gütersloh): neuer Name für Dr. HERINGS Tonicum mit Eusympom. — *Titretta analgetica* (Chem. Fabr. LANDSHOFF u. MEYER A.-G., Berlin-Grünau): Tabletten zu 0,4 g mit je 0,02 Codein, Narcotin u. 0,2 Dimethylaminophenyldimethylpyrazolon. Analgeticum. (Pharmaz. Ztg. 74. 726—27. 1/6.) HARMS.

Max Penschuck, Tilburg, Holland, *Entbitterung der Rinde von Cascara sagrada*, dad. gek., daß die fein gepulverte Rinde mit einer wss. Lsg. von neutralem weinsaurem Na bei einer Temp. von 95—98° mehrere Stdn. unter Ersatz des verdampfenden W. erwärmt wird. — Nach Beendigung der Rk. wird unter Rühren zur Trockne verdampft. Das Prod. ist im Gegensatz zu dem nach bekannten Verff. (vgl. D. R. PP. 206 467; C. 1909. I. 1063 u. 213 292; C. 1909. II. 1028) hergestellten, bei denen eine sorgfältige Entfernung des zur Entbitterung verwendeten ZnO erforderlich ist, unmittelbar verwendbar. (D. R. P. 477 858 Kl. 30h vom 30/12. 1927, ausg. 14/6. 1929.) ALTPETER.

Hermann Reil, Oberursel, *Herstellung eines pulverförmigen Formaldehydweißderivats*, dad. gek., daß man tier. Blut oder einzelne seiner Bestandteile mit HCHO, zweckmäßig in einer zur Absättigung der Aminosäuregruppen des Bluteiweißes gerade ausreichenden Menge bis zur beginnenden Ausflockung vorsichtig versetzt, das Rk.-Prod. mehrere Tage bei 42° nicht übersteigenden Temp. trocknet u. zu einem feinen Pulver vermahlt. — Gegenüber den bekannten, durch Einw. von HCHO auf Eiweißstoffe, wie *Gelatine*, *Casein*, erhältlichen Prodd. besitzen die so darstellbaren, gleichfalls als *Wundstreupulver* verwendbaren Verbb. den Vorteil, daß in ihnen die *Oxydasen* des Blutes in akt. Zustand erhalten bleiben u. ein Überschuß an Aldehyd vermieden wird. — Z. B. wird frisch aus der Vene entnommenes *Pferdeblut* mit einer geringen Menge, 1 $\frac{1}{2}$ ig. *Na-Citratlsg.* versetzt u. nach 20 Stdn. das Plasma abgesaugt. Zu dem Blutkörperchenbrei wird HCHO-Lsg. (35 $\frac{1}{2}$ ig, 16 Vol.-Teile auf je 1000 Teile Blutkörperchenbrei) unter Rühren zugegeben, worauf nach Zusatz einer geringen Menge CaCl₂-Lsg. die M. getrocknet wird. — Die Herst. kann auch ohne Zusatz eines Salzes in der Weise vorgenommen werden, daß man frisches *Pferdeblut* zwecks Gerinnung etwa 20 Stdn. stehen läßt, die vom Serum abgessene koagulierte M. nach Zerkleinerung wie oben mit HCHO-Lsg. (18 Vol.-Teile je 1000 Teile koaguliertes Blut) versetzt u. hierauf unmittelbar trocknet. — Das fertige Prod. ist ein kakaobraunes, geruchloses, sich mit H₂O₂ unter starkem Schäumen schwarzgrau färbendes Pulver. (D. R. P. 472 820 Kl. 12p vom 7/2. 1926, ausg. 6/3. 1929.) ALTPETER.

Wilhelm Haegel, Stuttgart, *Herstellung von jodhaltigen alkoholischen Auszügen aus gerösteten Badeschwämmen*, 1. dad. gek., daß man die Badeschwämme vor oder nach dem Rösten mit anorgan. Basen vorbehandelt u. darauf mit A. extrahiert, 2. dad. gek., daß die Schwämme vor dem Rösten mit konz. wss. Lsgg. anorgan. Basen durchtränkt oder benetzt, hierauf getrocknet u. dann geröstet u. nach dem Rösten samt etwa abfallender Substanz mit A. ausgezogen werden, 3. dad. gek., daß das Durchtränken bzw. Benetzen der Schwämme mit wss. Lsgg. anorgan. Basen erst nach dem Rösten geschieht, die Schwämme hierauf getrocknet u. mit A. ausgezogen werden, 4. dad. gek., daß die gerösteten Schwämme mit anorgan. festen Basen gemischt u. hierauf mit A. ausgezogen werden, 5. dad. gek., daß die gerösteten Schwämme vor der Behandlung mit anorgan. Basen zunächst mit Säuren digeriert, alsdann mit überschüssigen W.-I. Basen versetzt u. nach Verdampfen des W. mit A. ausgezogen werden. — Der alkoh. Auszug enthält wesentlich mehr organ. gebundenes J als ohne die Vorbehandlung. Zur Extraktion wird 77 Vol.- $\frac{1}{10}$ ig. A. benutzt. Bei Verwendung von Ätzalkalien

läßt sich durch Einleiten von CO_2 in die mit W. verd. Mischung die Base in Carbonat überführen, worauf nach Eindampfen mit A. extrahiert wird. Der Extrakt findet *therapeut.* Verwendung. (D. R. P. 474 820 Kl. 30h vom 26/6. 1926, ausg. 10/4. 1929.)
ALTPETER.

Frederick Albert Kessler, Mittweida, *Polierzeug für Fingernägel*. Man behandelt Stoff, Sämschleder, Vließ, Papier oder ähnliches mit einem Präparat, das neben Petroleumrückständen, wie Vaseline, Wachs, Talg, einen geeigneten Puder, wie SiO_2 , u. NH_4OH enthält. Man kann das Präparat auch durch Zusammenschmelzen seiner Bestandteile herstellen u. den Träger mit dieser Emulsion imprägnieren. (E. P. 310 742 vom 9/10. 1928, ausg. 23/5. 1929.)
ENGEROFF.

Georg Alexander Krause, Deutschland, *Sterilisation von Gasen, Flüssigkeiten und festen Stoffen*. Als Sterilisationsmittel werden oligodynam. wirkende, nicht kolloiddisperse, amorphe oder teilweise kristallin. bzw. mikrokristallin. Metalle verwendet, welche gegebenenfalls auf Trägern angeordnet oder zu Gefäßen, Filtern o. dgl. geformt werden. (F. P. 656 309 vom 20/6. 1928, ausg. 6/5. 1929. D. Prior. 5/7. 1927.)
KÜHLING.

W. C. de Graaff, N. Schoorl en P. van der Wielen, *Commentaar op de Nederlandsche Pharmacopee*. 5^e uitgave. Utrecht: A. Oosthoek 1929. 8^o. III. Gallae-rob sambuci. (VIII, 631 S.) Geb. fl. 15.—.

G. Analyse. Laboratorium.

Ismar Ginsberg, *Automatische Kontrolle in den chemischen Industrien*. Es wird die Konstruktion u. Verwendung einer Anzahl von Vorr. zur automat. Temp.- u. Druckkontrolle beschrieben (Abbildungen). (Ind. engin. Chem. 21. 410—14. Mai. New York.)
HERZOG.

G. Naeser, *Über ein Lichtfilter zur Messung der Farbtemperatur*. Die Farbzusammensetzung eines glühenden Körpers schwankt mit seiner Temp., so daß, falls die erstere bekannt ist, die letztere gefunden werden kann. Vf. benutzt zur Ermittlung der Farbzus. zwei keilförmige, in entgegengesetzter Richtung aufeinandergelegte Lichtfilter, die durch Anfärbung von Gelatine mit organ. Farbstoffen mit scharf begrenzten Absorptionsgebieten in den Komplementärfarben grün u. rot hergestellt sind. Durch diesen Filter betrachtete glühende Gegenstände erscheinen am einen Ende des Filters rot, am anderen grün, während dazwischen ein Punkt liegt, an dem sie weiß aussehen. Dieser Punkt liegt je nach dem Grün- oder Rotgeh. der von dem Körper ausgesandten Strahlung an verschiedenen Stellen des Filters. Durch Eichung an Körpern bekannter Temp. läßt sich das Filter mit einer Temp.-Skala versehen, an der die Temp. direkt mit einer Genauigkeit von ± 10 — 15° abgelesen werden kann. (Ztschr. techn. Physik 10. 160—63. 6/5. Düsseldorf, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Eisenforschung.)
RÖLL.

Walter Schmidt, *Ein Apparat zur Demonstration von Schmelzpunkts- und Siedepunktsbestimmungen*. Beschreibung u. Abb. eines App. der Fa. OTTO PRESSLER, zur Demonstration von FF. u. Kpp. mit Hilfe des Projektionsapparates. (Chem. Fabrik 1929. 279. 5/6. Leipzig, Univ.)
SIEBERT.

K. C. D. Hickman, *Über einige Vakuumregistrierwaagen*. Vf. beschreibt einige Ausführungsformen von registrierenden Vakuummeßgeräten für Drucke zwischen 5 u. 0,01 mm. Sie beruhen auf dem Prinzip, daß zwei miteinander verbundene Gefäße, die Hg enthalten, den Balken einer Waage bilden, die, sobald durch Unterdruck das Hg-Niveau verschoben wird, ausschlägt. Dadurch, daß das Hg-Gefäß, das eine Gewichtszunahme erleidet, mit einem Kolben gekoppelt ist, der bei sinkendem Waagebalken in Hg taucht, läßt sich (bei geeigneter Wahl der Voll. des Kolbens u. des Hg-Gefäßes) eine hohe Empfindlichkeit erreichen. Der die beiden Hg-Gefäße tragende Waagebalken ist als Schreibarm ausgebildet u. spielt über einer durch Uhrwerk getriebenen Barographentrommel. Das Instrument zeigt einen dem Druck nahe proportionalen Ausschlag u. arbeitet trägheitslos, wenn zur Schmierung der Hg-Menisken vom Vf. empfohlene organ. Fl. (*n*-Dibutylphthalat u. Tetraäthylenglykolmethyläther) verwendet werden. — Anschließend beschreibt Vf. ein Rückschlagventil, das dem abzusaugenden Gas keinen Widerstand leistet u. bei Druckzunahme momentan schließt. (Journ. opt. Soc. America 18. 305—31. April. Rochester, N. Y., Eastman Kodak Co.)
Rö.

K. Wagenmann, „*Neuer Filterstutzen für Filtergeräte*. Der Filterstutzen besteht aus flachgeschliffener Platte mit Abflußrohr u. wird von den Vereinigten

Lausitzer Glaswerken A.-G., Berlin, hergestellt. Zur Benutzung müssen die Tiegel zunächst flach abgeschliffen werden, was mit der Hand auf einer ebenen Metallfläche oder einem Stück Spiegelglas unter Verwendung von Schmirgelpulver u. W. in 2—3 Min. erfolgen kann. (Chem.-Ztg. 53. 490. 22/6. Eisleben.) GROSZFELD.

St. Juraj Gašperik, *Ein neues System einer Extraktionsapparatur*. Die App. besteht aus 4 Teilen: 1. weithalsiger Kolben mit drei Vorsprüngen unter dem Schliff; 2. Extraktionseinsatz mit einem durch den Boden gehenden Röhrchen, das mit einem Reagensglas mit Filzeinsatz überdeckt ist; 3. Filterhülse in der Form eines hohlen Doppelzylinders; 4. Kugelhühler. — Figur u. Gebrauchsanweisung im Original. (Chemické Listy 23. 58—59. 10/2.) MAUTNER.

W. Flörke, *Elektrisch beheiztes Luftbad zur Selbstherstellung*. Eingehende Beschreibung eines Luftbades, das aus Asbestpappe u. Blechstreifen leicht hergestellt werden kann, u. das mittels 2 verschieden starker Kohlefadenlampen auf drei Temp. (z. B. bei folgenden Ausmaßen 20:15:20 cm mit Lampen von 10 u. 32 Kerzen auf Temp. 60, 80 u. 110°) geheizt werden kann. (Ztschr. physikal. chem. Unterr. 42. 174 bis 175. Juli. Gießen.) LORENZ.

Heinrich Kniepkamp, *Zur Wirkungsweise des Elektronenzählrohres von Geiger und Müller*. Entgegen den Angaben von GEIGER u. MÜLLER (C. 1928. II. 1590) tritt Löschwrkg. im Elektronenzähler auch bei blanker Anode ein, wenn nur der Vorschaltwiderstand genügend hoch gewählt wird. Verss. mit Fe-Drähten als Anode, die zur Hälfte nach der Vorschrift von GEIGER u. MÜLLER verunreinigt, zur Hälfte blank waren, zeigten, daß bei genügend großem Vorschaltwiderstand am blanken u. am verunreinigten Draht Löschwrkg. bestand, unterhalb eines bestimmten Widerstandes aber an beiden keine Löschwrkg. mehr bestand. Die Oberflächenbeschaffenheit des Anodendrahtes scheint also auf das Bestehen der Löschwrkg. u. damit auf die Wirkungsweise des Elektronenzählrohres keinen oder nur unbedeutenden Einfluß zu haben. Erklärung für diese Diskrepanz zwischen den Verss. vom Vf. u. denen von GEIGER u. MÜLLER kann nicht gegeben werden. (Physikal. Ztschr. 30. 237—38. 15/4. Berlin, Inst. f. Phys. d. Landwirtschaftl. Hochschule.) LORENZ.

Werner Eulitz, *Ein Hilfsapparat zur Orientierung kleiner Kryställchen für röntgenographische Untersuchungen*. App. zur gleichzeitigen Paralleljustierung von Krystallfläche u. Objektträger vor dem Zusammenkitten. (Ztschr. Krystallogr. Mineral. 70. 506—07. Juni. Leipzig, Univ. Inst. f. Mineralogie.) SKALIKS.

G. Siadbei, *Über eine neue Anwendung von piezo-elektrischem Quarz*. Beschreibung einer Anordnung von piezoelektr. Quarzplatten zur Zeitmessung, Konstanz etwa 1 Sek. pro Tag. Eine andere Anwendungsmöglichkeit wäre die als Synchronisator bei Bildtelegraphie u. ä. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 1390—91. 27/5.) LORENZ.

Friedrich Halle, *Zur Hochvakuummessung. Ein praktischer Hinweis*. (Vgl. PETERS, C. 1928. II. 169.) Vf. empfiehlt statt einer Kathodenlichteinrichtung die Leuchtentladungen im Felde eines Tesla-Transformators zur Abschätzung hoher Vakua bei chem. Arbeiten. (Ztschr. angew. Chem. 42. 448. 4/5. Leipzig, Univ.) KRÜ.

Henry J. S. Sand, *Neue Apparate für Elektroanalyse*. Früher angegebene App. (vgl. Journ. chem. Soc., London 91 [1907]. 374. 93 [1908]. 1589) wurden weiter entwickelt in der Richtung auf Ersparnis an Pt u. Verwendung von Quarzglas. Ausführlich beschrieben werden *Elektroden*, besonders für Zn- u. ähnliche Bestst., *Anoden*, mit denen zur Vermeidung von Oxydation der Elektrolyt nicht in Berührung kommen soll, ein *Hilfselektrodengefäß* u. eine vollständige Einrichtung für die Elektroanalyse. (Analyst 54. 275—82. Mai. Sir JOHN CASS Techn. Inst.) BLOCH.

Anneliese Niethammer, *Schmelzpunktbestimmungen auf dem Mikroskopische mit Hilfe eines Thermoelements*. Ein kleines ringförmiges Heitzischen aus Mahagoniholz enthält in einer Öffnung ein — die Substanz aufnehmendes — Nöpfchen aus Quarzglas u. wird mit einem in Asbest gebetteten Heizdraht geheizt (bei 14 V bis gegen 500°). Das Heitzischen steht auf dem Tische des Mikroskops, so daß das Schmelzen mkr. beobachtet werden kann. Zur Temp.-Best. dient ein Thermoelement aus Kupfer-Konstantan, die beiden Drähte sind mit Ag hart zusammengelötet. Das Element endet durch drehbar in Glascapillaren eingefasste blanke Drähte in zwei Lötspitzen, von denen die eine in das zu schmelzende Gut, die andere in schmelzendes Eis eintaucht. Der durch die Erwärmung gebildete Strom wird an einem aus Thermolement angeschlossenen Pyrometer gemessen. (Mikrochemie 7. 223—26. Prag, Deutsche Techn. Hochsch., Inst. f. Botanik, Warenkunde u. Techn. Mikroskopie.) BLOCH.

Alfred Uhl, *Eine einfache Vorrichtung zur elektrometrischen Titration*. (Vgl. C. 1929. I. 133.) Die vom Vf. für pH -Messungen gedachte Zelle ist in Verb. mit einer geeigneten Schaltvorr. u. einem Galvanometer für alle unter Anwendung einer „Umschlags-elektrode“ durchführbaren Titrations geeignet, also für alle acidimetr., viele oxydimetr. Titrationen u. für die Halogenbest. Der App. hierzu u. die Durchführung einer Best. wird eingehend beschrieben. (Ztschr. analyt. Chem. 77. 280—83. Wien, Landwirtschaftl.-chem. Bundes-Versuchsanstalt.)

BLOCH.

Elemente und anorganische Verbindungen.

W. Semljanizyn, *Volumetrische Schwefelbestimmung in Kiesabbränden*. Die Kiesabbrände werden nach ESCHKA behandelt u. danach SO_4 mit Benzidin nach MÜLLER-RASCHIG titrimetr. bestimmt. Diese kombinierte Methode benötigt weniger Zeit als die SO_4 -Fällung mit $BaCl_2$ u. ist für die tägliche Kontrolle der Röstöfen genügend genau. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlenosti] 5. 1178 bis 1179.)

ANDRUSSOW.

E. Grünsteidl, *Eine mikrochemische Farbreaktion auf Schwefel*. Sie beruht auf der Überführung des S durch Kochen mit Alkalilauge in Sulfid, Eindampfen desselben mit KCN-Lsg. u. Nachweis des gebildeten Thiocyanats nach dem Ansäuern mit verd. H_2SO_4 mit $FeCl_3$ u. läßt sich sowohl auf elementaren, als auch auf gebundenen S anwenden. Empfindlichkeitsgrenze 0,005 mg. Man führt die Rkk. entweder auf einem Objektträger oder in einem kleinen Porzellantiegel aus, u. kann damit S in Sulfiden, in Eidotter, Eierteigwaren u. in Hornsubstanz, hier ohne äußerlich sichtbare Verletzung, nur durch Einhalten in die Reagenzien, nachweisen. (Ztschr. analyt. Chem. 77. 283—84. Wien, Hochsch. f. Welthandel, Technolog. Inst.)

BLOCH.

A. Kretow, *Über Untersuchungsmethoden für Schwefelchlorür*. Vergleichende Unters. der Methoden zur Best. des Reinheitsgrades von S_2Cl_2 führte zu dem Resultat, daß für die orientierende Werkkontrolle schon die Best. des spezif. Gewichts genügt, während die Destillationsmethode nicht in allen Fällen den Anforderungen entspricht. Für genauere Unters. kommen nur die chem. Methoden der Best. des Cl- oder Cl- u. S-Geh. in Frage. Die Bestst. des Cl vermittels Salpeters sind un bequem u. nicht sicher. Gute Resultate erhielt Vf. dagegen bei der hydrolyt. Best. des Cl mittels NH_3 , oder bei der Best. beider Komponenten durch Zers. mit Alkalihydroxyden. Das techn. brauchbare S_2Cl_2 darf 47,3—49,3% S u. 50,6—52,6% Cl enthalten. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlenosti] 5. 1268—73. 1928.)

KLEVER.

B. E. Dixon, *Bestimmung kleiner Mengen Beryllium in Gesteinen*. Das Haupthindernis der genauen Best. kleiner Mengen Be in Gesteinen bildet die Schwierigkeit der Trennung von Ti. Der Vf. überwindet diese durch Benutzung organ. Fällungsmittel, besonders von *p*-Chloranilin, welches auf Ti fällend wirkt, auf Be nicht. Man erhitzt die stark saure, verd. Lsg. bis nahe zum Kp., fügt NH_4OH zu, so daß die Fl. gerade noch sauer gegen Lackmus u. eine deutliche Ausflockung noch nicht eingetreten ist, versetzt mit *p*-Chloranilin, hält 3 Min. beim Kp., fällt im Filtrat mit einem geringen NH_4OH -Überschuß $Be(OH)_2$ aus, wäscht mit schwach ammoniakal. NH_4NO_3 -Lsg. chlorfrei, vereinigt mit diesem Nd. den durch Auflösen etwaigen Bodensatzes in verd. HNO_3 u. ausfällen mit NH_4OH erhaltenen Nd., glüht u. wägt. — Zur genauen Best. kleiner Mengen Be bei der Analyse von Silicatgesteinen schmilzt man das mit NH_4OH bei Ggw. von NH_4Cl erhaltene Oxydgemisch nach WENGER u. WUHRMANN zuerst mit Soda, wodurch Sulfation fernehalten, noch vorhandenes SiO_2 in rasch bestimmbarer Form abgetrennt u. Phosphor entfernt, behandelt dann mit Na-Bicarbonat, wodurch Fe u. viel Ti abgeschieden wird, u. behandelt dann mit *p*-Chloranilin, das den Rest des Ti ausfällt u. Be in Lsg. hält. Etwa anwesendes Cr löst sich zusammen mit Al im Auszug der Sodaschmelze, Spuren von Zr u. der Bicarbonatfällung etwa entgehendes Fe werden durch *p*-Chloranilin vollständig gefällt. (Analyst 54. 268—74. Mai. London, Government Lab.)

BLOCH.

Hans Kjerman, *Eine Schlackenbestimmungsmethode und einige praktische Ergebnisse derselben*. Zur Best. von Schlackeneinschlüssen (Silicaten, Sulfiden, Oxyden, insbesondere Tonerde u. a. nichtmetall. Einschlüssen) in Stahl schlägt Vf. ein mkr. Verf. vor. Silicate lassen sich ohne Ätzung erkennen, Sulfide nach Ätzen mit 10% ig. H_2CrO_4 (MnS) oder Oxalsäure (FeS), Fe- u. Mn-Oxyde an der dunkleren Farbe, Al_2O_3 an der bräunlichen Farbe u. der Form, Mo-Schlacken an der Form, V- u. Ti-Verbb. an der rötlichgelben bzw. violetten Farbe der meist hellen Einschlüsse. Die quantitative mkr. Best. des Schlackengeh. wird beschrieben u. an Beispielen (SiO_2 -Geh.

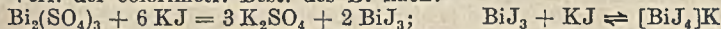
von Stahl aus saurem Martinofen-, Sulfidgeh. von Cr-legiertem Kugellagerstahl) gezeigt. (Jernkontorets Annaler 1929. 181—99.) R. K. MÜLLER.

B. S. Evans, *Eine rasche Methode zum Auflösen hoch chromhaltiger Stähle zur Bestimmung des Schwefels*. Die bei der gravimetr. Best. des S in Stahl übliche Aufslg. in Königswasser, die sich unter Bldg. eines schwarzen Schmutzes (wahrscheinlich Chromcarbid) allmählich sehr verlangsamt, wird verbessert dadurch, daß die Probe zuerst in HCl allein gel. u. dann durch HNO₃ oxydiert wird. Der App. besteht aus einem 700 ccm-Kolben mit eingeschliffenem Stopfen, durch welchen ein bis fast auf den Boden reichendes Trichterhahnrohr u. ein gebogenes Ableitungsrohr geht, dessen äußerer Arm gerade über dem Boden des Kolbens endigt. Man gibt 5 g der Probe in den Kolben, dazu 25 ccm W., steckt das äußere Ableitungsrohr in einen Zylinder mit 35 ccm konz. HNO₃ u. läßt 25 ccm konz. HCl durch das Trichterrohr einfließen. Nachdem die Haupttrk. vorüber, stellt man auf ein doppeltes Asbestkissen der Heizplatte u. hält das Ableitungsrohr stets am Boden des die HNO₃ enthaltenden Zylinders. Wird die Gasentw. ganz langsam, so öffnet man den Hahn am Trichter, um der Gefahr des Rücksteigens der HNO₃ vorzubeugen. Nach dem Aufhören der Gasentw. läßt man in gleicher Lage abkühlen, schließt den Hahn, kühlt den Kolbenhals einige Sekunden unter strömendem W., dann den ganzen Kolben, wonach infolge der plötzlichen Luftkontraktion die gesamte HNO₃ in den Kolben gesaugt wird. Wichtig ist, daß nur die Luft im Kolben u. nicht die Fl. erhitzt u. die HNO₃ so schnell übergossen wird, daß sie nicht eher mit dem Ferrosalz reagiert, als der Zylinder leer ist. Das Waschwasser (3-mal 20 ccm) wird wie die HNO₃ in den Kolben eingesogen. Man setzt 5 ccm 20⁰/₁₀ig. KNO₃-Lsg. zu, dampft zur Trockne u. verfährt weiter wie üblich. (Analyst 54. 286—87. Mai.) BLOCH.

J. Majdel, *Über die Abscheidung des Zinks als Zinksulfid aus schwach sauren Lösungen*. (Vgl. C. 1928. II. 2045.) Man löst die nicht mehr als 0,2, höchstens 0,3 g Zn enthaltende, gesiebte Einwaage in 20 ccm HNO₃ oder Königswasser auf, raucht Silicate des Zn mit Flußsäure u. H₂SO₄ ab, verdampft alles Gelöste auf dem Wasserbad zur Trockne u. scheidet Kieselsäure u. Gangart für sich oder zusammen mit den Elementen der Arsen- u. Kupfergruppe ab. Zum Abdampferückstand oder zum Filtrat von Kieselsäure u. Gangart gibt man 5—7 ccm H₂SO₄ 1:1, raucht ab, bis Schwefelsäuredämpfe weggehen, verd. mit genau 50 ccm W., erhitzt, fällt mit H₂S die Elemente der Arsen- u. Kupfergruppe, wäscht mit H₂S-W., welches auf 100 ccm 5 ccm konz. H₂SO₄ enthält, treibt H₂S aus dem Filtrat durch Kochen aus, neutralisiert dieses in der Kälte genau, versetzt es zuerst mit NH₃ (1:1) u. schließlich tropfenweise mit stark verd. NH₃ (2-n. oder n.) bis zur ersten bleibenden Trübung, oder bis zum Umschlag ins Violette auf Kongopapier [in der Lsg. müssen wenigstens 3 g (NH₄)₂SO₄ vorhanden sein], gibt 8 ccm 0,5-n. H₂SO₄ zu, verdampft oder verd. auf 300 ccm, erwärmt auf 70°, leitet eine halbe Stunde einen schnellen Strom H₂S ein, läßt den Nd. bei Zimmertemp. mindestens eine Stde. absitzen, filtriert, wäscht mit einer auf 100 ccm 1 g (NH₄)₂SO₄ enthaltenden, mit H₂S gesätt. Lsg. u. verfährt weiter wie üblich. Bei Abwesenheit der Arsen- u. Kupfergruppe unterbleibt die erste H₂S-Fällung u. die Menge der H₂SO₄ zur Sulfatisierung kann geringer sein. (Ztschr. analyt. Chem. 76. 204—12. Laibach.) BLOCH.

H. W. Jones, *Blei in Arsenik*. Man löst 20 g Arsenik in 500 ccm HCl, dampft rasch auf 100 ccm ein, fügt wieder 500 ccm HCl zu u. verdampft bis auf 50 ccm, wonach prakt. der gesamte Arsenik sich verflüchtigt hat. Man fügt nun 250 ccm W. zu, neutralisiert mit konz. NaOH, fällt mit 5 ccm 10⁰/₁₀ig. Na₂S-Lsg., löst nach mehrstd. Stehen in warmer verd. HNO₃ u. Bromwasser, raucht mit 10 ccm H₂SO₄ ab, kocht mit 100 ccm W. auf, filtriert nach Zusatz von 3 ccm A., löst den PbSO₄-Nd. — zur Reinigung von etwa darin enthaltenem bas. Wismutsulfat — in Ammoniumacetat u. fällt mit 20 ccm K₃-Bichromat das Pb als Bleichromat. (Chemist-Analyst 18. Nr. 2. 11. 1/3. Auburn, R. J.) BLOCH.

Frick und Engemann, *Beitrag zur Kenntnis der Wismutcolorimetrie*. Bericht, wie das Verf. der colorimetr. Best. des Bi nach:



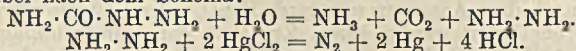
von den Vf. durchgeführt wird. Als Colorimeter werden HEINSCHE Flaschen angewandt. Die Intensität des gelben Farbtones der Lsg. des schwarzen BiJ₃ in KJ nimmt im Laufe einer Woche zu, daher darf nicht die Vergleichslsg. — sie wird aus Bismutum oxydatum u. nicht aus metall. Bi bereitet u. enthält 1 g Bi auf 1 l — fertig bereit gehalten, sondern nur eine mit Bi-Lsg. beschickte Vergleichsflasche, der vor dem Gebrauch eine hinreichende Menge KJ zugesetzt wird, bis die Gelbfärbung nicht mehr

zunimmt, dann W. Die Bi-Lsgg. — meist Nitratlsgg. — werden durch Abrauchen mit H_2SO_4 in Bi-Sulfatlsgg. übergeführt, wobei keine Verflüchtigung von Bi erfolgt. Zur Entfernung einer Gelbfärbung dieser Lsgg. setzt man einige Tropfen H_2O_2 zu u. kocht auf; zur Verhinderung der J-Ausscheidung aus KJ gibt man einige Tropfen verd. SO_2 -Lsg. zu. Ein geringer Pb-Geh. stört nicht, wohl aber eine durch PbJ_2 hervorgerufene Trübung der Lsg. Die Empfindlichkeit der Best. ist fast absolut. (Chem.-Ztg. 53. 505—07. 29/6. Clausthal, Bergakad., Inst. f. Metallurg. Probierkunde.) BLOCH.

E. Rupp und **F. Lewy**, *Zur Zinnitrierung mit Chloramin*. (Vgl. C. 1928. I. 1894.) Die schwach saure Zinnlsg. wird vorteilhaft mit Dünoblechschnitzeln techn. hergestellten Elektrolyteisen (I. G. Farbenindustrie, Frankfurt a. M.) reduziert u. sodann mit 0,1-n. *Chloraminlsg.* (HEYDEN) oder 0,1-n. *Jodlsg.* titriert. 1 cem 0,1-n. Chloraminlsg. = 5,935 mg Sn. (Ztschr. analyt. Chem. 77. 1—3. Breslau, Univ.) WINK.

Organische Substanzen.

Ralph Percival Hobson, *Eine Mikromethode zur Bestimmung von Semicarbazon und ihre Anwendung auf die Analyse von Ketonen*. Zur Mikrobest. von Semicarbazonen wurde nach der Methode von MASELLI (Gazz. chim. Ital. 35. I [1905]. 267) verfahren, der die Semicarbazone zunächst mit konz. HCl zu NH_3 u. Hydrazin zers., letzteres mit einer alkal. Lsg. von $HgCl_2$ oxydierte u. die gebildete NH_3 -Menge bestimmte. Die Rk. verlief dabei nach dem Schema:



Es wurde eine Lsg. mit 15% HCl u. 5% $HgCl_2$ verwendet u. im Hartglasreagenrohr durch Kochen unter Rückfluß hydrolysiert. Das Ammoniak wurde dann nach PREGI bestimmt. Die Lsg. zum Alkalischmachen des Gemisches wurde durch Verdünnen einer 40%/ig. NaOH mit dem gleichen Vol. einer gesätt. Natriumthiosulfatlsg. hergestellt. Beim *Semicarbazidhydrochlorid* war die Rk. nach 6 Stdn. beendet, während die *Semicarbazone* des *Acetons* u. *d-Camphers* zur Abspaltung von $\frac{1}{3}$ ihres Gesamt-N als NH_3 7—8 Stdn. reagierten (Tabelle vgl. Original). — Die Methode konnte auch zur Mikrobest. von Ketonen angewandt werden, wenn diese bei den vorhandenen geringen Mengen quantitativ in ihre Semicarbazone übergeführt werden konnten. Eine Reindarst. der Ketone erübrigte sich; nur mußte das überschüssige Semicarbazid u. etwaige Verunreinigungen, die bei der Säurehydrolyse NH_3 entwickelten, entfernt werden. Die Trennung des Semicarbazons vom Semicarbazid konnte durch Fällung des Semicarbazons mit W. oder durch Eindampfen des Gemisches zur Trockne, Ausziehen des Rückstandes mit Ä. u. folgendem Schütteln der äther. Lsg. mit W. zum Entfernen des Semicarbazids bewerkstelligt werden. (Journ. chem. Soc., London 1929. 1384—85. Juni. Harpenden, Rothamsted, Experimental Station.) POETSCH.

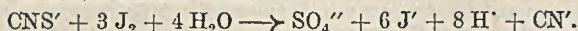
H. Herissey und **A. Chalmeta**, *Über die Bestimmung der reduzierenden Zuckerarten, besonders der Glucose durch alkalische Kupferlösungen in Gegenwart von Blausäure*. (Ann. Falsifications 22. 214—23. April. — C. 1929. I. 1484.) BLOCH.

Joseph B. Niederl und **Ralph H. Müller**, *Potentiometrische Mikrobestimmung reduzierender Kohlenhydrate*. Die Methode besteht darin, daß man die ca. 0,1%/ig. Zuckerlsg. zu einer sd. FEHLINGSchen Lsg. tropfen läßt, die durch eine Agar-KCl mit einem 2. Gefäß verbunden ist, das die gleiche FEHLINGSche Lsg. enthält wie das Rk.-Gefäß. Man mißt vor der Titration den Potentialunterschied zwischen beiden Lsgg. (Pt-Elektroden). Wenn die Cu-Lsg. im Rk.-Gefäß nahezu verbraucht ist, steigt die Potentialdifferenz plötzlich steil an. Das Maximum derselben zeigt den Endpunkt der Titration an. Die Kochdauer hat keinen Einfluß auf die Resultate, da die Oxydation des Zuckers in der stark verd. Lsg. sehr schnell verläuft. Die Methode gibt daher gut reproduzierbare Werte. Zus. der FEHLINGSchen Lsg.: 3,95 g $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ in 500 cem W., 19,75 g Na-K-Tartrat u. 7,40 g NaOH in 500 cem W. Zur Anwendung gelangt jeweils 1 cem der gemischten FEHLINGSchen Lsg., enthaltend 1 mg Cu. Diesem mg Cu entsprechen: 0,635 mg *Glucose*, 0,638 mg *Mannose*, 0,770 mg *Galaktose*, 0,679 mg *Fructose*, 1,019 mg *Maltose*, 0,884 mg *Lactose*, 0,657 mg *Invertzucker*. Umgekehrt entsprechen je 1 mg *Glucose* 1,575 mg Cu, *Mannose* 1,567 mg Cu, *Galaktose* 1,298 mg Cu, *Fructose* 1,472 mg Cu, *Maltose* 0,981 mg Cu, *Lactose* 0,884 mg Cu, *Invertzucker* 1,522 mg. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 1356—59. Mai. New York, Univ.) OHLE.

Vincent A. Toscani, *Bemerkungen über die jodometrische Bestimmung der Glucose*. Die Best. geschieht mittels des aus überschüssiger alkal. Ferrieyanidlsg. beim Ansäuern

nach der Gleichung: $2 \text{H}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 + 2 \text{HJ} = 2 \text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{J}_2$ freigemachten Jods. Das gebildete Ferrocyanid wird an der Rückverwandlung in Ferricyanid gehindert durch Zusatz von 3 ccm eines Gemisches von 5 g KJ, 50 g NaCl u. 10 g ZnSO_4 , das in 200 ccm W. gel. ist. Das ausgeschiedene Jod titriert man gegen 0,005-n. Thiosulfat (Mikrobürette) mit Stärkelslg. als Indicator, die, auf folgende Weise bereitet, sich lange bakterienfrei hält: man verrührt 1 g lösliche Stärke mit starker Salzsäure zu einer Paste u. fügt dazu 100 ccm h. gesätt. NaCl-Lsg. Saure Lsgg. werden zur Best. des reduzierenden Zuckers vor dem Zusatz von Ferricyankalium schwach alkal. gemacht durch Zufügen weniger Tropfen Phenolrot u. 25%ig. NaOH-Lsg. bis zum Eintritt der Alkalinität. (Chemist-Analyst 18. Nr. 2. 7. 1/3. New York, Russell Sage Inst. of Pathol.) BLOCH.

Alfred Schwicker, Zur jodometrischen Bestimmung des Rhodans. Nach früheren Vorschriften oxydiert man Rhodanide in alkalibicarbonathaltiger Lsg. durch überschüssiges Jod u. titriert das unverbrauchte Jod mit Thiosulfat unter Anwendung von Stärke als Indicator zurück nach:

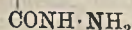


Die überlange Zeitdauer dieser Best. wird auf wenige Minuten abgekürzt, wenn man die Rk. so ausführt, daß man die mit überschüssigem J vermischte Rhodanidlsg. mit Ammoniumboratlg. versetzt, wodurch die Oxydation des Rhodans fast momentan erfolgt, so daß nach dem Ansäuern mit verd. H_2SO_4 oder HCl das unverbrauchte Jod unverzüglich zurücktitriert werden kann. Zur Best. der Ammoniumboratlg. löst man in 170 ccm einer 10%ig. NH_3 -Lsg. 20 g krystallisierte Borsäure u. verd. auf 1 l. (Ztschr. analyt. Chem. 77. 278—80. Budapest, Ungar. chem. Landesinst.) BLOCH.

R. Fosse, A. Brunel und P. de Graeve, Quantitative biochemische Analyse des Allantoins in Gegenwart von Harnstoff. (Wgl. C. 1929. I. 931 u. früher.) Das in der letzten Mitt. angegebene Verf. zur quantitativen Best. des Allantoins ist nicht ohne weiteres auf biolog. Medien anwendbar, welche Harnstoff, Ureide, Guaneide oder Protide enthalten, weil auf den vorgebildeten oder den durch das Alkali zerstörten oder erzeugten Harnstoff Rücksicht zu nehmen ist. Diese Schwierigkeiten verschwinden, wenn man das Alkali durch *Soja hispida* ersetzt. Es treten 2 Fermentwrkgg. ein: Die Urease zerstört den Harnstoff; die Allantoinase führt das Allantoin in Allantoinensäure über (vgl. C. 1929. I. 1950). Der sonst hinderliche Harnstoff wirkt jetzt günstig, indem durch seine Zers. die für die Hydrolyse des Allantoins erforderliche Alkalinität geschaffen wird. — 1. In Ggw. von NH_4 -Carbonat. Allantoinlg. (1 g oder weniger im l) nach Zusatz von 1% frisch zerriebenen Sojasamens, 1% NH_4 -Carbonat u. Chlf. 5—6 Stdn. auf 60° oder 10 Stdn. auf 40° erwärmen, filtrieren, 5 ccm neutralisieren (Methylorange), n. HCl zugeben, bis der Titer 0,05-n. beträgt, 30 Min. auf 60° erwärmen, mit NaOH alkalisieren, mit Jodquecksilberacetat reinigen, Filtrat u. Waschwasser (ca. 10 ccm) mit 2 Voll. Eg. u. 0,05 des ganzen Vol. methylalkoh. Xanthidrolsg. versetzen, 4 Stdn. stehen lassen. Gewicht des Allantoins = Gewicht des Nd. (Dixanthylharnstoff) $\times 0,188$. — 2. In Ggw. von Harnstoff. Genau wie vorst. mit 1% Harnstoff an Stelle von NH_4 -Carbonat. — Die gefundenen Werte sind recht genau (Tabellen im Original). (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 1418—21. 27/5.) LINDENBAUM.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

L. Rosenthaler, Zur Kenntnis des Verfahrens von van Slyke. Für eine Anzahl von N-haltigen Substanzen wurde das Verh. bei dem VAN SLYKESchen Verf. ermittelt. Die Versuchsdauer mußte auf 30 Min. bzw. 12 Stdn. ausgedehnt werden. — Die NH-Gruppe in substituierten Aminen u. substituierten Amiden von Sauerstoffsäuren reagierte in allen geprüften Verbb. nicht mit HNO_2 unter Gasentw. — Im Thioharnstoff reagierte in Übereinstimmung mit seiner Konst. $\text{HS}-\text{C} \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ nur eine NH_2 -Gruppe, im Allylthioharnstoff dagegen die NH_2 - u. die NH-Gruppe. — Semicarbazid u. Semioxamid CONH_2 geben innerhalb 12 Stdn. weniger N als 2 NH_2 verspricht. —



Von N-haltigen Ringen wurde der Glyoxalinring im Pilocarpin nicht angegriffen, der Pyrazolonring im Antipyrin u. Pyramidon nur wenig, während das Hexamethylen-tetramin mehr N lieferte. (Biochem. Ztschr. 207. 298—301. 13/4. Bern, Pharmazeut. Inst. Univ.) KOBEL.

H. G. K. Westenbrink, J. A. A. Pieters und J. J. L. Pieters, *Über die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration mit der Antimonelektrode und auf colorimetrischem Wege im besonderen von Blut*. Die Sb-Elektrode in ihrer einfachsten Form (kompaktes Metall) erwies sich für pH-Best. als unbrauchbar. Auch die Ergebnisse mit einer Elektrode von BRINKMAN u. BUYTENDIJK (C. 1929. I. 2674) enttäuschte. Empfohlen wird für Blut das genau beschriebene colorimetr. Verf. von HAWKINS (C. 1923. IV. 1001). (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 73. I. 2937—42. 22/6. Amsterdam, GROSZELDAM.)

Kenji Shoji, *Die Kupferperoxydasereaktion von tierischem Blut*. 10. Mitt. über die Peroxydasereaktion. Die Kupfermethode von SATO u. SEKIYA (C. 1927. I. 1714) läßt sich auch bei tier. Blut erfolgreich anwenden. Bei Kaninchenblut muß bei Lösung B die doppelte Menge Wasserstoffsperoxyd zugesetzt werden. Alle untersuchten Tiere ergeben eine positive Peroxydasereaktion. (Tohoku Journ. exp. Med. 10. 293—98. 1928. Sendai, Tohoku Univ. Sep.) WEIDENHAGEN.

J. D. B. Hubers van Assenraad, *Harnstoffretention und die Bestimmung des Harnstoffgehaltes von Blut*. Ausführliche Beschreibung des Bromlauge-Verf., bei dem der Harnstoff zu N_2 u. CO_2 oxydiert u. ersterer in Gasform gemessen wird. (Pharmac. Tijdschr. Nederl.-Indie 6. 125—32. 170—77. 1/4. Magelang, Militärapotheke.) GD.

W. Nekludow und S. Chaladow, *Vergleichende Studien über die Verwertung der quantitativen Cholesterinbestimmungsmethoden im Blutsrum nach Gewichts- und Colorimetrieprinzip*. Die höchsten Gesamtwerte des Blutcholesterins werden bei der Anwendung der Gewichtsmethode durch zwei, auf der WINDAUSSCHEN Digitoninmethode beruhende Verff. erhalten, bei denen das Serum durch Erwärmen mit 20%ig. bzw. 45%ig. Natronlauge auf Siedetemp. während 8 Stdn. vorbehandelt wird. Diese Cholesterinmengen werden als die im betr. Serum wirklich vorhandenen angesehen. Bei der Best. des Serumgesamtcholesterins u. dem Verhältnis seiner Fraktionen hat sich das FEXSCHE Verf. (C. 1920 III. 159) besonders gut bewährt, da es 97% des tatsächlichen Cholesteringeh. zum Vorschein zu bringen vermag. Bei Anwendung der colorimetr. Methode von GRIGAUT (Compt. rend. Soc. Biologie 7. 14. Mai 1910) ist in 35—40% der Fälle ein richtiges Ablesen der Resultate unmöglich, in anderen Fällen werden die wirklichen Cholesterinwerte um 8—12% übertroffen. Nach dem colorimetr. Verf. von KRASLEWSKY (C. 1924. I. 1424) lassen sich 95—98% des Serumgesamtcholesterins bestimmen; es muß daher den handlichsten, zweckmäßigsten u. exaktesten Methoden eingereicht werden. (Biochem. Ztschr. 208. 60—72. 30/4. Leningrad, Medizin. Inst.) SIMON.

F. Mainzer und C. T. Shen, *Die Bestimmung der Gasspannungen im Harn und anderen carbonathaltigen Flüssigkeiten*. (Zugleich ein Beitrag zur Theorie der CO_2 -Bindungskurve). (Vgl. MAINZER, Klin. Wchschr. 7 [1928]. 1277.) Vff. beschreiben ein Verf. zur Messung der Gasspannung kleiner Harnmengen, dessen Prinzip darin besteht, daß aus dem Gasgeh. des unter Luftabschluß durch Katheterismus gewonnenen genuinen Harns u. seinem Gasgeh. bei bekannten Gasspannungen die genuine Gasspannung graph. oder rechner. interpoliert wird. Weniger einfach als bei O_2 ist die Ermittlung der Gasspannung für CO_2 , da diese nicht nur physikal. gel., sondern auch in von der pH abhängiger Menge gebunden im Harn vorhanden ist, wobei die gebundene CO_2 in komplizierter u. für jeden Harn verschiedener Weise auch vom CO_2 -Druck abhängt. Die CO_2 -Spannung im Harn u. anderen carbonathaltigen Lsgg. kann nach 2 Methoden erfolgen: 1. Der CO_2 -Druck, unter dem eine bicarbonathaltige Lsg. steht, kann berechnet werden, wenn der Löslichkeitskoeffizient α der CO_2 u. ihre Dissoziationskonstante in der Lsg. bekannt sind; es werden Gleichungen angegeben, aus denen α u. p_k berechnet werden können, wenn pH u. Gesamt- CO_2 -Konz. der Lsg. nach Ausgleich mit 2 verschiedenen Atmosphären von bekannter CO_2 -Spannung gemessen worden sind. — 2. Nach Analogie des üblichen Verf. im Blut werden CO_2 -Bindungskurven des Harns angelegt u. die zu der genuine Gesamt- CO_2 -Konz. gehörige CO_2 -Spannung graph. interpoliert. — 15 Bestst. des O_2 -Druckes im menschlichen Harn ergaben Werte zwischen 23 u. 101 mm (Mittel 54 mm) Hg, 7 Bestst. der CO_2 -Spannung (2. Methode) Werte zwischen 43 u. 102 mm (Mittel 81 mm) Hg. Lage u. Verlauf der CO_2 -Bindungskurven des Harns ist in 1. Linie vom pH abhängig. Mit der 1. Methode wurde festgestellt, daß die Annahme eines konstanten $p_k' = 6,1$ der CO_2 für den Harn nicht zutrifft. (PFLÜGERS Arch. Physiol. 222. 1—11. 16/4. Altona, Städt. Krankenhaus.) KRÜGER.

K. Bodendorf und A. Kownatzki, *Über eine einfache Methode zur quantitativen Bestimmung von Zucker im Harn*. Das Verf. der Vf. zur Best. des Zuckers im Harn besteht darin, den Überschuß an FEHLINGScher Lsg. colorimetr. zu bestimmen. Vorteilhaft ist es, den Überschuß der letzteren möglichst gering zu wählen. Der colorimetr. Vergleich geschieht in 100 cem-Meßzylindern von genau gleicher Höhe. Aus der Differenz zwischen dem anfänglichen zugesetzten Volum FEHLINGScher Lsg. u. dem zur Erzielung gleicher Farbtintensität benötigten, berechnet sich das reduzierte. Beleganalysen für 0,02—0,125 g Traubenzucker. (Apoth.-Ztg. 44. 636—37. 25/5. Berlin, Univ.)
HARMS.

William D. Mc Nally und H. C. Embree, *Alkohol im menschlichen Körper*. Best.-Methode: 1. W.-Dampfdest. u. Best. der D. im Pyknometer, nach Entfernung anderer organ. Substanzen im ersten W.-Dampfdestillat durch AgNO_3 . 2. Dest. unter vermindertem Druck unter Zusatz von Trinitrophenol u. Titration mit Bichromat, letztere gibt anscheinend genauere Werte. Bei akuter A.-Vergiftung ist der Geh. der Organe desselben Individuums ziemlich gleich, nur der Geh. des Magens ist meist höher. Im Blut u. den Organen des n. Menschen ist der Geh. an A. ca. 0,003%. Ist der Geh. 0,01%, so liegt der Genuß von A. nur kurze Zeit zurück, 0,4—0,5% ist bei schwerer Betrunkenheit vorhanden, 0,8—1% Geh. im Körper führt zum Tode. (Arch. Pathology 5. 607—15. 1928. Chicago, Cook County Coroners Office, Chem. Lab. Sep.)
MEIER.

Erik Sadolin, *Eine Untersuchung der optimalen Bedingungen zur Isolierung des Cocains aus physiologischem Material*. Nur aus dauernd sauer gewesenem Urin ließ sich Cocain isolieren. Bei der Extraktion mit Ä. macht man so wenig alkal. wie möglich, am besten mit NaHCO_3 , worauf durch langsames Ausschütteln, wegen Emulsionsbildg. öfter zu wiederholen, 80% der zugesetzten Menge isoliert wurden; bei Zusatz von NaOH wurden nur 15—45% wiedergefunden. Aus Organteilen, wie sie bei gerichtlichen Unterss. vorliegen, wurden bei Extraktion mit Ä. bei Ggw. von NaHCO_3 60% der zugesetzten Menge wieder erhalten. (Dansk Tidsskr. Farmaci 3. 188—96. Juli.)
GD.

Walter Meyer, *Kritisches zur Formaldehydbestimmung des Deutschen Arzneibuches, 6. Ausgabe*. Vf. verglich in einigen Vers.-Reihen die J-, Sulfit-, NH_4 - u. H_2O_2 -Methode zur Best. des Formaldehyds mit dem Ergebnis, daß die erstgenannte mit reinsten Chemikalien u. bei geringem Formaldehydgeh. recht brauchbare Resultate gibt. Sie kann aber bei den D. A.-B. VI-Bestst. versagen, da auch der zur Verhinderung der Polymerisation stärkerer Lsgg. zugesetzte Methylalkohol von J angegriffen wird. Bei konz. käuflichen Formaldehydlsgg. büßt die Methode also an Genauigkeit ein. Wichtig ist es, in einem Blindvers. die Jodbeständigkeit der Reagenzien zu ermitteln. Die sehr einfache u. billige Sulfitmethode gibt bei Berücksichtigung der hydrolyt. Spaltung des nicht verbrauchten gel. Na_2SO_3 u. bei Addition der Korrektur für die von der zugelassenen Ameisensäure verbrauchte Lauge sehr gute u. recht gleichmäßige Resultate. Die NH_4 -Methode kann Vf. ebenfalls als recht brauchbar empfehlen. Dagegen ist die H_2O_2 -Methode am unzuverlässigsten, weil sie Begleitstoffe mit erfaßt, die unter Umständen bis zu CO_2 verbrannt werden u. von zu vielen Zufälligkeiten abhängt. 140 Beleganalysen, zum Teil für mit wss. Methylalkohol verd. Lsgg. (Pharmaz. Ztg. 74. 771—73. 12/6. Leipzig W 31.)
HARMS.

Hermann Matthes, *Über die Verwendung von Kalium sulfoguaajacolicum D. A. B. 6 als Reagens zum Nachweis von Methylalkohol in Spirituspräparaten*. Zur Klärung der zwischen ihm (C. 1927. II. 143) u. RUNGE (C. 1927. II. 1058) bestehenden Differenzen untersuchte Vf. das von letzterem verwendete Prod., das sich durch starkem Geruch nach Guajacol auszeichnete. Durch Abdampfen der 2%ig. Lsg. solcher Prodd. bis zur Trockne (W.-Bad) läßt sich die störende Verunreinigung leicht u. völlig beseitigen. Derartige Kalium sulfoguaajacolic. gibt mit formaldehydreier H_2SO_4 -Acetaldehydmischung keine Spur von Rotfärbung, wohl aber eine sehr schöne violette Rk. auf Methylalkohol bzw. Formaldehyd. (Apoth.-Ztg. 44. 730. 15/6. Königsberg i. Pr., Univ.)
HARMS.

H. Neugebauer, *Einfache, verbesserte Untersuchungsmethoden der homöopathischen Aurumpräparate*. Der Au-Nachweis geschieht durch Red. mit Milchzucker, nachdem des Au event. vorher durch Königswasser in Lsg. gebracht wurde. Bei D 5 entsteht aus $\frac{1}{2}$ -1 g der Aurum chloratum-Verreibung nach 1 Minute langem Kochen mit der doppelten Menge W. eine leichte, mit D 4 eine kräftige rosa, mit D 3 eine stark violette Färbung ein. Analog bei den Dilutionen. D 6-Dilution gibt nach dem Eindampfen

einen blauen bis blavioletten Rückstand; D 6-Verreibung nach dem Veraschen des gleichen. (Apoth.-Ztg. 44. 667—68. 31/5. Leipzig, Dr. WILLMAR SCHWABE.) HARMS.

H. W. van Urk, *Eine neue empfindliche Reaktion auf die Mutterkornalkaloide, Ergotamin, Ergotoxin und Ergotonin und ihre Anwendung auf die Prüfung und colorimetrische Bestimmung derselben in Mutterkornpräparaten.* Eine frühere Beobachtung des Vf. wurde ausgebaut u. gefunden, daß man im *p*-Dimethylaminobenzaldehyd ein empfindliches Reagens auf die Alkaloide besitzt, die bei den 3 genannten Alkaloiden etwa gleich empfindlich ausfällt u. gegenüber der Eg.-Rk. auch nach Verschärfung derselben durch eine Spur Ferrisalz bedeutende Vorteile besitzt. Die Alkaloide werden mit Ä. ausgeschüttelt, der Ä. verdampft u. der Rückstand mit dem Reagens abermals verdampft: Rotviolette Färbung. Auch kann man den Rückstand in 1 cem Ä. aufnehmen u. mit dem Reagens die Ringrk. ausführen. Das Verf. ist auch für colorimetr. Best. geeignet. (Pharmac. Weekbl. 66. 473—81. 8/6.) GROSZFIELD.

G. Reif, *Der Nachweis des Isopropylalkohols in kosmetischen Mitteln mittels Piperonal.* Mittels des Piperonalverf. des Vf. (vgl. C. 1929. I. 1757) gelang es, den Nachweis des Isopropylalkohols in Mundwässern, Haarwässern u. Riechmitteln u. kosmet. Mitteln verschiedener Art durchzuführen. Die störenden Stoffe wurden mit Carbo medicinalis D. A. B. 6 sowie durch Bindung an NH₂OH beseitigt; letzteres bewährte sich besonders bei Haarwässern, in denen sich acetonehaltige Tinktura Cantharidum befand. Arbeitsweise: 10 cem der Proben werden auf sd. W. destilliert u. Destillat bei Eiswasserkühlung aufgefangen. 1 cem desselben wird im Reagensglase mit 0,05 g (bei Haarwässern 0,10 g) Hydroxylamin-HCl in 3 cem W. gemischt, nach 3 Min. 0,4 g der Tierkohle zugefügt, filtriert, Filtrat im Rundstchkolben mit 5 cem 0,5%ig. Piperonallsg. (in absol. Ä.) u. 20 cem konz. H₂SO₄ gemischt. 4—5 cem des Gemisches werden in 50 cem-Bechergläschen mit dünner Wand auf sd. W. erwärmt. Bei Ggw. von Isopropylalkohol treten rotbraune bis rote, sonst nur grünbraune oder braune Farbtöne auf. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 57. 277—88. April. Berlin, Reichsgesundheitsamt.) GROSZFIELD.

Russell Landram Haden, *Clinical laboratory methods.* St. Louis: C. V. Mosby 1929. (317 S.) 8°. § 5.—

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Am. Matagrin, *Die Ausrüstung chemischer Industrien und die Sicherheit der Arbeit.* Vf. bespricht in einer Reihe von Aufsätzen die Verwendung von Registriermeßinstrumenten u. automat. Kontrollapp. an Reinigungs- u. Wiedergewinnungseinrichtungen, von Kontrollapp. an Verbrennungs-, Heiz- u. Dampfanlagen, von Temp.-Meßinstrumenten, von Dampfdruckregistriercapp., von Gasmeßinstrumenten, von Einrichtungen an Wiedergewinnungsapp. von flüchtigen Dämpfen durch Kondensation, Verflüssigung oder Absorption, von Einrichtungen zur Wiedergewinnung von Gasen, zur Beseitigung von Dämpfen, die Verwendung von Ventilatoren u. die Ventilation in Kunstseidefabriken. (Red. Chim. Ind. 36. 7—12. 42—48. 81—85. 114—20. 156—60. 190—94. 226—29. 290—94. 323—28. 357—63. 393—97. 37. 7—12. 47—53. 254—58. 286—91. 325—27. 354—59. 388—91. 38. 10—16. 42—47. 104—12. 170—76.) BRAUNS.

—, *Die Verwendung von Kautschuk in der chemischen Industrie.* Überblick über die Verwendung von Kautschuk zur Auskleidung von Apparaturen für die chem. Industrie, wie Kessel, Tanks, Rohre, Pumpen, Mühlen usw. mit zahlreichen Abb. aus dem Betriebe der MACINTOSH u. Co., Ltd., Manchester. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 5. 229—36. Juni.) SIEBERT.

Maschinenfabrik Buckau R. Wolf Akt.-Ges., Magdeburg, *Abnahmevorrichtung für den Filterkuchen bei Filtertrommeln* mit auf dem äußeren Umfang aufgesetzten Vakuuszellen, innerer Filterfläche u. innenliegenden Hilfseinrichtungen, wie Abnahmemesser, Sammelbehälter mit Förderschnecke, sowie Wasch- u. Spülvorr., 1. dad. gek., daß diese Hilfseinrichtungen gemeinsam auf einem in sich starren, der inneren Trommellänge entsprechenden Rahmengestell angeordnet sind, welches auf einem einerseits in der Trommellrückwand, andererseits an der vorderen offenen Trommelseite in einem Ständer gelagerten, von der Trommeldrehung unabhängigen Tragbalken ein- u. aus-

schieb-, sowie feststellbar ist. — Ein weiterer Anspruch betrifft eine Ausführungsform der Vorr. (D. R. P. 477 493 Kl. 12d vom 2/9. 1924, ausg. 10/6. 1929.) KAUSCH.

Sun Oil Co., Philadelphia, übert. von: **Harold T. Maitland**, Sharon Hill, Pennsylvan., *Filter- und Entfärbungsadsorptionsmittel*. Man bringt ein l. Silicat ($4\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) mit Ammonium-Aluminiumsulfat ($[\text{NH}_4]_9\text{SO}_4\text{Al}_3[\text{SO}_4]_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$) zusammen, erhitzt, wäscht den Nd. aus u. trocknet ihn. (A. P. 1 711 504 vom 6/2. 1924, ausg. 7/5. 1929.) KAUSCH.

Oski-Akt.-Ges. (Erfinder: **Erich Oppen**) Hannover, *Verfahren zum Betrieb elektrischer Gasreiniger für explosionsfähigen Staub oder brennbare Gase*, 1. dad. gek., daß die Staubgase mit einer ein Rückschlagen einer Flamme verhindernden Geschwindigkeit zugeführt werden u. erst in der Staubabscheidungskammer langsamer strömen. — 2. dad. gek., daß den Gasen nur an einer Stelle der Gasleitung eine große Geschwindigkeit erteilt wird. (D. R. P. 478 309 Kl. 12c vom 30/4. 1924, ausg. 21/6. 1929.) KAUSCH.

Woodall-Duckham (1920) Ltd. und **A. W. Duckham**, London, *Staubabscheidung aus Luft und Gasen*. Bei pneumat. Scheideapparaten wird die Luft nach Passieren eines Separators zu der Pfanne durch eine Staubsammelkammer geleitet, die so eingerichtet ist, daß die Luft plötzlich ausgedehnt, ohne Wechsel der Richtung durch die Kammer geleitet wird u. beim Verlassen der Kammer ihre Richtung umkehrt. (E. P. 302 400 vom 8/10. 1927, ausg. 10/1. 1929.) DERSIN.

Nikodem Caro, Berlin, und **Albert R. Frank**, Berlin-Halensee (Erfinder: **Rudolf Wendlandt** und **Thomas Fischer**, Piesteritz, Halle a. S.), *Konzentration oder Wasserabsplattung* durch konz. H_2SO_4 , 1. dad. gek., daß die konz. H_2SO_4 ganz oder teilweise in Dampfform verwandt u. unten aus dem Konzentrationsapp. (Destillierkolonne) verd. abfließt. — Ein weiterer Anspruch betrifft eine Ausführungsform des Verf. (D. R. P. 477 898 Kl. 12i vom 1/9. 1927, ausg. 17/6. 1929.) KAUSCH.

George S. Loddell, Potsdam, und **Henry J. Kauth**, Rome, N. Y., *Feststellung von Methylchlorid*, das als Mittel bei der Kälteerzeugung verwendet wird. Man setzt zu dem Kälteerzeugungsmittel Methylnitrit (CH_3NO_2). Letzteres wird mit α -Naphthylaminacetat u. Sulfanilsäure festgestellt. (A. P. 1 710 933 vom 28/5. 1927, ausg. 30/4. 1929.) KAUSCH.

F. Krupp Grusonwerk Akt.-Ges., Buckau-Magdeburg, *Durchführung endothermischer Reaktionen*. Man läßt die jeweils anzuwendende Substanz (Sulfate, Oxyde, Chloride) gemischt mit Kohle durch einen Ofen, durch den man Verbrennungsgas in gleicher Richtung bewegt, gehen. (E. P. 309 942 vom 1/6. 1928, Auszug veröff. 12/6. 1929.) KAUSCH.

Howards & Sons, Ltd., Ilford, **J. W. Blagden**, South Woodford, und **G. C. H. Clark**, Dagenham, Essex, *Katalysatoren*. Man erhält poröse Metalloxydmassen durch Erhitzen einer Legierung, die ein oder mehrere leicht oxydable Metalle (Mg, Ca, Zn) u. ein oder mehrere weniger leicht oxydable Metalle (Cu, Ni, Fe, Al) enthält, in einer oxyd. Atmosphäre auf Rotglut. (E. P. 309 743 vom 20/4. 1928, ausg. 9/5. 1929.) KAUSCH.

[russ.] **L. Fokin**, *Methoden zur Berechnung chemischer Apparaturen*. Theoretische Grundlagen der Rechnungen; Aufgaben und Beispiele. 1. Teil. Leningrad: Kubutsch 1929. (329 S.) Rbl. 4.25.

Mark Ivoff, *Engineer's pocket technical dictionary; French-English*. Milwaukee: Caspar, Krueger, Dory Co. 1929. (150 S.) \$ 1.60.

IV. Wasser; Abwasser.

F. Diénert und **F. Wandenbulcke**, *Untersuchungen über den sich entwickelnden Geschmack bei Behandlung eines phenolhaltigen Wassers mit Chlor*. Der eigenartige Jodoformgeschmack war bei Konz. von 10^{-10} Phenol nicht mehr bemerkbar. Bei 10^{-6} — 10^{-8} wurden bei steigenden Cl_2 -Gaben deutliche Maxima beobachtet. Bei W. aus der Seine trat der Geschmack bei 10-fach geringerer Phenolkonz. als bei reinem W. auf. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zerstört den Geschmack nicht sofort, aber langsam, man kann ihn verhindern oder beseitigen durch 0,58 mg KMnO_4 für je 0,1 mg Phenol. Das Phenol stammt häufig aus dem Teerüberzug des Leitungsnetzes. (Ann. Hygiene publ. ind. sociale 7. 298—301. Mai.) GROSZFELD.

C. E. Joos, *Richtige Wahl einer Kesselspeisewasserbehandlung*. Bei der Auswahl einer richtigen Behandlungsweise von Kesselspeisewasser muß der permanente Härte-

grad, die korrodierende Wrkg. des W., die Verminderung der gel. u. suspendierten Stoffe, der Schutz gegen Angriff des Kesselmetalls u. die Kosten der Behandlung berücksichtigt werden. (Paper Trade Journ. 88. No. 15. 36—44. 11/4. Cochrane Corp.)

BRAUNS.

Frederick G. Straub, *Wasserbehandlung zwecks Verhütung von Brüchigkeit*. Die schon anderenorts (C. 1929. II. 468) besprochenen Forschungsergebnisse werden durch die Mitteilung ergänzt, daß die *Kesselbrüchigkeit* auch durch *Tanninbehandlung* des Kesselwassers verhindert werden kann. (Journ. Amer. Water Works Assoc. 21. 511—23. April. Urbana in Illinois, Univ.)

SPLITZGERBER.

W. Dewitt Vosbury und **Philip B. Streander**, *Aktivierung von Schlamm durch mechanische Belüftung*. Anlässlich der 14. Jahresversammlung der New Jersey Sewage Works Association am 22. März 1929 in Trenton gaben Vff. eine Darst. der Entw. u. Anwendung der mechan. Belüftung zur Schlammaktivierung. (Municipal News Water Works 76. 171—75. Mai.)

SPLITZGERBER.

Albert Lütje, *Die Bedeutung des Reinlichkeitszustandes für die Mineralwässer*. Zusammenhängende Erörterungen der von unreinen Geräten u. Flaschen her drohenden Gefahren für Zers. u. Gesundheitsstörungen. (Mineralwasser-Fabrikant 33. 786 bis 787. 29/6. Bremen.)

GROSZFELD.

P. Bjelow und **A. Rossolimo**, *Beiträge zur Reinigung der Abwässer der Flachs- röstanstalten*. (U.S.S.R. Scient.-techn. Dpt. Supreme Council National Economy. Nr. 266. Trans. Central Committee Protection of Water Reservoirs from being Dertied by Industrial Wast Water 8. 59 Seiten. Sep.)

SCHÖNFELD.

Gustav Meyer, *Kalkbestimmung in Trink- und Flußwasser*. Best. des Ca in natürlichen Wässern nach der Oxalat-KMnO₄-Methode. (Apoth.-Ztg. 44. 700. 8/6. Hildesheim.)

HARMS.

Silvio Segre, *Vergleichung einiger gebräuchlicher Methoden zum Nachweis von B. coli im Wasser und zur Bestimmung des Colititers*. Der italien. Ministerialerlaß schreibt Abwesenheit von B. coli in 250 cem Trinkwasser vor. Für diese Mengen eignet sich am besten die Methode von PARIETTI, die sowohl sehr empfindlich ist, als auch bedeutende Materialersparnis gestattet. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. II. Abt. 78. 105—09. 27/5. Turin, Univ., Kgl. hygien. Inst.)

ENGEL.

Hermann Keller, *Wassergewinnung in heißen Ländern*. Berlin: W. Ernst & Sohn 1929. (VIII, 172 S.). 8^o. M. 16.—

Conseil permanent international pour l'exploration de la mer. Rapports et procès-verbaux des réunions. Vol. LIII. The estimation of phosphates and nitrogenous compounds in sea water. Kobenhavn 1929. (116 S.) Kr. 6.75.

V. Anorganische Industrie.

H. Hartman, *Die elektrolytische Darstellung von Wasserstoffsperoxyd*. Zusammenfassender Bericht über ältere u. neuere Verff. zur Darst. von H₂O₂ unter besonderer Berücksichtigung der elektrolyt. Gewinnungsmethoden. (Chem. Weekbl. 26. 363—67. 6/7. Roermond.)

HERTER.

Bruno Waeser, *Vanadinverbindungen als Katalysatoren in der Schwefelsäure-industrie*. Bericht über die katalyt. Wrkg. von V-Verbb., besonders in Hinsicht auf die Vereinigung von SO₂ mit O. (Metallbörse 19. 1350—51. 1406—07. 26/6. Berlin.)

BLOCH.

N. Juschkewitsch, *Darstellung von Ammoniak auf dem Wege der direkten Synthese*. IV. Mitt. (III. vgl. C. 1928. II. 2180. In die Zusammenfassung wird die Gewinnung von N₂-H₂-Gemischen einbezogen u. zwar wird zunächst die elektrolyt. H₂-Darst. besprochen. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyslennosti] 5. 982—92.)

ANDRUSSOW.

W. Postolowski, *Methode zur Gewinnung von Ammoniak für die Kontaktoxydation aus Ammoniakwasser*. Es werden App. u. Verff. zur Austreibung von NH₃ aus W. mit u. ohne Kalkmilch krit. besprochen u. ein vereinfachtes Verf. beschrieben, gekennzeichnet durch Einblasen von Luft in den Kolonnenapp. unter Gewinnung einer für die NH₃-Oxydation geeigneten Mischung von Luft mit ca. 9% NH₃. Die intensive Zirkulation der Luft im Ammoniakwasser verhindert das Absetzen von Kalkschlamm, gestattet dadurch die Anwendung wenig verd. Kalklsgg. u. macht die Rührer entbehrlich. Die Vereinfachung u. die vergrößerte Leistungsfähigkeit des App. hat auch ge-

ringere NH₃-Verluste zur Folge. Schemata, Figuren, Berechnungen u. Wärmebilanzen im Original. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlenosti] 5. 992—97.) ANDRUSSOW.

I. Libinson, *Intensive Herstellung von Salpetersäure*. Nach kurzer Besprechung der Konz.-Verhältnisse u. Rk.-Geschwindigkeiten bei der Absorption der *nitrosen Gase* u. Aufstellung einiger empir. Beziehungen wird eine Methode beschrieben, welche mit kleinem Absorptionsraum von 25—30 cbm pro 1 t oxydierten NH₃ eine 97—98%ig. Absorption gewährleistet. Die ersten 70—75% der nitrosen Gase werden wie üblich in Türmen durch Berieselung mit verd. Salpetersäure absorbiert, der restliche Teil (bis 95%) in einem GAY-LUSSAC-Turm durch konz. H₂SO₄ aufgefangen. Diese Schwefelsäure (mit ca. 4—5% N₂O₅) wird in einer speziellen Kolonne durch unmittelbar aus dem *Ammoniakoxydationsapp.* austretende Gase (von ca. 550°) denitriert; dabei wird das bei der NH₃-Oxydation gebildete W. von dem H₂SO₄ prakt. gar nicht aufgenommen, da H₂SO₄ die Kolonne mit einer Temp. von ca. 130—140° verläßt u. die Gase von ca. 550° nur auf ca. 260° abgekühlt werden. Diese, von 9% bis auf ca. 13,5% an Stickoxyden bereichert, werden in einem Turm mit 50%ig. Salpetersäure gewaschen, bis auf 160° gekühlt u. von etwaigen Mengen von mitgerissenem H₂SO₄ befreit. Es werden einige Berechnungen gebracht u. die Druckabsorptionsverf. von FAUSER (vgl. C. 1928. II. 2497) u. MALJAREWSKI u. PAKOW (vgl. C. 1929. I. 125) krit. besprochen. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlenosti] 6. 8—12.) ANDRUSSOW.

W. Ijinski und W. Filipeo, *Gewinnung von Natriumsulfat durch natürliche Entwässerung von Glaubersalz in Bassins*. Glaubersalz wird in Salzsole gel.; nach monatlangem Verdunsten bei Temp. über 25° wird der auskristallisierte *Thenardit* aus dem Bassin entfernt u. zur Befreiung von der Mutterlauge ein Jahr lang in Haufen liegen gelassen. Die Konz.-Verhältnisse während des Eindunstens sind graph. nach LE CHATELIER-JÄNECKE dargestellt. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlenosti] 6. 3—8.) ANDRUSSOW.

J. Adadurov, *Gewinnung von Aluminiumchlorid aus Tonen des Donbeckens*. Aus Grund der Literaturdaten u. einiger experimentellen Feststellungen u. Analysen werden die Bedingungen für AlCl₃-Herst. aus den Tonen des Donbeckens beschrieben: „akt.“ Ton wird bei 700—750° ausgeglüht, mit ca. 25% Kohle gut vermischt u. bei 720—750° mit Cl₂ u. Luft in geeignetem Mischungsverhältnis behandelt. Es wird die Zugabe von 5—10% KCl als Katalysator, wie auch die Brikettierung der Ton-Kohlegemische mit Masut, Naphtha usw. empfohlen. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlenosti] 5. 1288—92. Charkow, Staatsinst. f. angew. Chem.) ANDRUSSOW.

Selden Co., Pittsburgh, übert. von: **A. O. Jaeger**, Crafton, Pennsylvan., *Katalytische Oxydation von Ammoniak*. Als Katalysator wird ein verd. oder nicht verd., nicht SiO₂-haltiger Basenaustauschkörper verwendet, in dem katalyt. akt. Komponenten in chem. Bindung in austauschfähiger oder nicht austauschfähiger Form vorhanden sind. Als Stabilisatoren können Alkali- oder Erdalkaliverbb. beigemischt sein. (E. P. 309 582 vom 26/3. 1929, Auszug veröff. 6/6. 1929. Prior. 14/4. 1928.) KAUSCH.

Selden Co., Pittsburgh, übert. von: **A. O. Jaeger**, Crafton, Pennsylvanien, *Katalytische Oxydation von Ammoniak*. Man verwendet als Katalysator einen verd. oder unverd. Vielfachzeolithen, in dem katalyt. aktive Komponenten enthalten sein können in austauschfähiger oder nicht austauschfähiger Form. Stabilisatoren (Alkali- oder Erdalkaliverbb.) können ebenfalls darin enthalten sein. (E. P. 309 583 vom 26/3. 1929, Auszug veröff. 6/6. 1929. Prior. 14/4. 1928.) KAUSCH.

Société des Phosphates Tunisiens, Frankreich, *Trinatriumphosphat und Natriumchlorid*. Man löst H₃PO₄, Na₂CO₃ u. NaOH nebst NaCl in W. u. kühlt dann die Lsg. zwecks Trennung des Na₃PO₄ u. NaCl ab. (F. P. 656 905 vom 2/7. 1928, ausg. 15/5. 1929.) KAUSCH.

Kali-Chemie Akt.-Ges., Berlin, und **Hans Brenek**, Porz a. Rh., *Herstellung von Wasserglas*, dad. gek., daß man Alkali u. Al₂O₃ enthaltende Gesteine einem Schmelz- oder Sinterungsprozeß unterwirft, die Schmelze vorteilhaft nach Abschrecken mit Säure behandelt u. die sich hierbei ausscheidende kristallinische SiO₂ in Alkali- bzw. Natronlauge löst. (D. R. P. 477 974 Kl. 12i vom 20/2. 1924, ausg. 17/6. 1929.) KAUSCH.

Kuno Wolf, Berlin-Charlottenburg, und **Max Praetorius**, Berlin-Baumschulenberg, *Kontinuierliche Herstellung von feinkörnigem Kieselsäuregel*, 1. dad. gek., daß man die Reaktionskomponenten von hoher Konz. derart einem Walzenstuhl zulaufen läßt,

daß die Säure innerhalb des Wasserglasstromes zur Rk. gelangt, hierauf das fest werdende Reaktionsgemisch durch Walzen preßt u. den erhaltenen feinkörnigen Brei in bekannter Weise auswäscht u. trocknet. — 3 weitere Ansprüche betreffen Ausführungsformen des Verf. (D. R. P. 478 312 Kl. 12i vom 27/9. 1927, ausg. 21/6. 1929.) KAUSCH.

Kali-Chemie, Akt.-Ges., Berlin, und **Friedrich Rüsberg**, Berlin-Niederschöne-weide, *Hochaktive, nicht zu aschefreie Adsorptionskohle*, dad. gek., daß man aus Braunkohlen oder ähnlichen Stoffen durch Verkokung in Ggw. von K_2CO_3 hergestellte aktive Kohlen, welche mit Säuren gewaschen sind, einer alkal. Behandlung mit gegebenenfalls nachfolgender saurer Behandlung unterwirft. (D. R. P. 477 372 Kl. 12i vom 8/2. 1922, ausg. 6/6. 1929.) KAUSCH.

Bayerische Stickstoff-Werke Akt.-Ges., Berlin, *Phosphorsäure und Wasserstoff*. Man erhitzt P u. W. bei einer Temp. unter 600° u. unter Drucken bis zu 600 atm. u. setzt diese Erhitzung fort, bis der zuerst gebildete Phosphorwasserstoff zers. ist. (E. P. 308 598 vom 19/3. 1929, Auszug veröff. 23/5. 1929. Prior. 24/3. 1928.) KAUSCH.

Bayerische Stickstoff-Werke Akt.-Ges., Berlin, *Phosphorsäure und Wasserstoff*. Man führt das Verf. des E. P. 308 598 nicht in einer Stufe durch, sondern wandelt die zuerst entstandenen Prodd. wie P_2O_3 u. PH_3 in P_2O_5 u. H_2 bei verschiedenem Druck u. verschiedener Temp. um. (E. P. 308 599 vom 19/3. 1929, Auszug veröff. 23/5. 1929. Prior. 24/3. 1928. Zus. zu E. P. 308 598; vorst. Ref.) KAUSCH.

Bayerische Stickstoff-Werke Akt.-Ges., Berlin, übert. von: **N. Caro**, Berlin-Dahlem, u. **A. R. Frank**, Berlin, *Phosphate und Wasserstoff*. Man erhitzt P mit W. unter Druck u. bei Temp. bis zu 600° in Ggw. von NH_3 , Alkalien, Erdalkalien, Basen, Metallen oder Salzen. (E. P. 308 684 vom 18/3. 1929, Auszug veröff. 23/5. 1929. Prior. 26/3. 1928.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Titansulfat*. Lsgg. von $Ti(SO_4)_2$ in H_2SO_4 werden durch Filtration durch ein Filtergewebe aus nitrierter Cellulose gereinigt. (E. P. 309 834 vom 15/4. 1929, Auszug veröff. 12/6. 1929. Prior. 13/4. 1928.) KAUSCH.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

M. F. Chalamel, *Die wissenschaftlichen Methoden in der keramischen Industrie. Anwendung dieser Methoden auf die Industrie der Steinzeugplatten. Studium der Rohstoffe.* (Vgl. C. 1929. II. 339.) Besprechung der Rohstofflager im Westerwald u. in Frankreich, der chem. Zus., die in graph. Darst. anschaulich erläutert wird. Darst. der techn. Methode zur Best. der Porosität. (Science Industrie 13. 256—66.) SALMANG.

W. Brass, *Wärmewirtschaftliche Möglichkeiten und Notwendigkeiten in der keramischen, insbesondere der feuerfesten Industrie.* (Sprechsaal 62. 445—47. 20/6.) SALM.

Eyer, jr., *Lepidolith (Lithionglimmer) — naturgewachsenes Email*. Das natürliche Gestein kann ohne Vorbereitung in feingemahlenem Zustande unmittelbar auf das Eisen aufgetragen werden. Es haftet ohne Grundemail, hat hohen Glanz u. gute Schlagfestigkeit. Vf. führt die gleichfalls gute Trübung auf die Ggw. des zur Krystallisationsbildg. drängenden Li zurück. Die Wrkg. der sogenannten Haftoxyde CoO , NiO u. Sb_2O_5 führt Vf. auf die siderophile Natur der betreffenden Metalle zurück, die im Schmelzfluß ausgefällt werden, sich mit dem Eisen legieren u. seine Oberfläche aufrauen. Das Si des Lepidoliths spricht er als das siderophile Element desselben an. (Keram. Rdsch. 37. 434—36. 20/6.) SALMANG.

A. Gronover und **E. Wohnlich**, *Über den Bleichhalt von roten Glasuren*. Tecoder Kaffeetassen aus Majolika von etwa 185 ccm Inhalt von leuchtend roter Farbe, herrührend von rotem Pb-Chromat, gaben mit etwa 110—120 ccm zum Kochen erhitzten $4\frac{1}{2}\%$ Essig angefüllt u. $\frac{1}{2}$ Stde. auf das sd. Wasserbad gestellt, auch bei wiederholter Behandlung, zwischen 5,8 u. 9,6 mg liegende Pb-Mengen ab. Dabei wurde die vorher gleichmäßige Glasur rissig. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 57. 360—63. April. Karlsruhe, Techn. Hochsch.) GROSZFELD.

Eberhard Breitenfeldt, *Versuche zur Herstellung kupferroter Glasuren*. Vf. brante die Glasuren, deren Zus. wenig an dem Farbton ändert, in einem stark rauchenden u. reduzierenden Feuer, das durch Einwerfen von Naphthalinkugeln geleitet wurde. Oxydierender Brand, wenn auch nur vorübergehend, verursacht grüne Färbung. Die Glasur soll weich, also B_2O_3 -reich sein u. Pb nur gefrittet enthalten. Der Cu-Geh.

betrage 0,2—0,3%. SnO₂ vertieft den Farbton. Angabe von Versätzen. (Keram. Rdsch. 37. 393—94. 6/6. Waren.) SALMANG.

Gerh. Bogener und Rud. Günther, *Farben zum Färben von natürlichen und künstlichen Steinen. Eine Übersicht aus Betriebserfahrungen.* I. Oberflächliches Färben von Marmor, Alabaster, Gipsstein usw. durch Wasserglasanstrich mit alkalibeständigen Farben oder durch Behandeln mit Teerfarbstofflsg. Färben von Kunststeinen u. -marmor, Erzeugnissen aus Sorel- u. Portlandzement in der M. II. Ansprüche an Zementfarben, Mineral- u. Teerfarben. III. Innigkeit der Mischung; Anfeuchtung u. Trocknung. Behandlung der Zementwaren. Prüfung auf Zementechtheit im Portlandzementkuchen. Erzeugung von Hochglanz durch Celluloselacküberzüge oder Polieren nach vorheriger Fluathärtung. (Farbe u. Lack 1929. 238—39. 254. 263—64. 15/5. 22/5. 29/5.) KÖNIG.

A. T. Green, *Die Funktionen des Regenerators in bezug auf die feuerfesten Baustoffe.* An Hand der vorliegenden Literatur u. Betriebserfahrungen gibt Vf. sehr gute krit. Angaben über Wirkungsweise des Regenerators, die Eignung des Steinmaterials in bezug auf Wärmeaufnahme u. -abgabe, Verschlackung u. Druckerweichung unter den wechselnden Atmosphären. (Trans. ceramic. Soc. 23. 165—92. April.) SALM.

Hermann Gerbis, *Gesundheitsverhältnisse und Gesundheitsschutz in der Glasindustrie.* (Glastechn. Ber. 7. 90—99. Juni.) SALMANG.

Wilder D. Bancroft und R. L. Nugent, *Das Mangangleichgewicht in Gläsern.* Die rotviolette Farbe der Mn-Boraxperle in oxydierender Atmosphäre ist auf Ggw. von Mn⁺⁺⁺ zurückzuführen, in der reduzierenden Atmosphäre ist Mn⁺⁺ vorhanden, wahrscheinlich als Borat. In gewöhnlichen oxydierenden Flammen sind wahrscheinlich beide Stufen bei 40% Mn₂O₃ im Gleichgewicht. Höherer O₂-Druck, tiefere Temp. u. erhöhter Alkaligeh. in der Schmelze begünstigen vermehrte Mn⁺⁺⁺-Bldg. Dasselbe läßt sich quantitativ für Bleioxyd-Borsäuresystem u. qualitativ für Natron-Phosphorsäuregläser nachweisen. Vf. diskutiert die Möglichkeiten der Wrkg. des Mn als Entfärbemittel im Glase u. als Farbstoff in Mineralien z. B. in Rosenquarz. (Journ. physical Chem. 33. 481—97. April. Cornell University.) SALMANG.

Wm. Kunerth und Wm. E. Berkey, *Wärmeleitfähigkeit von ultraviolett-durchlässigen Gläsern.* Die Wärmeleitfähigkeit wurde durch Messung des Wärmeübergangs durch eine Glasplatte bestimmt, die auf der einen Seite durch eine warme Cu-Platte erwärmt, auf der anderen Seite durch strömendes W., dessen Temp. gemessen wurde, gekühlt wurde. Die Wärmeleitfähigkeit von 4 ultraviolett-durchlässigen Gläsern betrug 0,000 481 bis 0,000 602 gegenüber 0,000 716 bei gewöhnlichem Fensterglas. Letzteres ist also auch bzgl. der Verglasung der Wohnräume in bezug auf die Wärmeisolierung ungünstiger. (Iowa State College Journ. Science 3. 5—6. Iowa State College. Okt. 1928.) SALMANG.

Josef Tischer, *Beiträge zur Fabrikation der Gläser für elektrische Glühlampen.* II. (I. vgl. C. 1928. II. 2498.) Als weitere Probe auf Verschmelzbarkeit der Gläser wird die Verschmelzprobe genannt, die in Aufblähen der Verbindungsstelle eines aus den beiden Röhren gebildeten Rohres an der Verbindungsstelle besteht. Ferner die Ringprobe, wie sie für Übergangsgläser gebraucht wurde. Die Alkaliverdampfung wird meist überschätzt. Mennige haben durch Verdampfung u. Red. 7% Verlust. Vf. gibt dann einen Analysengang für Glas an. Angaben über Scherbenverwertung u. Tageslichtballons. (Sprechsaal 62. 413—16. 6/6.) SALMANG.

C. Dornedden, *Ursachen von Rissebildungen in Preßporzellan.* Vf. bespricht die Möglichkeiten von Rissebldg. durch schlechte Preßmittel, durch Matrizen, durch die Pressen, durch flasche Konstruktion der Porzellanteile. (Sprechsaal 62. 409—13. 6/6.) SALMANG.

E. Klever, *Neuere Untersuchungen über die Entwässerung des Kaolins im Zusammenhang mit der Mullitfrage.* Zur Klärung der Frage, ob sich beim Zerfall der Tonsubstanz in der Hitze die Oxyde oder ein neues Silicat bildet, hat Vf. die Lösungswärme von verschiedenen hoch erhitztem Kaolin in einem HF-Calorimeter bestimmt. Hierbei ergab sich, daß von 550—900° ein neues Silicat Al₂O₃·2SiO₂ entsteht, welches die negative Bildungswärme von —15,8 WE. hat. Durch gleichzeitig vorgenommene Messungen wurde die Lösungswärme von Al₂O₃ zu + 95 WE., von Quarz zu 34,12 WE. bestimmt. Der Sillimanit ist eine exotherme Verb. von 45,95 WE. Bildungswärme. Die Bldg. geht unter Wärmeabgabe bei 1100—1200° vor sich. Durch teilweisen Zerfall von Sillimanit in die Oxyde entsteht schließlich bei Erhitzung ein SiO₂-reiches Glas, das neben Mullit beobachtet worden ist, neben dem an Al₂O₃ angereicherten Sillimanit,

eben dem Mullit. (Glastechn. Ber. 7. 85—90. Juni. Kaiser Wilhelm-Inst. f. Silicatforsch.) SALMANG.

H. B. Oakley, *Bildsamkeit und Wasseraufnahme von Tonen*. Ton adsorbiert aus Chloridlsgg. keine Cl-Ionen, die Konz. der Lsg. an solchen Ionen steigt, wenn Ton in ihr suspendiert worden ist. Zugleich mit dieser „negativen“ Adsorption, die in folgender Reihenfolge abnimmt (Li, Na, Mg, Ca, NH₄, K, H), treten folgende Änderungen der Eigg. in derselben Reihenfolge ein: Aus einer n. Lsg. werden 18,4 bis 2,7(K), aus einer $\frac{1}{10}$ -n. Lsg. 46,5 bis 5,3 Teile W. absorbiert, die ATTERBERGSCHE Plastizitätszahl fällt von 82 bei Li bis 20 bei H, die relative Härte von 92 bis 0 u. die scheinbare D. von 2,12 bis 1,65. Ähnliche Ergebnisse wurden erzielt, als Tone verschiedener Bildsamkeit behandelt wurden. Eine gute Erklärung für diese W.-Adsorption steht noch aus. (Nature 123. 714—15. 11/5. Khartum, Wellcome Tropical Res. Lab.) SALMANG.

Adolf Spengel, *Die Kohle-Veredelung in der Zementindustrie*. Vf. empfiehlt die Schwelung der Kohle. Der Halbkoks soll dann als Staub zur Ofenheizung dienen. (Tonind.-Ztg. 53. 852—54. 17/6.) SALMANG.

D. Awdalian und E. Gapon, *Über die Erhärtung von Portlandzement*. Die Geschwindigkeit der Erhärtung von Portlandzement entspricht der Formel:

$$1/t \log (W_0 - W \sim) / (W_t - W \sim) = \text{const.},$$

worin W_0 = Größe einer beliebigen Eig. im Anfangsstadium, $W \sim$ = Größe dieser Eig. nach Erhärtung, W_t = Größe der Eig. nach der Zeit t . Die Größe der Geschwindigkeitskonstante fällt dauernd mit dem Verlauf des Prozesses, was auf Zunahme der Dicke der Kolloidmembran zurückzuführen ist. In bezug auf Änderung der Menge des aufgenommenen W. u. der D. gelten die Formeln: $1/t \log P_\infty / P_t - P \sim = C_1$ u. $1/t \log d_0 - d \sim / d_t - d \sim = C_2$. Die Erhärtung von Portlandzement verläuft in 3 Stadien: Hydratationsstadium (2—3 Tage), Diffusionsstadium (3—14 Tage) u. Krystallisationsstadium. Während des Diffusionsstadiums bleibt der Wert von $1/\sqrt{t} \log (W_0 - W \sim) / (W_t - W \sim)$ unverändert. Die Geschwindigkeitskonstante des Hydratationsprozesses u. der Druckfestigkeit nach 28 Tagen sind direkt voneinander abhängig. Auf diese Weise ist es möglich, die Härte von Portlandzement durch die Geschwindigkeitskonstante auszudrücken. (Journ. angew. Chem. [russ.: Shurnal prikladnoi Chimii] 1. 316—18. 1928.) SCHÖNFELD.

J. Dautrebande, *Die Spezialzemente*. In Fortsetzung seiner Arbeit (C. 1928. II. 1809) bespricht Vf. die Zus. u. Verwendung von Aluminiumzementen, Elektrozement u. von glasartigen, schnell erhärtenden Zementen, von Eisenoxyd- u. Titanzementen, von weißem Zement, von Zement nach KEENE u. von hydraul. Zement. (Rev. Chim. ind. 36. 121—24. 151—56.) BRAUNS.

H. Richarz, *Der Dickson-Apparat zur Bestimmung der feinen Anteile im Portlandzement*. Vf. beschreibt einen Apparat zur Best. der feinen Korngrößen in Zementen. Er besteht aus einer Schlammapparatur mit mechan. Bewegung der Fl. (Tonind.-Ztg. 53. 815—16. 10/6.) SALMANG.

Heinrich Luftschitz, *Gipsnormungsfragen*. (Tonind.-Ztg. 53. 828—30. 13/6.) SALM.

Christopher E. Moore, *Trockenrisse in Schamottesteinen*. Die Trockengeschwindigkeit darf ein gewisses Maß nicht überschreiten. Magerungsmittel sind gute Regler. Empfehlung der feuchten Trocknung trotz deren Kosten. (Trans. ceramic. Soc. 28. 193—203. April.) SALMANG.

W. Grothoff, *Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften feuerfester Baustoffe vom Herstellungsverfahren*. Die mechan. Anordnung der Körner in der Schamotte u. die Verkitung durch den Bindeton ist der Ausgangspunkt für mehrere Verss. zur Verbesserung ihrer Eigg. Vf. stellt die gebräuchlichen Verff. nebeneinander u. stellt das Verf. der Fa. SCHEIDHAUER & GRESSING heraus, das durch dichte Packung der Magerungsmittel u. möglichst wenig W. u. Bindeton, Stampfung oder Pressung arbeitet. (Tonind.-Ztg. 53. 866—69. 20/6. Bonn.) SALMANG.

Karl Krüger, *Emulsionen im Straßenbau*. Als Ursachen für Mißerfolge, die sich in den letzten 2 Jahren bei Verwendung von Bindemittlemulsionen im Straßenbau hin u. wieder zeigen, werden mangelnde Sauberkeit u. Nichtberücksichtigung des Wetters bei der Verlegung sowie der Umstand herangezogen, daß die neuen Straßen durch zu starken Verkehr frühzeitig zerfahren wurden. Vf. bespricht dann die Herst. von Bindemittel-Steinmischungen auf k. Wege u. führt Beispiele dafür an. (Asphalt u. Teer 29. 508. 7/5.) NAPHTALI.

—, *Gemeinschaftsversuche zur Bestimmung der thermisch-reversiblen und der bleibenden Längen- bzw. Volumänderung.* Die reversible Längenänderung ließ sich in allen Apparaten mit genügender Genauigkeit bestimmen. Die bleibende Längen- bzw. Volumänderung war nicht einheitlich bestimmbar. (Tonind.-Ztg. 53. 871 bis 873. 20/6.) SALMANG.

F. W. Meier, *Graphische Ermittlung aller praktisch möglichen Mischzahlen von mehr als 2 Rohstoffen zur Herstellung hydraulischer Bindemittel.* (Zement 18. 691 bis 693. 30/5.) SALMANG.

C. J. van Nieuwenburg, *Feuerfestigkeitsbestimmung oder -berechnung.* V₁ hält eine Berechnung der Feuerfestigkeit aus der Analyse für möglich, wenn auch zurzeit noch nicht ausführbar. Für Silicasteine läßt sich die Feuerfestigkeit nach der Formel S. K. Nr. = 35 — 0,35 *p* berechnen, wobei *p* den Geh. an fremden Oxyden ausdrückt. (Feuerfest 4. 138—41. 156—57. Delft.) SALMANG.

A. C. Spark Plug Co., übert. von: **Taine G. Mc Dougal**, Flint, V. St. A., *Hitzbehandlung von Stoffen, besonders Brennen keramischer Gegenstände.* Die Hitzbehandlung erfolgt in Tunnelöfen in der Art, daß die zu behandelnden Gegenstände möglichst allseitig gleichmäßig u. mindestens überwiegend durch von den Ofenwänden ausgestrahlte Wärme erhitzt werden. Keram. Stoffe werden z. B. zu diesem Zwecke auf Vorsprüngen von geringer Ausdehnung von keram. Gegenständen befestigt, welche mit ihnen den Ofen durchlaufen. (A. P. 1 713 851 vom 12/12. 1925, ausg. 21/5. 1929.) KÜHLING.

G. F. Baster, Bournemouth, *Zusammengesetzte Glasschichten.* Bei der Herst. von zusammengesetzten Glasschichten wird nur die Seite der Glasscheibe poliert, die beim Endprod. nach außen kommt. (E. P. 308 482 vom 3/4. 1928, ausg. 18/4. 1929.) FRANZ.

Koppers Development Corp., Pittsburgh, übert. von: **Heinrich Koppers**, Essen, *Vermeidung schädlicher Oxydationswirkungen beim Erhitzen von Fe, Stahl, Porzellan o. dgl.* Das Erhitzen erfolgt unter Ausschluß von O₂, vorzugsweise in Ggw. von ausgeglühter Kohle oder Graphit. (A. P. 1 713 834 vom 6/7. 1921, ausg. 21/5. 1929. D. Prior. 13/5. 1928 [? D. Ref.].) KÜHLING.

Samuel G. Mc Anally, Ludwig, V. St. A., *Altern von gebranntem Gips.* Der gebrannte Gips wird in einer Mischvorr. mit so viel fein verstäubtem W. oder Dampf oder beiden behandelt, daß er noch trocken bleibt. Die Erzeugnisse liefern mit geringen Wassermengen einen abbindungsfähigen Brei u. deshalb festere Abbindeprodd. (A. P. 1 713 879 vom 4/10. 1926, ausg. 21/5. 1929.) KÜHLING.

Barber Asphalt Co., Philadelphia, übert. von: **Charles N. Forrest**, Rahway, V. St. A., *Straßenbelagmassen.* Sand oder Gemische von Sand u. Steinklein u. Portlandzement u. gegebenenfalls Steinstaub, werden gemischt, die zur Bldg. eines verhältnismäßig trockenen Mörtels erforderliche Menge W., dann Petroleum oder ein anderes Lösungsm. für Asphalt, schließlich Asphaltpulver zugegeben u. das Ganze kräftig verrührt. Die Erzeugnisse werden zur Herst. von Straßenuntergrund oder -oberflächen gebraucht. (A. P. 1 711 727 vom 6/8. 1924, ausg. 7/5. 1929.) KÜHLING.

Sand & Shingle, Ltd., Hounslow, und **G. H. Hadfield**, Kingston-on-Thames, England, *Farbige Bodenbeläge.* Eine geeignete M., wie Sand, wird mit einem anorgan. oder organ. Farbstoff, einer Menge Zement, mittels welcher der Farbstoff an die Grundmasse gebunden wird, die aber nicht ausreicht, um eine völlig erhärtete M. zu bilden, der zum Abbinden erforderlichen Menge W. u. gegebenenfalls etwas Öl gemischt. (E. P. 307 448 vom 8/12. 1927, ausg. 4/4. 1929.) KÜHLING.

Adolf Kleinlogel, Einflüsse auf Beton. Unter Mitarb. von **Franz Hundeshagen**, **Otto Graf** hrg. 3. neubearb. u. erw. Aufl. (6—7 Lfgn.) Lfg. 1. (96 S.) Berlin: W. Ernst & Sohn 1929. 8°. Je Lfg. M. 6.—

Handbuch für Eisenbeton. Hrg. von **Fritz Edler v. Emperger**. 4. neubearb. Aufl. Bd. 1. Lfg. 1. Berlin: W. Ernst & Sohn 1929. 4°. 1. Geschichtliche Entwicklung, Versuche, Theorie. Lfg. 1. (IV, 96 S.) M. 6.80; f. Bezieher d. Zeitschrift „Beton u. Eisen“ M. 6.20.

Le Ciment Portland artificiel. Fabrication, propriétés. Mortiers et bétons. Bruxelles: Groupe-ment professionnel des fabricants de ciment Portland artificiel de Belgique; M. Weissenbruch, S. A. 1928. (119 S.)

Meddelelser fra Vejlaboratoriet. Nr. 1. Emulsionsbeton. Kobenhavn: Gad 1929. (32 S.) Kr. 1.—

Meddelelser fra Vejlaboratoriet. Nr. 2. Gebalit. Kobenhavn: Gad 1929. (26 S.) Kr. 1.—

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

W. Luyken, *Zur Theorie der Aufbereitungsherde*. Im Anschluß an eine krit. Besprechung amerikan. Unterss. an Aufbereitungsherden gibt Vf. einen Überblick über den heutigen Stand der Herdtheorie u. führt einige neue Gesichtspunkte auf, die sich besonders auf die Rillenherde beziehen. (Metall u. Erz 26. 297—301. Juni. Düsseldorf.) LÜDER.

Matthes Miklau, *Kupolofenschlacken*. Auf Grund des ternären Diagramms CaO-SiO₂-Al₂O₃ gibt Vf. die Grenzen an, innerhalb deren sich die Zus. einer Kupolofenschlacke zu halten hat. Weitere Ausführungen werden dem spezif. Gewicht, der sehr wichtigen Frage der Aufnahme u. Entfernung von S u. der Verwendungsmöglichkeit der Schlacke, z. B. als Pflasterstein, gewidmet. (Gießerei 16. 534—37. 7/6. Düsseldorf.) LÜDER.

R. J. Traill und **W. R. McClelland**, *Eisengewinnung aus Ilmenit*. Die Red. des Fe₂O₃ in Ilmenit oder Ti-haltigen Magnetiten wird in einem rotierenden, mit Öl geheizten Ofen vorgenommen. Das zerkleinerte Erz wird mit Kohle gemischt u. das reduzierte schwammige Fe, welches TiO₂ enthält, von der Kohle u. der Gangart magnet. getrennt. Die Ausbeute beträgt über 92% Fe. Nach dem Herauslösen des Fe mit FeCl₃ oder H₂SO₄ hinterbleibt ein hochprozentiges TiO₂-Konzentrat. Das Fe kann nach Bedarf aus der Lsg. elektrolyt. abgeschieden werden. (Trans. Amer. electrochem. Soc. 55. 10 Seiten Sep.) ASCHERMANN.

Franz Wever, *Über den Einfluß der Elemente auf den Polymorphismus des Eisens*. Aufstellung von 4 Typen von Zustandsdiagrammen des Eisens: 1. offenes γ -Feld (Beispiel Fe-Ni), 2. geschlossenes γ -Feld (Beispiel Fe-Cr), 3. erweitertes γ -Feld (Beispiel Fe-C), 4. verengtes γ -Feld (Beispiel Fe-B). Es wird das Vork. der Diagrammtypen im period. System besprochen u. Zusammenhänge zwischen der Einw. eines Stoffes auf das Zustandsdiagramm u. seinem Atomradius festgestellt. Bzgl. der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Arch. Eisenhüttenwesen 2. 739—48. Mai. Düsseldorf.) SCHULZ.

K. Gebhard, **H. Hanemann** und **A. Schrader**, *Über das Martensitsystem*. Die bei der Austenit-Martensit-Umwandlung auftretenden Wärmecentw. werden während des Abschreckens in W. mittels eines Oscillographen photograph. registriert. Die beobachteten Haltepunkte werden von der Abkühlungsgeschwindigkeit unabhängig gefunden u. deshalb von den Vff. als Gleichgewichtstemp. angesprochen. Die Vers. werden in ein instabiles Zustandsdiagramm zusammengefaßt, das außer den schon früher angenommenen Phasen ϵ u. η eine weitere δ bei 0,4% C enthält. Diese wird zu Ehren von EMIL HEYN „Heynit“ genannt. Die von anderen Forschern aufgestellten Härtungshypothesen, die von der von den Vff. entwickelten abweichen, werden ganz kurz besprochen u. abgelehnt. (Arch. Eisenhüttenwesen 2. 763—71. Mai. Berlin.) SCHU.

A.-L. Persoz, *Korrosionswiderstandsfähige Stähle*. Es wird die Zus. u. Herst. von gegen natürliche Einflüsse, gegen Säure, gegen Oxydation bei hoher Temp., gegen Alkali widerstandsfähige Stähle beschrieben. (Rev. Chim. ind. 36. 397—400.) BRAUNS.

John A. Matthews, *Korrosionswiderstandsfähige Stähle für die Industrie*. Es wird in einem Vortrag die Prüfung der gegen Korrosion widerstandsfähigen Stähle für Holländermesser, Chromlegierungen, die Einw. von SO₂ u. Alkali auf solche Stähle u. die richtige Auswahl des Materials besprochen. (Paper Trade Journ. 88. Nr. 21. 79—81. 23/5.) BRAUNS.

H. Krause, *Die Bearbeitung des Aluminiums*. Eine Übersicht über das Verh. des Al beim Glühen, Walzen, Ziehen, Pressen, Feilen, Sägen, Drehen, Hobeln, Bohren u. Schleifen. (Apparatebau 41. 133—35. 14/6. Hannover.) LÜDER.

Kurt Illig, **Martin Hosenfeld** und **Helmut Fischer**, *Gewinnung von Beryllium durch Elektrolyse*. In der Einleitung werden die im Schrifttum bekannt gewordenen Verff. zur elektrolyt. Abscheidung von Be der folgenden Autoren beschrieben: GRÄTZ, BORCHERS, WARREN, LIEBMANN, MEYER u. HOPKINS, LEBEAU, DICKINSON, VIVIAN. Die Entwicklungsarbeiten für die Schmelzelektrolyse von NaBeF₃, BaBeF₄ u. BaBe₂F₆ auf Grund des im D. R. P. 375 824 (1921) von STOCK u. GOLDSCHMIDT angegebenen Verf. werden eingehend beschrieben. Sie leiten über zu dem zurzeit gebräuchlichen Verf., bei dem Mischungen aus 2 BeO · 5 BeF₂ mit BaF₂ benutzt werden. Zum Einschmelzen dient eine möglichst niedrig gehaltene Menge eines Gemisches aus 2 BeO · 5 BeF₂ u. NaF. Die Vorteile dieser Salze u. Arbeitsweise, die vor allem in der Möglichkeit eines kontinuierlichen Betriebes liegen, werden erörtert. Nähere Angaben

über eine möglichst zweckentsprechende Apparatur werden mitgeteilt u. durch schemat. Zeichnungen u. Abbildungen der Anlage veranschaulicht. Der gleichzeitig als Anode dienende Elektrolyseur besteht aus einem gegen Abbrand durch Wasserkühlmantel geschützten Graphittiegel. Als Kathode wird ein wassergekühlter Stab aus Fe benutzt. Die während der Elektrolyse entweichenden Prodd. werden abgesaugt u. in einem Absorptionsturm zurückgewonnen. Das durch zeitweises Emporziehen der Kathode in Stangenform erhaltene Be-Metall besitzt einen Reinheitsgrad von 99,5%. Die Verunreinigungen bestehen aus Al, C u. hauptsächlich Fe. Zum Schluß werden negativ verlaufene Verss. zur Abscheidung des Metalls aus Mischungen von BeO mit Na₃AlF₆, KCN, Na₂B₄O₇, Alkali- u. Erdalkalihydroxyden kurz beschrieben. (Wissenschl. Veröffentl. Siemens-Konzern 8. 42—58. 9/3.) ASCHERMANN.

Helmut Fischer, *Studien über den Einfluß von Badzusammensetzung und Badtemperatur auf das Stock-Goldschmidt-Siemens & Halske-Verfahren zur Gewinnung von Beryllium*. Die Abhängigkeit der Stromausbeute bei der elektrolyt. Abscheidung von Be von der Konz. an 2 BeO·5 BeF₂ im Elektrolyten wird tabellar. u. graph. dargestellt. Ein Maximum der Stromausbeute wird bei Verwendung einer Mischung aus gleichen Teilen BaF₂ u. 2 BeO·5 BeF₂ erhalten. Der Einfluß verschiedener Verunreinigungen auf den Verlauf der Elektrolyse wird erörtert. H₂O-Geh. des Elektrolyten wirkt bei diesem Bade nicht so störend wie bei einem BeCl₂-haltigen. Fe, welches niemals völlig ferngehalten werden kann, desgleichen Al, werden als Verunreinigungen vom Be aufgenommen. Zur Beseitigung des aus dem Tiegelmateriale stammenden C ist dessen Entfernung durch richtige Bemessung der zu seiner völligen Verbrennung erforderlichen Luftmenge einem Arbeiten in indifferenten Gasatmosphäre vorzuziehen. Ein größerer Geh. des Bades an BeSiF₆ ist tunlichst zu vermeiden. Verunreinigung des Bades mit NaF setzt die Stromausbeute in starkem Maße herab. Weniger empfindlich ist das Verf. gegenüber Verunreinigungen mit NH₄F. Ersatz des im Elektrolyten befindlichen BaF₂ durch BaCl₂ bietet keine Vorteile. BeO ist nur wl. in dem BaF₂ u. 2 BeO·5 BeF₂ enthaltenden Bade; ein Arbeiten mit Suspensionen von BeO führt nicht zum Ziel. Zur Abscheidung von einwandfreiem Be-Metall in Form glatter schlackenfreier Reguli ist eine Temp. von etwa 1400° am günstigsten. Bei niedrigeren Temp. wird das Be in Pulverform abgeschieden. Hierbei treten erhebliche Verluste auf. (Wissenschl. Veröffentl. Siemens-Konzern 8. 59—73. 9/3.) ASCHERMANN.

Kurt Illig und Helmut Fischer, *Direkte elektrolytische Gewinnung von Berylliumlegierungen*. Al-Be-Legierungen lassen sich elektrolyt. aus einer Schmelze herstellen, welche AlF₃ u. BeF₂ enthält. Die Ausführung der Elektrolyse geschieht in der gleichen Weise wie bei der Abscheidung des reinen Be. Die Temp. beträgt 1200—1300° u. richtet sich nach der Menge des Al-haltigen Zusatzes. Es gelingt, Legierungen mit 0,1 bis etwa 40% Al in Be abzuschcheiden. Zwei Wege zur direkten elektrolyt. Gewinnung von Schwermetallegerierungen des Be werden erörtert. Legierungen mit hohem Be-Geh. lassen sich am besten aus einem 2 BeO·5 BeF₂ enthaltenden Elektrolyten gewinnen, wobei der Tiegel die Anode bildet. Das Legierungsmetall wird als Pulver eingetragen u. sinkt auf den Tiegelboden, wo anod. Schwermetallfluorid gebildet wird. Aus diesem wird das Schwermetall gemeinsam mit dem Be abgeschieden. Der zweite Weg, der zu niedrigerprozentigen Legierungen führt, besteht in der Verwendung einer Legierungskathode aus dem zu legierenden Metall, welche das sich abscheidende Be aufnimmt. (Wissenschl. Veröffentl. Siemens-Konzern 8. 88—93. 9/3.) ASCHERMANN.

Helmut Fischer, *Herstellung von galvanischen Berylliumüberzügen auf dem Wege der Schmelzflußelektrolyse*. Wss. Be-Salzlsgg. sind ungeeignet als Elektrolyte zur Herst. galvan. Überzüge aus metall. Be, da bei der Entladung des hydratisierten Ions an der Kathode eine sekundäre Rk. unter Bldg. von Be(OH)₂ eintritt. Am besten eignet sich eine Schmelze, welche gleiche Mengen Alkalifluorid u. 2 BeO·5 BeF₂ enthält. F. 650°. Bei einer Badtemp. zwischen 700 u. 800° werden bei verschiedenen Stromdichten festhaftende Be-Überzüge auf Cu-Bleichen erhalten. Zum Abscheiden des Be auf Fe oder Ni arbeitet man zweckmäßig bei etwa 900°, auf Al bei 550—580°. Durch nachträgliches Tempern gelingt es, Überzüge in Form von Legierungen des Be mit dem Grundmetall zu erreichen, wodurch diesem oberflächlich die in mancher Beziehung günstigen Eigg. der Be-Legierungen erteilt werden. (Wissenschl. Veröffentl. Siemens-Konzern 8. 83—87. 9/3.) ASCHERMANN.

R. W. Winter und L. F. Yntema, *Gewinnung von Berylliumchlorid aus Beryll*. Man erhitzt ein inniges Gemisch von gepulvertem Beryll u. Kohle mit Cl, mit CCl₄ oder einem Gemisch der beiden bei 800° u. kondensiert Be-Chlorid bei einer Temp., die

über den Kpp. der Chloride des Al u. Si liegt. Das Erhitzen erfolgt in der Graphitkammer eines Nichromwiderstandsofens mit Alulundumzementüberschichtung, das Prod. leitet man durch auf 378° erhitzte Pyrexglasröhren, dann durch wassergekühlte Kondenser. (Trans. Amer. electrochem. Soc. 55. 3 Seiten Sep.) **BLOCH.**

Fried. W. Freise, *Untersuchungen aus dem Gebiete der Aufbereitung goldhaltiger Pyrite*. Die Unterss. erstrecken sich auf das Rösten der Pyrite, bei dem vor dem Chlorieren die Verbb. von *As, Sb, Se, Te* u. *S* oxydiert werden sollen. Im einzelnen werden zunächst die Abhängigkeit des Röstbeginns von der Korngröße u. der Zus. des Erzes, ferner die Verluste an Edelmetall in Abhängigkeit vom Verlauf der Röstung u. der Anwesenheit anderer Elemente verfolgt. Die Ergebnisse sind in Zahlentafeln zusammengestellt. (Metall u. Erz 26. 301—06. Juni. Berlin.) **LÜDER.**

A. Roux und J. Cournot, *Röntgenographische Studie der inneren Umwandlungen von Silber-Zinklegierungen*. Die Unterss. von **GUILLET** u. **COURNOT** (C. 1926. I. 2358) werden durch eine röntgenograph. Nachprüfung ergänzt. Verwendet wird die Drehkrystallmethode, Mo-Strahlung u. Zr-Filter. Ergebnisse in einer Tabelle. Die Legierung 69,77% Ag 30,23% Zn wird therm. behandelt: 1. 2-std. Erhitzen auf 500°, langsames Abkühlen im Ofen; 2. Erhitzen, Abschrecken in W. von 15°; 3. Erhitzen, Abschrecken, 1 Stde. bei 210° angelassen. — 1. Das Spektrum wird durch die nebeneinandergelagerten Linien der beiden Komponenten gebildet. 2. Nur das Spektrum der Hauptkomponente noch vorhanden. 3. Auch hier nur das Spektrum des Hauptbestandteiles. Der zweite Bestandteil ist wahrscheinlich fein verteilt. — Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den mkr. Befunden u. der Theorie des Abschreckens u. Anlassens. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 1399—1401. 27/5.) **LORENZ.**

L. Mohr, *Über das Ätzen von Metallschliffen*. Eine allgemeine Übersicht über die verschiedenen Arten des Ätzens von Metallschliffen u. ihre Ausführung. (Apparatebau 41. 135—37. 14/6. Rathenow.) **LÜDER.**

J. Mercier und P. Michoulier, *Studie der inneren Abkühlung von homogenen und isotropen Körpern*. Vff. berechnen theoret. so vollständig wie möglich (unter Vernachlässigung von Wiedererwärmung, Einfluß der Dauer des Erhitzens, Dilatationen, Kontraktionen usw.), die Temp.-Verteilung u. die Abkühlungsgeschwindigkeit von homogenen Körpern jeder Art u. Form. Die Ergebnisse sind in Form von Kurven wiedergegeben u. werden mit den experimentellen Erfahrungen verglichen. — An Hand der Kurven kann man voraussehen, welche innere Struktur ein Stück das angelassen wird, annehmen wird. (Rév. Metallurgie 26. 171—92. April.) **LORENZ.**

K. R. Dietrich, *Untersuchungen über die Korrosion von Metallen der Kraftfahrzeuge durch Brennstoffe und Brennstoffmischungen*. Es wurde der korrodierende Einfluß verschiedener Brennstoffe, u. a. *Benzin, Benzol, Spiritus* mit verschiedenen Verunreinigungen, auf die für Kraftfahrzeuge gebrauchten metall. Werkstoffe, nämlich *Al, Laital, Fe, Cu, Zn, verzinktes Fe, Messing* u. *Bronze*, untersucht. Die Verss. wurden bis auf etwa 1,5 Jahre ausgedehnt. Auch der Einfluß der Berührung mehrerer Metalle u. das Verh. von V 2 A-Stahl wurde in den Kreis der Prüfungen einbezogen. (Korrosion u. Metallschutz 5. 110—14. Mai. Berlin.) **LÜDER.**

Fr. Besig, *Aus der Praxis der Bekämpfung der Rohrkorrosion*. Vf. gibt zunächst eine Übersicht über die verschiedenen Ursachen der Korrosion von Rohrleitungen, die im wesentlichen in rein chem. u. in elektro-chem. einzuteilen sind. Die zu ergreifenden Schutzmaßnahmen u. mittel richten sich in erster Linie gegen den natürlichen chem. Angriff, dann gegen elektr. Ströme u. in besonderen Fällen auch gegen aggressive Substanzen. Diese Maßnahmen bedingen umfangreiche Meßmethoden die eingehend beschrieben werden. Die theoret. Erörterungen werden durch Beispiele aus der Praxis ergänzt. (Korrosion u. Metallschutz 5. 99—110. Mai. Berlin-Frohnau.) **LÜDER.**

William Moeller jr., *Isolation von Rohren gegen Korrosion*. Techn. Ratschläge u. Erfahrungen. (Oil Gas Journ. 27. No. 51. 106. 9/5.) **NAPHTALI.**

W. Elsner v. Gronow, *Ein neuartiger Schutz des Aluminium gegen Korrosion*. (Umschau 33. 471—72. 15/6. Frankfurt. — C. 1929. II. 348.) **LÜDER.**

William H. Mallasee, übert. von: **Lewis W. Mallasee**, Pittsburgh, V. St. A., *Eisenlegierungen*. Geschmolzenem Fe werden Sn u. Al zugesetzt. Die Erzeugnisse sind durch große Festigkeit u. Härte ausgezeichnet. (A. P. 1 714 177 vom 22/9. 1927, ausg. 21/5. 1929.) **KÜHLING.**

Onondaga Steel Co. Inc., New York, übert. von: **Arthur J. Briggs**, Syrakuse, V. St. A., *Herstellung von Roheisen*. Fein gemahlene Eisenerz wird mit der erforderlichen Menge gepulverter Kohle gemischt, die Mischung auf Temp. erhitzt, bei denen die Gangart noch nicht erweicht, z. B. auf 950°, das entstandene schwammförmige Fe magnet. geschieden u. mit schlackebildenden Stoffen gemischt. Die Mischung von schwammförmigem Fe u. schlackebildendem Stoff wird nun auf Temp. erhitzt, bei denen die schlackebildenden Stoffe schmelzen, das Fe aber noch nicht. (A. P. 1 713 887 vom 8/12. 1926, ausg. 21/5. 1929.) KÜHLING.

American Rolling Mill Co., Middletown, übert. von: **Alphonsus F. Murphy**, Zanesville, und **William Jones**, Middletown, V. St. A., *Behandeln von Siliciumstahl* für elektr. Zwecke. Der Stahl wird gebeizt, gewaschen, geglüht, gewalzt u. von neuem geglüht. (A. P. 1 714 038 vom 15/4. 1927, ausg. 21/5. 1929.) KÜHLING.

Georges Lésic, Frankreich, *Aufarbeiten armer Galmeierze*. Die feingepulverten Erze werden mit einer Lsg. von FeCl₃ erhitzt, vom entstandenen Fe(OH)₃ wird abfiltriert, PbCl₂ mittels Zn in metall. Pb u. ZnCl₂ verwandelt, aus der Zinkchloridlsg. mittels MgO Zn(OH)₂ gewonnen u. dieses zu ZnO verglüht. (F. P. 656 917 vom 2/7. 1928, ausg. 15/5. 1929.) KÜHLING.

Paul Léon Hulin, Frankreich, *Elektrolytische Reinigung von Aluminium*. Das zu reinigende Al wird in Form einer Legierung mit einem weniger positiven Element, vorzugsweise Si, welche einen F. besitzt, der unter dem F. des reinen Si liegt, als Anode eines Gleichstromkreises geschaltet. Der Elektrolyt besteht aus Mischungen von Halogeniden des Al mit einem oder mehreren Halogeniden der Alkalimetalle. Als Kathoden werden Stäbe oder Stifte aus reinem Al benutzt. Elektrolysiert wird bei Temp., bei denen die Anodenlegierungen u. die Elektrolyte geschmolzen sind, die aber unterhalb des F. des reinen Al liegen. Das Erzeugnis schlägt sich auf den Kathoden in fester Form nieder. (F. P. 656 503 vom 9/11. 1927, ausg. 8/5. 1929.) KÜHLING.

Gaëtan Py, Frankreich, *Aluminiumlegierungen*. Die Legierungen enthalten neben Al als Hauptbestandteil Cu, Si u. Mg, z. B. etwa 4,5—5% Cu, 0,55% Si u. 0,95% Mg. Sie besitzen eine um 30—50% höhere Bruchfestigkeit u. Elastizität als die bekannten Aluminiumlegierungen, u. sind leicht bearbeitbar. (F. P. 656 364 vom 8/11. 1927, ausg. 7/5. 1929.) KÜHLING.

George G. Marshall und **Harold S. Booth**, Cleveland, V. St. A., *Legierungen*, bestehend aus 2—12% Be, 46—90% Fe u. 4—42% Cr. Die Legierungen sind gegen Säuren u. Alkalien widerstandsfähig u. auch bei wiederholtem Erhitzen auf hohe Temp. u. Abkühlen formbeständig. (A. P. 1 713 766 vom 27/2. 1923, ausg. 21/5. 1929.) KÜHLING.

General Motors Research Corp., übert. von: **Harry M. Williams**, Dayton, V. St. A., *Hitzebeständige Massen*. Feuerfeste Stoffe, wie MgO, ZrO₂, SiO₂, Al₂O₃ oder Th₂O₃ werden grob gepulvert, ein Teil des Pulvers unter Zusatz von Schutzstoffen, wie Alkalien, Borax, Wasserglas u. gegebenenfalls Gerbsäure, zu großer Feinheit naß vermahlen, mit den gröberen Anteilen vermischt, die Mischung geformt u. so hoch erhitzt, daß sie ohne Bindemittel sintert oder verklebt. Die Erzeugnisse dienen vorzugsweise zum Auskleiden der Innenwände von Metallgußformen. (A. P. 1 713 580 vom 10/1. 1925, ausg. 21/5. 1929.) KÜHLING.

Columbia Steel Co., Pittsburgh, übert. von: **Harry M. Naugle** und **Arthur J. Townsend**, Canton, V. St. A., *Ausglühen von Eisendrähten, -bändern u. dgl.* Die auszuglühenden Gegenstände werden durch lange Röhren gezogen, in welchen sie in nicht oxydierender Atmosphäre auf Glühtemp. erhitzt u. auf unterhalb 100° liegende Temp. wieder abgekühlt werden. Luftzutritt zu den Röhren wird durch beiderseitigen Wasserverschluß verhindert. (A. P. 1 714 040 vom 4/4. 1924, ausg. 21/5. 1929.) KÜHLING.

Wilhelm Reuss, Mannheim, *Lötmittel für Aluminium*, bestehend aus einer unter Zusatz von 15 Teilen NaCl u. 1 Teil H₂SO₄ von 66° Bé. in W. gel. Mischung von 10 Teilen Na₂B₄O₇, 10 Teilen H₂BO₃ u. 10 Teilen KOH. (A. P. 1 714 445 vom 23/6. 1928, ausg. 21/5. 1929. D. Prior. 15/2. 1928.) KÜHLING.

Victor Bertleff, Tschechoslowakei, *Beizen von Metallen*. Den üblichen Beizbädern werden wasserlösliche Sulfonierungsprodd. von Steinkohlenteerdest. oder deren Salze zugesetzt. Es wird vermieden, daß außer den zu entfernenden Oxyden auch Metall gel. wird. (F. P. 656 890 vom 2/7. 1928, ausg. 14/5. 1929. Oe. Prior. 9/7. 1927, 13/2. u. 9/6. 1928.) KÜHLING.

Kolloidchemie Studiengesellschaft m. b. H., Johannes Benedict Carpzw, Robert Lenzmann, Martin March und Hermann Sanders, Deutschland, *Em-rosten und Rostschutz*. Die zu entrostenden bzw. vor Rost zu schützenden Gegenstände werden bei Temp. von 40—80° u. Luftabschluß mit gegebenenfalls in W. aufgeschlämmtem Schlick oder den abgetrennten kolloiden Bestandteilen des Schlickes behandelt. Die Wirksamkeit des Schlickes wird erhöht, wenn Aufschwemmungen des Schlickes unter Luftabschluß u. Zusatz von Bakteriennährstoffen mehrere Tage sich selbst überlassen werden. (F. P. 656 306 vom 20/6. 1928, ausg. 6/5. 1929.) KÜHL.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

F. A. O. Krüger, Was bedeutet „farbtongleich“? Farbtongleich sind diejenigen Farben, die bei mittlerem diffusum Tageslicht als Abkömmlinge einer Vollfarbe durch additive Zumischungen von Weiß, Schwarz oder Neutralgrau entstehen. Dieselben werden in Dreiecksflächen mit den Ecken Weiß, Schwarz u. Vollfarbe, den „farbtongleichenden“ Dreiecken geordnet. (Melliands Textilber. 10. 462—64. Juni.) BRAUNS.

—, *Gasabsorptionsapparat zur Herstellung von Bleichflüssigkeiten nach Braams Patent.* Es werden die Vorteile bei der Herst. von Bleichlaugen mit dem Gasabsorptionsapp. von BRAAM geschildert. (Melliands Textilber. 10. 464—65. Juni.) BRAUNS.

H. J. Kist und C. W. Zahn, Schwierigkeiten beim Färben von baumwollenen Garnen. Beim Färben von baumwollenen Garnen zeigte sich, daß die Strähnen teilweise hell u. teilweise dunkel waren. Unter dem Einfluß der strengen Kälte waren die Strähnen teilweise gefroren. Verss. ergaben, daß gefrorene u. wieder aufgetaute Baumwolle sich dunkler anfärben als nichtgefrorene. (Melliands Textilber. 10. 471—72. Juni. Hellmond, Holland.) BRAUNS.

Leonhard Voigt, Die Wollfärberei. In Fortsetzung seiner Arbeit (C. 1929. II. 490) behandelt Vf. das Aufbewahren der Farbstoffe, die Herst. von Wollstoffen mit weißen u. buntfarbigen Baumwolleffekten, mit Seideneffekten, das Decken von pflanzlichen Verunreinigungen in Wollwaren, die Veränderungen der Farben bei verschiedenem Licht, das Reservieren der Wolle, die Herst. von buntfarbigen Wolleffekten, das Alt-oder Glänzendmachen von Teppichen, das Wasserdichtmachen u. das Mottensicher-machen von Wollwaren. (Ztschr. ges. Textilind. 32. 340—43. 413—15.) BRAUNS.

Kurt Braß, Über das Zustandekommen der Färbungen von Küpenfarbstoffen. (Vgl. C. 1928. I. 255.) Alle Leukoverbb. von Cellulose werden nach dem HENRYschen Gesetz gelöst, diese Vorgänge sind gegenüber der farbstofffreien Küpenlsgg. reversibel. Die ermittelten Teilungskoeffizienten sind sehr verschieden, für Indigo sind sie nicht immer konstant, wahrscheinlich infolge Zerstörung des Indigoweiß durch das beim Ausblasen der Küpe mit Luft sich bildende H₂O₂. Die Größe der Teilungskoeffizienten scheint mit der chem. Konstitution der betreffenden Leukofarbstoffe, nicht aber mit ihrem Dispersitätsgrade zusammenzuhängen. Mehrfach kondensierte Ringsysteme wie Indanthren u. Flavanthren weisen die höchsten Teilungskoeffizienten auf, deshalb sind ihre Färbungen besonders widerstandsfähig (schwer abziehbar) gegen alkal. Hydro-sulfitslg. Das Zustandekommen einer Färbung eines Küpenfarbstoffs wird also durch einen Lösungsvorgang (Verteilung des Leukofarbstoffs zwischen Cellulose u. Küpe) eingeleitet. Es bleibt offen, ob im weiteren Verlauf des Färbvorgangs eine chem. Bindung zwischen Cellulose u. Leukofarbstoff eintritt. (Leipziger Monatsschr. Textil-Ind. 44. 220. Mai.) SÜVERN.

A. Dulac, Die Herstellung von Titanweiß. Vf. bespricht das Vork. u. die Gewinnung des *Imenits*, des Ausgangsmaterials für die Herst. von *Titanweiß* u. die verschiedenen techn. Verf. zur Herst. des Titanweißes u. seiner Analyse. (Rev. Chim. ind. 36. 263—66. 294—96. 1927.) BRAUNS.

—, *Die Farblacke der roten Azofarbstoffe.* Große Bedeutung der roten Azofarbstoffe für die Herst. von Farblacken. Verlackungsverf. Echtheitseigg. der verschiedenen roten Azofarbstoffgruppen. Verwendungsgebiete der Lacke. (Farbe u. Lack 1929. 296—97. 19/6.) KÖNIG.

—, *Die gelben Teerfarblacke und ihre Verwendung.* Aufführung der zur Herst. von gelben Lacken verwendeten Teerfarbstoffe, sowie der erforderlichen Fällungsverf. u. Substrate. Anwendungsgebiete der gewonnenen Farblacke. (Farbe u. Lack 1929. 260—61. 29/5.) KÖNIG.

L. H. Trott, Zinkoxyd in Anstrichfarben. Zinkoxyd als Farbstoff nach Helligkeit,

Färbekraft, Undurchlässigkeit für ultraviolettes Licht. Bedeutung des Zinkoxyds für Anstriche. (Paint, Oil chem. Rev. 87. No. 23. 18. 29. 6/6. New Jersey.) KÖNIG.

—, *Zinkgrün und Verblauung*. Zinkgrüne, durch Vermischen von Zinkgelb mit Berliner Blau u. Verschneiden mit Schwerspat gewonnen, zeigen manchmal ein Verblauen des grünen Farbtons durch Bldg. dunkelblauer Streifen, Punkte oder Flächen. Die Erscheinung wird durch Verwendung langsam trocknender Öl- oder Standölfarbe gefördert; sie tritt am häufigsten auf, wenn bei der Fabrikation des Zinkgrüns ursprünglich Blauspat (Mischung von Berliner Blau mit Schwerspat) verwendet wurde. Ein weiterer Nachteil von Zinkgrün ist manchmal auch durch die Herauslg. von Chromatbestandteilen veranlaßt. Durch Zusatz nicht genügend lichtechter Teerfarbstoffe kann auch Aufhellung der Farbe verursacht werden. (Farbe u. Lack 1929. 228. 8/5.)

KÖNIG.

—, *Über die Alkali- und Säurebeständigkeit der Anstrichfarben und Farbenanstriche*. Ausführung der alkalibeständigen u. lichtechten Körperfarben, die als Kalk- u. Zementverputzfarben geeignet sind. Alkalibeständig, aber nicht volllichtecht sind die Grünerde-Kalkfarben. Verfärbungserscheinung, Einfluß der Saugfähigkeit des Untergrunds. Die Farbe der säureechten Farben ist gering; es ist zwischen der Wrkg. saurer Bindemittel u. äußeren sauren Einflüssen zu unterscheiden, wobei die letzteren gegenüber ersteren an Bedeutung überwiegen. (Farbe u. Lack 1929. 236—37. 15/5.) KÖNIG.

A. Bytebier, *Die Anwendung der Spektrocolorimetrie in der Färbereipraxis*. Das Spektrocolorimeter von ARSONVAL u. PELLIN u. seine Verwendung zur Best. der Gleichmäßigkeit von Farbstoffkonz., von Nuance u. Ton eines Farbstoffes, der chem. Zus. eines Farbstoffes u. zur Identifizierung eines Farbstoffes unbekannter Konst. wird beschrieben. (Rev. Chim. ind. 36. 363—65.)

BRAUNS.

Paul Nettmann, *Zur Eignungsprüfung von Farbenstrichen*. Nach Kritik der künstlichen u. beschleunigten Eignungsprüfung wird eine Systematik der Eignungsprüfung programmäßig aufgestellt, die als beschleunigte, wissenschaftliche Witterungsprüfung fast die gesamte Disziplin der Anstrichtechnik umfaßt. (Farben-Ztg. 34. 2181—83. 15/6.)

KÖNIG.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Johann Huismann**, **Hugo Schweitzer**, Wiesdorf a. Rh., und **Richard Stüsser**, Köln-Deutz), *Darstellung von Azofarbstoffen*. (D. R. P. 477 449 Kl. 22a vom 20/1. 1927, ausg. 7/6. 1929. — C. 1928. I. 2132 [E. P. 283897].)

FRANZ.

J. R. Geigy A.-G., Basel, Schweiz, *Herstellung von Farbstoffen*. Man behandelt Azofarbstoffe, die Resorcin oder seine Derivv., 1-Methyl-2-amino-4-oxybenzol, 1-Naphthol oder 1,5-Dioxynaphthalin als Komponente enthalten, mit einem Oxydationsmittel, wie Luft, MnO₂, in Ggw. von NH₃. Die erhaltenen Farbstoffe, die noch Azofarbstoffe sind, eignen sich zum Färben von Leder, aber nicht zum Färben von Wolle oder Seide. Man behandelt den Monoazofarbstoff aus diazotierter *Sulfanilsäure* u. *Resorcin* in wss. Lsg. mit NH₃ u. leitet bei 70—80° Luft durch. An Stelle des Resorcins kann man 1-Methyl-2,4-dioxybenzol, 2,4-Dioxybenzol-1-carbonsäure, 1-Methyl-2-amino-4-oxybenzol, 1-Naphthol oder 1,5-Dioxynaphthalin verwenden. (E. P. 306 447 vom 30/11. 1928, Auszug veröff. 17/4. 1929. Prior. 20/2. 1928.)

FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Max A. Kunz**, Mannheim, und **Karl Köberle**, Ludwigshafen a. Rh.), *Darstellung von stickstoffhaltigen Küpenfarbstoffen*. (D. R. P. 475 139 Kl. 22b vom 25/1. 1927, ausg. 17/4. 1929. — C. 1928. II. 813 [E. P. 638269].)

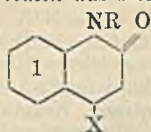
FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Anthrachinonitrilen*, dad. gek., daß Halogenanthrachinone in Ggw. von Nitrilen, bei denen die Nitrilgruppe an einen aliphat. Rest gebunden ist, mit CuCN erhitzt werden. Hierbei entstehen wahrscheinlich Komplexverb., die neben den gebildeten Anthrachinonitrilen Cu u. das fettaromat. Nitril enthalten; nach Behandlung dieser mit verd. w. HNO₃ u. Abdest. des aliphat. bzw. fettaromat. Nitrils mit W.-Dampf bleiben die neuen Verb. als feste M. zurück. Je nach der Dauer der Einw. läßt sich die Nitrilgruppe in mehrfach halogenierte Anthrachinone stufenweise einführen. Die Nitrile bilden grüne Küpen u. geben durch Verseifung die zugehörigen Carbonsäuren. — Z. B. wird 1,5-Dichloranthrachinon unter Rühren mit Benzylcyanid (I) u. CuCN erwärmt, wobei nach erfolgter Rk. Lsg. eintritt. Beim Erkalten scheidet sich das Cu-haltige Nitril als Kristallmasse ab, welche nach Abdest. des überschüssigen Benzylcyanids u. nachfolgendem Erwärmen mit verd. HNO₃ aus Nitrobenzol umkristallisiert wird,

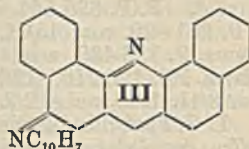
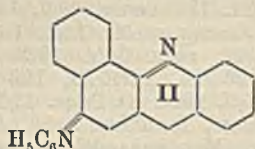
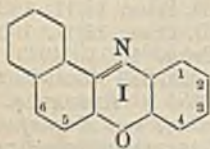
bei 380° zers., l. in H₂SO₄ mit gelber Färbung. — Die gleiche Verb. wird erhalten, wenn an Stelle von I Acetonitril verwendet wird, wobei unter Druck 1—2 Stdn. auf 230—240° erhitzt wird. — In gleicher Weise wird I-Chloranthrachinon mit I u. CuCN in I-Cyananthrachinon übergeführt, Krystalle aus Chlorbenzol, F. 245—247°. — 1,4,5,8-Tetrachloranthrachinon (17 Teile) liefert mit I (90 Teile) u. CuCN (18 Teile) bei 200—210° 1,4,5-Tricyan-8-chloranthrachinon; bei Anwendung eines größeren Überschusses u. längerem Erhitzen läßt sich auch das in 8-Stellung befindliche Cl-Atom durch CN ersetzen. — 1,4-Dicyananthrachinon aus 1,4-Dichloranthrachinon, Krystalle aus Nitrobenzol, F. 389—390°. — 1,8-Dicyananthrachinon aus der entsprechenden Dichlorverb., F. über 400°, l. in H₂SO₄ mit roter Färbung. — 2-Chlor-1-cyananthrachinon aus 1,2-Dichloranthrachinon. — 3-Chlor-1-cyananthrachinon aus der 1,3-Dichlorverb. — 2,3-Dichlor-1,4-dicyananthrachinon aus der 1,2,3,4-Tetrachlorverb. — 1-Amino-2-brom-4-cyananthrachinon aus 1-Amino-2,4-dibromanthrachinon, Krystalle aus Eg., F. 275°. (F. P. 624 544 vom 13/11. 1926, ausg. 20/7. 1927. D. Prior. 13/11. 1925. E. P. 261 422 vom 15/11. 1926, Auszug veröff. 12/1. 1927. D. Prior. 13/11. 1925. Schwz. P. 125 469 vom 8/11. 1926, ausg. 16/4. 1928. D. Prior. 13/11. 1925 u. Schwz. PP. 126 712, 126 713, 126 714, 126 715, 126 724, 126 964 [Zus.-Pat.] vom 8/11. 1926, ausg. 2/7. bzw. 16/7. 1928. D. Prior. 13/11. 1925.) ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Küpenfarbstoffen der Dibenzpyrenchinonreihe. Man behandelt Halogendibenzpyrenchinone mit stickstoffhaltigen Verb., die wenigstens ein ersetzbares Wasserstoffatom am Stickstoff enthalten, in Ggw. eines Lösungsm., wie Nitrobenzol, o-Kresol, Naphthalin, Chinolin, einer säurebindenden Verb., wie Natriumcarbonat, Na-Acetat, u. einem Kupferkatalysator. Die färber. Eigg. der Prodd. können durch Behandeln mit sauren Kondensationsmitteln, wie AlCl₃, H₂SO₄, HClSO₃, gegebenenfalls in Ggw. eines Flußmittels, geändert werden. Man erhitzt Monobrom-4,5,8,9-dibenzpyren-3,10-chinon mit I-Aminoanthrachinon, Na-Acetat, Cu-Acetat u. Nitrobenzol, der Farbstoff färbt Baumwolle aus der Küpe in stumpfes Rot; durch Erhitzen mit Natriumaluminiumchlorid geht er in einen Baumwolle chlor- u. waschecht rotbraun färbenden Küpenfarbstoff über. Durch Erhitzen von Monobrom-4,5,7,9-dibenzpyrenchinon-3,10 mit Anthranilsäure, Na₂CO₃, Cu-Acetat u. o-Kresol erhält man einen rot färbenden Küpenfarbstoff, der beim Erwärmen mit H₂SO₄ in einen Baumwolle braunorange färbenden Küpenfarbstoff übergeht. Dibrom-4,5,8,9-dibenzpyrenchinon liefert beim Erhitzen mit I-Aminoanthrachinon, Na-Acetat, Cu-Acetat u. Nitrobenzol einen violett färbenden Küpenfarbstoff. Monochlor-3,4,8,9-dibenzpyren-5,10-chinon, erhältlich durch Kondensation von Benzoylchlorid mit 5-Chlorbenzanthron in Ggw. von Aluminiumchlorid, wird mit Phthalsäureamid, Na-Acetat, Cu-Pulver u. Nitrobenzol erhitzt u. das erhaltene Phthalimidodibenzpyrenchinon mit H₂SO₄ zum Monoaminodibenzpyrenchinon verseift, das Baumwolle violett färbt. Der Farbstoff aus Tetrachlor-3,4,8,9-dibenzpyren-5,10-chinon durch Erhitzen mit 2-Aminoanthrachinon, Na-Acetat u. Cu-Acetat in Nitrobenzol färbt Baumwolle braunstichig schwarz, der entsprechende Farbstoff aus 1-Amidoanthrachinon blauschwarz. Das Kondensationsprod. aus Tetrachlor-3,4,8,9-dibenzpyren-5,10-chinon u. Anthranilsäure färbt rein grün; durch Behandeln mit wasserentziehenden Mitteln, wie Natriumaluminiumchlorid oder Chlorsulfonsäure erhält man einen Farbstoff, der Baumwolle aus der Küpe braun färbt. Dibrom-4,5,8,9-dibenzpyren-3,10-chinon liefert beim Erhitzen mit Benzamid, Na₂CO₃, Cu-Acetat in Nitrobenzol einen violett färbenden Farbstoff, während das entsprechende Monobenzoylaminoderiv. erhältlich aus dem Monochloridibenzpyrenchinon, Baumwolle scharlachrot färbt. Der durch Erhitzen von Dibrom-3,4,8,9-dibenzpyren-5,10-chinon mit 1-Aminoanthrachinon, Naphthalin, Na₂CO₃ u. CuO erhältliche Farbstoff färbt Baumwolle wasch-, chlor-, bäch- u. lichtecht korinth. Der entsprechende Farbstoff aus 1,5-Diaminoanthrachinon u. 1,5-Aminobenzoylaminanthrachinon besitzt ähnliche Eigg. Durch Erhitzen von Dibrom-3,4,8,9-dibenzpyren-5,10-chinon mit 1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäure, Na-Acetat, Cu-Acetat u. Nitrobenzol erhält man einen Baumwolle olivbraun färbenden Farbstoff; der entsprechende Farbstoff aus 1-Aminoanthrachinon-2-aldehyd färbt rötlich braun. Der Farbstoff aus Dibrom-3,4,8,9-dibenzpyren-5,10-chinon liefert beim Erhitzen mit 1-Amino-4-benzoylaminanthrachinon, Na₂CO₃, Na-Acetat u. CuCl₂ in Naphthalin einen Baumwolle blaugrau färbenden Küpenfarbstoff. Der Farbstoff aus Dibrom-4,5,8,9-dibenzpyren-3,10-chinon durch Erhitzen mit 1-Amino-5-benzoylaminanthrachinon, Na-Acetat, Cu-Acetat u. Naphthalin färbt Baumwolle grau. (E. P. 308 617 vom 23/3. 1929, Auszug veröff. 23/5. 1929. Prior. 23/3. 1928.) FRANZ.

Société Anonyme des Matières Colorantes & Produits Chimiques de Saint Denis, Paris, übert. von: **André Wahl** und **Robert Lantz**, *Herstellung von Oxazin-derivaten* aus Derivv. des 1-Iminonaphthochinon-1,2 (Formel I; R = H oder arom.



Rest, X = H oder Rest eines arom. Amins) durch Einw. prim. arom. Amine oder Umsetzung der Metallverb. der Chinone bei erhöhter Temp. mit oder ohne Ggw. von Lösungsm., oxydierenden Mitteln oder Katalysatoren. Die Bldg. der Iminonaphthochinone kann auch während der Rk. selbst erfolgen. — Z. B. geht *1-Phenyliminonaphthochinon-1,2* durch Erhitzen auf 60—70° während 10—20 Min. in *Naphthophenoxazin* (I) über, welches sich als ident. mit dem von GOLDSTEIN u. SEMELITSCH (C. 1920. I. 645) dargestellten Prod. erweist. Zur gleichen Verb. gelangt man durch Erhitzen von *1-Phenylamino-2-oxynaphthalin* in Nitroblz. unter Rückfluß auf 170° unter Durchleiten von Luft während 2 Stdn. —



Wird *4-Phenylamino-1-phenyliminonaphthochinon-1,2* (IV) in gleicher Weise behandelt, so entsteht *6-Phenyliminonaphthophenoxazin* (Formel II). Zur gleichen Verb. gelangt man durch Erhitzen der *Cu*-Verb. von IV mit NH₄Cl in Nitroblz. auf 170°. — Beim Erhitzen von IV mit *2-Aminonaphthalin* in Xylol unter Luftdurchleiten bei W.-Badtemp. entsteht unter Abspaltung von Anilin *8-Phenyl- $\alpha,\beta,\alpha',\beta'$ -dinaphthoxazin*. — Ein Gemisch von *Phenylaminooxynaphthalin*, *1-Aminonaphthalin* u. CuO wird bei 70° 15 Stdn. unter Luftzutritt verrührt u. hierauf h. filtriert. Das Filtrat wird mehrmals mit verd. HCl extrahiert u. hierauf aus Pyridin umkrystallisiert. Das entstandene *8-[α -Naphthyl]- $\alpha,\beta,\alpha',\beta'$ -dinaphthoxazin* (III) ist in CH₃OH u. A. wl., l. in alkoh. HCl mit violetter, in H₂SO₄ mit blauer Färbung. — Durch Erhitzen von *1-Iminodiphenylamino-4-phenylaminonaphthochinon-1,2* mit *Anilinhydrochlorid* in Nitroblz. unter Rückfluß auf 180° während 1/2 Stde., bis eine Probe in H₂SO₄ mit violetter, bald blau werdender Färbung l. ist, entsteht *6-Phenyl-3-phenylaminonaphthophenoxazin*; das Hydrochlorid bildet grüne Krystalle. — Bei der Einw. von H₂S auf *1-Imino-4-phenylaminonaphthochinon-1,2* bis zur völligen Entfärbung, worauf eine weitere gleiche Menge der Iminoverb. zugesetzt u. 3 Stdn. am W.-Bad zum Sieden erhitzt wird, entsteht *symm. 8-Phenyl-5-phenylamino- $\alpha,\beta,\alpha',\beta'$ -dinaphthoxazin*. Zur Red. lassen sich auch Na₂S₂O₄ oder Zn u. CH₃COOH verwenden. — Durch Überführung der Verb. in die entsprechenden *Sulfonsäuren* entstehen Prodd., die Wolle echt färben. (F. P. 630 707 vom 30/10. 1926, ausg. 8/12. 1927.) ALTPETER.

Dip-It Inc., New York, übert. von: **Eugen R. Schlatter**, Little Falls, *Farbstoffmischungen zum Färben im Haushalt*. Man verwendet hierzu Lsgg. von Farbstoffen für Wolle, Baumwolle u. Seide in Glycerin. Zum Gebrauch wird die Lsg. mit großen Mengen W. verd. — Man löst je 1/2% Diaminechtgelb G, Orange 2 R, Orange Y u. Malachitgrün in Glycerin, nach dem Verdünnen mit W. erhält man eine Farbflotte aus der Seide, Wolle u. Baumwolle in lebhaften gleichmäßigen Tönen angefärbt. (A. P. 1710 076 vom 7/5. 1925, ausg. 23/4. 1929.) THIEL.

H. Wolff und **R. Singer**, *Anstrichmittel auf Cellulosebasis*. Es handelt sich um Auflsgg. von Nitro- oder Acetylcellulose in Toluol, Bzl., Butyl-Amylacetat, Essigäther, Dichlorhydrin, A., unter Zusatz von Weichmachungsmitteln wie Trikresylphosphat, Triacetin, gegebenenfalls aus von Trockenmitteln u. organ. Verb. mit 3 u. mehr C-Atomen, z. B. Citronensäure, Phthalsäure, Benzoesäure, Fettsäure usw. (E. P. 293 732 vom 11/4. 1927, ausg. 9/8. 1928.) THIEL.

N. V. Industriele Maatschappij Amstellin, Amsterdam, *Wasserfarben*. Man mischt W., das ein Dispersionsmittel (gekochte Stärke, Zucker oder ein anderes Kohlehydrat) enthält, mit einem trocknenden Öl (Leinöl) u. einem Pigmentfarbstoff. (E. P. 309 553 vom 11/4. 1929, Auszug veröff. 6/6. 1929. Prior. 12/4. 1928.) KAUSCH.

„**Sozol**“ (1924) Ltd., England, *Anstrichmittel*, bestehend aus Bitumen u. in einem Lösungsm. gel. Wollfett. (F. P. 655 475 vom 7/6. 1928, ausg. 19/4. 1929. E. Prior. 8/6. 1927.) THIEL.

XI. Harze; Lacke; Firnis.

Horn, Neue Anwendungsgebiete für Kunstharz. Gesichtspunkte für die Bearbeitung von Kunstharz durch Sägen, Drehen u. Fräsen. Vorerhitzen für Schneiden u. Stanzen, Biegen, Schleifen u. Polieren. Verwendung der Kunstharze in der Stahlwarenindustrie, zur Herst. von Türdrückern u. Griffen aller Art. (Herolith 3. 99—102. 15/6. Soilingen.) KÖNIG.

Banik, Die Nitrocelluloselacke, vom Standpunkt des Gewerbehgienikers aus betrachtet. Bei Verwendung von Zaponlack haben sich nur vorübergehende, leichtere Störungen des Allgemeinbefindens (Kopfschmerzen, Schwindelanfälle, Übelkeit, Magenbeschwerden u. Herzklopfen) gezeigt; eine Folgerung hieraus auf vollständige Unschädlichkeit des Zaponlacks wäre aber unberechtigt. (Farben-Ztg. 34. 2236—38. 22/6. Merseburg.) KÖNIG.

Egon Meier, Sind die Nitrocelluloselacke wirklich so gefährlich? Anknüpfend an das Brandunglück in der Nürnberger Mars-Bleistiftfabrik kommt Vf. zum Schluß, daß die Nitrolackfabrikation bei gut u. modern eingerichteten Fabriken kein zusätzliches Gefahrenmoment bedeutet u. daß die für die Verarbeitung solcher Lacke bestehenden Vorschriften vollauf ausreichen, wenn sie nur einigermaßen beachtet u. befolgt werden. Für gute Trocknung u. Absaugung der fertigen Stücke ist besonders Sorge zu tragen. (Farben-Ztg. 34. 2179—80. 15/6. Friedberg [Hessen].) KÖNIG.

A. Chaplet, Celluloseesterstreichlacke. Zus., Eigg. der Farbhäute, Verschiedenartigkeit u. Anwendungsgebiete der Nitrocelluloselacke. (Kunststoffe 19. 132—34. Juni.) KÖNIG.

I. Meyer, Colorimeter nach Dr. Plonait. Beschreibung des Colorimeters, das in den Staatl. Bernsteinwerken in Königsberg zur Prüfung der Kolophoniumsorten benutzt wird. An Hand einer Skizze wird dargelegt, wie die zu prüfende Bzl.-Lsg. des Kolophoniums auf einer Gleitbahn mit den in zwei zueinander verschiebbaren Keilprismen befindlichen n. Lsgg. verglichen u. der Farbton durch die aus einer Skala ablesbare Farbzahl ausgedrückt wird. Die n. Lsgg. werden aus 7 nach ihrer Helligkeit abgestuften Kolophoniumsorten durch Lösen in Bzl. hergestellt. Die Anwendungsmöglichkeit des Colorimeters ist eine sehr vielseitige u. die Handhabung sehr bequem. (Farben-Ztg. 34. 1955—56. 18/5.) KÖNIG.

Ch. Dorn, Resultate der Prüfung von Firnisersätzen. Tabellar. Zusammenstellung der C. 1928. II. 1498 referierten Verss. (Oel-Fett-Ind. [russ.: Masloboino Shirowoje Djelo] 1928. Nr. 11. 21—24. Moskau.) GOINKIS.

Niven Buchan, Ponsonby, New Zealand, Kauriharz. Das Rohharz wird durch Extraktion mit Ä. oder einem Gemisch von Ä. u. einem flüchtigen KW-stoff gereinigt. (Can. P. 262 514 vom 20/7. 1925, ausg. 13/7. 1926.) THIEL.

Bakelite Corp., New York, übert. von: Archie J. Weith, Evanston, V. St. A., Herstellung von Phenolkondensationsprodukten. Ein Novolak wird mit so viel Phenol oder Kresol versetzt, daß in der Mischung auf 6 Methylengruppen 9—12 Phenolgruppen entfallen. Dann wird so viel CH_2O , Acetaldehyd, Furfurol, Benzaldehyd oder Hexamethylentetramin zugegeben, daß das Verhältnis der Phenolgruppen zu den Methylengruppen 1:1 beträgt. Das erhaltene Harz dient zur Herst. von Lacken oder wird, gegebenenfalls mit Füllstoffen, in der üblichen Weise gehärtet. (A. P. 1 699 727 vom 25/5. 1923, ausg. 22/1. 1929.) NOUVEL.

Süd-Mandschurische Eisenbahn, Dairen (Erfinder: Niitshiro Kishi, Dairen), Kunstharze aus Phenolen und Acrolein unter Verwendung von $ZnCl_2$ oder $AlCl_3$ o. ä. als W. entziehende Mittel. Die Rk. findet in der Hitze bei 20 Atm. statt, wobei zunächst eine dem Bakelit A entsprechende, stark viscosa, in verschiedenen Lösungsm. l. M. erhalten wird, die durch weiteres Erhitzen in eine dem Bakelit B ähnliche halbsteife M. übergeht. Die Prodd. haben vor Phenolformaldehydharzen den Vorteil, daß sie weniger leicht zerbrechlich sind. Sie ähneln dem künstlichen Kautschuk u. können auch mit Fett, Harz, Stärke u. a. gemischt werden. (Japan. P. 79 157 vom 19/4. 1928, ausg. 19/12. 1928.) IMADA u. RADDE.

Neville Chemical Co., Neville Island, übert. von: Ralph L. Emery, Coraopolis, V. St. A., Herstellung von Cumaronharzen. Rohe Solventnaphtha, welche mindestens 80% Cumaron oder Inden enthält, wird mit H_2SO_4 polymerisiert. Man löst in Bzn., dekantiert von den Verunreinigungen, wäscht mit W., dest. im Vakuum u. reinigt mit Dampf. Es wird ein von unpolymersierten Ölen befreites Cumaronharz erhalten,

das zur Herst. von *Firnis* u. *Lack* geeignet ist. (A. P. 1 705 857 vom 3/3. 1928, ausg. 19/3. 1929.) NOUVEL.

Kent-Blancato Co., Inc., New York, übert. von: **Michele Blancato**, Paris, *Pyroxylinlack*, zum Überziehen der Schichtseite von Filmen, photograph. Drucken, Büchern, Dokumenten, Papieren aller Art, Handschriften u. Zeichnungen. Dieser Lack enthält Celluloid, Lösungsm., einschließlich CH₃COOH, Aceton, Amylacetat, MgCl₂ u. Äthylsulfat. (A. P. 1 709 056 vom 2/5. 1927, ausg. 16/4. 1929.) ENGEROFF.

H. Ohta, Ushigome-Ku, und **Garasu Kabushiki Kaisha**, Tokio, *Firnis*. Holzöl u. Harz werden mit Glycerin u. einem Sulfid oder Selenid bei Ggw. eines Katalysators (Al) auf 240—300° erhitzt. (E. P. 301 341 vom 17/8. 1927, ausg. 27/12. 1928.) THIEL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Kunststoffen*. Polyvinylalkohol, seine Ester oder Äther werden in Ggw. oder Abwesenheit eines Katalysators auf Temp. von 100° u. darüber erhitzt. — Z. B. wird der durch Verseifung des Kondensationsprod. aus Vinylacetat erhaltene Polyvinylalkohol durch Erhitzen in wss. Lsg., zweckmäßig unter Zugabe von 5% einer 30%igen HCHO-Lsg., in einen Film übergeführt, der sich nur sehr schwer in h. W. l. u. der in allen organ. Lösungsm. unl. ist. An Stelle des Polyvinylalkohols kann z. B. auch Vinylacetat selbst treten. (F. P. 656 151 vom 20/6. 1928, ausg. 30/4. 1929.) ULLRICH.

British Celanese Ltd., London, übert. von: **C. Dreyfus**, New York, *Glaseratz*. Man vermischt Celluloseacetat oder andere Cellulosederivv. mit den durch Polymerisieren von Vinylverb. entstehenden Kunstharzen. Man kann die Vinylverb. auch nach dem Zusatz zu den Cellulosederivv. polymerisieren. Man taucht ein Stahlsieb in eine Lsg. von 10 Teilen polymerisiertem Vinylacetat in 100 Teilen eines niedrig sd. Lösungsm. oder von 8 Teilen polymerisiertem Vinylacetat, 2 Teilen Diäthylphthalat, 100 Teilen eines niedrig sd. Lösungsm. u. 5 Teilen Äthylacetat. Man läßt ablaufen, trocknet u. polymerisiert durch Licht oder Wärme. Dann bringt man einen zweiten Überzug auf entweder aus 10 Teilen Celluloseacetat in 100 Teilen Aceton, oder 5 Teilen Celluloseacetat, 50 Teilen Aceton, 25 Teilen A., 25 Teilen Bzl. u. 2 Teilen Äthylacetat oder 15 Teilen Celluloseacetat, 1 Teil Diäthylphthalat, 1 Teil Trikresylphosphat, 1 Teil Triphenylphosphat, 1 Teil Triacetin u. 100 Teilen Aceton. (E. P. 308 587 vom 13/3. 1929, Auszug veröff. 15/5. 1929. Prior. 23/3. 1928. Zus. zu E. P. 307 462; C. 1929. I. 3193.) FRANZ.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

O. de Vries, **J. Schweizer** und **F. W. Ostendorf**, *Heveaselektion auf Java*. Beschreibung der verschiedenen botan. Grundlagen u. Arbeitsweisen teils generativer teils vegetativer Art, wie sie auf Java gebräuchlich sind. (Arch. Rubbercultuur Nederl.-Indië 13. 245—58. Mai.) GROSZFIELD.

J. Schweizer, *Über Produktionskurven in Beziehung zur Regeneration des Kautschuks bei den Zapfsystemen in Hevea-Pflanzungen*. Ein wirtschaftliches Zapfsystem muß die Perioden starker oder schwacher Kautschukneubildung in Verb. mit der Vegetationsperiode des Baumes berücksichtigen. Kurze Zapfperioden in gut produzierenden Pflanzungen scheinen weniger ökonom. zu sein als lange. (Arch. Rubbercultuur Nederl.-Indië 13. 259—80. Mai.) GROSZFIELD.

R. Menzel und **T. A. Tengwall**, *Schnecken auf Hevea*. Die Schädlinge, die die Rinde teilweise so tief anfraßen, daß Latex herauslief, wurden von **G. Bollinger** (Basel) als *Pupisoma pulvisculum* (Issel), Fam. Pupillidae, erkannt. (Arch. Rubbercultuur Nederl.-Indië 13. 239—43. [244.] April.) GROSZFIELD.

Aladin, *Latex, Konservierung und Konzentration. Ein Überblick über die Patentliteratur der letzten Jahre*. Es werden amerikan., canad., engl. u. deutsche Latexpatente mit kurzem Inhalt zusammengestellt. (Gummi-Ztg. 43. 1047—49. 1105—06 15/2.) REINER.

G. T. Kohman, *Die Absorption von Sauerstoff durch Kautschuk*. Vf. bringt die O₂-Aufnahme von Kautschuk in Beziehung zu dessen natürlicher Alterung. Er beschreibt eine Apparatur, die die O₂-Aufnahme unter konstanten Bedingungen bei 80° zeitlich zu verfolgen gestattet, u. läßt O₂ unter solchen Bedingungen einwirken, die auch den natürlichen Alterungsvorgang beeinflussen. — Die O₂-Aufnahme ist eine autokatalyt. Rk., setzt sich zusammen aus 1. O₂-Absorption, 2. Zers. Die Rk. ähnelt der S-Aufnahme. Die Rk.-Geschwindigkeit hängt von der spezif. Oberfläche ab, wenn diese kleiner als 40 qcm/g ist. Rk.-Verzögerer wirken als negative Katalysatoren.

— Ozonisierter Sauerstoff wird nicht autokatalyt. aufgenommen u. reagiert zuerst sehr schnell; im ganzen wird weniger aufgenommen als von reinem O₂. — Vulkanisierter Kautschuk zeigt einen anderen Rk.-Mechanismus: Gesamtaufnahme u. Rk.-Geschwindigkeit sind größer; die Rk.-Geschwindigkeit wächst mit der Vulkanisationsdauer. — Die Zugfestigkeit nimmt proportional der O₂-Aufnahme ab: 0,5% O₂ vermindert diese um 50%. — Das Erhitzen vulkanisierten Kautschuks in inerten Gasen steigert zuerst die Zugfestigkeit u. vermindert sie später ein wenig. — Das natürliche Altern ist also eine Folge der O₂-Aufnahme. (Journ. physical Chem. 33. 226—43. Febr. Bell Telephone Lab.) SCHMIED.

J. Lagerqvist, *Das Altern des Kautschuks*. Zusammenfassende Darst. der Entw. u. des heutigen Standes des Alterungsproblems beim Kautschuk mit Literaturübersicht. (Teknisk Tidskr. 59. Nr. 19. Kemi 33—40. 11/5.) R. K. MÜLLER.

R. W. Moorhouse, *Wie die Kautschukindustrie Gleichförmigkeit ihrer Produkte erzielt*. Es wird ein Überblick über die Kontrollen bei der Auswahl u. dem Verschnitt des Rohmaterials, beim Richten der Mischungen (automat. Waagen, Gewichtskontrolle), beim Mischen u. Walzen (Temp.), beim Plattenziehen u. Spritzen (Temp., Plattendicke, Gewicht werden kontrolliert, Längen automat. geschnitten), beim Vulkanisieren (Temp. u. Druck, Zeit), beim Regenerieren (Mischen, Wägen, Druck, Zeit, Waschen, Trocknen) gegeben. (Chem. metallurg. Engin. 36. 208—10. April. Akron, Ohio, The Goodyear Tire and Rubber Company.) LOEWEN.

Murray F. Skinker, *Erhöhung der Sicherheit von Gummihandschuhen*. Durch sorgfältige Behandlung der Handschuhe (Ausschluß von Licht u. Ozon, Vermeidung des Knickens bei der Lagerung) u. systemat., wiederholte Prüfung vor u. während des Gebrauchs wurden Handschuhe erzielt, die wesentlich verbesserte Eigg. aufweisen. (Electrical World 93. 883—84. 4/5. Brooklyn Edison Company.) LGEWEN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Koagulieren von Kautschukmilch*. Man versetzt Kautschukmilch mit einer Säure in Ggw. von organ. seifenähnlichen Verb., die durch Säuren nicht unter Bldg. unl. Stoffe zers. werden u. die die Oberflächenspannung der Kautschukmilch vermindern. Solche Verb. sind die aromat. oder hydroaromat. Sulfonsäuren, die Alkyl-, Cycloalkyl-, Aralkyl- oder Arylgruppen im Kern oder Amino- oder Hydroxylgruppen, wahre Sulfonsäuren von aliph. Teer- oder Mineralölen, Fettsäuren, Naphthensäure, Fettspalter, gerbend wirkende Sulfonsäuren, Türkisrotöle usw. Die Koagulation erfolgt rasch u. vollständig, sie ist unabhängig von der Säurekonz. Man versetzt 1 l einer 12%_{ig}. Kautschukmilch nach dem Entfernen des NH₃ mit 60 cem einer 5%_{ig}. Lsg. von Türkisrotöl u. 140 cem einer 12%_{ig}. Essigsäure, der Kautschuk koaguliert sofort vollständig. Man gibt 1 l Kautschukmilch zu 7% HCl unter Rühren, so daß p_H = 0,6—0,8 ist, hierzu gibt man 15 cem einer 5%_{ig}. Lsg. des Na-Salzes der Isopropyl-naphthalinsulfonsäure; es entsteht ein Gel. (E. P. 309 245 vom 23/1. 1928, ausg. 2/5. 1929.) FRANZ.

Bell Telephone Laboratories, Inc., New York, V. St. A., *Reinigen von Kautschuk und Kautschukmilch*. Man behandelt Rohkautschuk mit W. bei hohen Temp. u. wäscht dann oder man erhitzt Kautschukmilch auf höhere Temp., koaguliert u. wäscht; man erhält einen Kautschuk mit sehr niedrigem N-Geh. u. guten elektr. Eigg., der auch bei längerem Liegen in Salzwasser beständig ist. Der unvulkanisierte Kautschuk wird mit harten Wachsen, Montanwachs, Balata oder Guttapercha vermischt, die Mischung dient zum Isolieren von Unterwasserkabeln. (E. P. 307 966 vom 15/12. 1927, ausg. 11/4. 1929.) FRANZ.

Morgan & Wright, Detroit, Michigan, übert. von: **E. Hazell**, New York, V. St. A., *Kautschukgegenstände aus Kautschukmilch*. Zum Niederschlagen von Kautschuk aus Kautschukmilch verwendet man eine Form aus perforiertem Metall, die mit einer oder mehreren Gewebeschichten von verschiedener Maschenweite umgeben ist, hierauf bringt man eine Schicht aus Filterstoffen, wie Kieselgur, Infusorienerde, Papier usw. Man kann diese Form bei dem elektrophoret. Verf., beim Tauchen unter Anwendung von Druck oder Saugen verwenden. (E. P. 307 789 vom 7/1. 1929, Auszug veröff. 8/5. 1929. Prior. 13/3. 1928.) FRANZ.

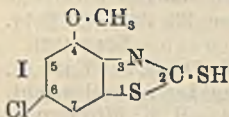
Harry Hexamer Keller, Ventnor, New Jersey, *Kautschukmischungen*. Man behandelt Kautschuk solange auf h. Walzen bis er teigförmig geworden ist, man vermischt dann 100 Teile Kautschuk mit 3 Teilen Schwefel, 26,5 Teilen ZnO, 26 Teilen sehr fein verteiltes Al₂O₃ oder SiC u. 1 Teil eines Vulkanisationsbeschleunigers, Diphenyl-

guanidin, nach dem Formen wird vulkanisiert. (A. P. 1 710 481 vom 31/3. 1927, ausg. 23/4. 1929.) FRANZ.

C. Mac Intosh & Co., Ltd., und H. W. Wolfon, Manchester, *Vulkanisieren von Kautschuk*. Kautschuküberzüge auf Metallwalzen werden durch elektr. Heizen vulkanisiert. (E. P. 307 628 vom 10/3. 1928, ausg. 4/4. 1929.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Vulkanisieren von Kautschuk*.

Als Vulkanisationsbeschleuniger verwendet man 2-Mercaptoarylthiazole, die im Arylkern in o-Stellung zum N des Thiazolringes eine Alkoxygruppe enthalten. Man verwendet z. B. 4-Methoxy-6-chlor-2-mercaptobenzothiazol (I). (E. P. 308 275 vom 20/3. 1929, Auszug veröff. 15/5. 1929. Prior. 20/3. 1928.) FRANZ.



B. F. Goodrich Co., New York, übert. von: Tod Joseph Mell, Akron, Ohio, *Herstellung von verzierten Kautschukgegenständen*. Man vermischt verschieden gefärbte Kautschukmischungen, von denen wenigstens eine plast. sein muß, walzt zu Schichten aus, vulkanisiert u. schneidet das Prod. in dünne Schichten. (Can. P. 271 970 vom 18/11. 1925, ausg. 28/6. 1927.) FRANZ.

Niederlandsche Guttapercha Maatschappij, Der Haag, Holland, *Befestigen von Kautschuk auf anderen Gegenständen*. Um das Haften von Kautschuk auf Leder, Holz usw. zu erhöhen, werden parallel zu den Kanten Rillen gebildet. Um das Kleben der Kautschuklsg. oder der Kautschukmilch zu erleichtern, bringt man zwischen der vulkanisierbaren Mischung eine Schicht unvulkanisierbaren Kautschuk auf. (E. P. 307 731 vom 23/7. 1928, Auszug veröff. 8/5. 1929. Prior. 12/3. 1928.) FRANZ.

Goodyear Tire & Rubber Co., Akron, übert. von: J. Teppema, Twin Oaks, Ohio, V. St. A., *Verbessern der Alterungseigenschaften von Kautschuk*. Man setzt den Kautschukmischungen Aminoazokohlenwasserstoffe zu. (E. P. 308 249 vom 27/11. 1928, Auszug veröff. 15/5. 1929. Prior. 20/3. 1928.) FRANZ.

General Motors Corp., Detroit, Michigan, übert. von: Thomas Midgley Jr., Carroll A. Hochwalt und Charles Allen Thomas, Dayton, Ohio, *Herstellung von künstlichem Kautschuk*. Bei der Polymerisation von Isopren oder seinen Homologen verwendet man fl. Legierungen von Na u. K, insbesondere das bei -12° schmelzende eutekt. Gemisch. Man kann die Polymerisation stufenweise vornehmen, indem man das unter Verwendung der Alkalimetalllegierung erhaltene Prod. in Bzl. löst u. dann mit H_2SO_4 weiter polymerisiert. (A. P. 1 713 236 vom 25/8. 1926, ausg. 14/5. 1929.) FR.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von synthetischem Kautschuk*. Man leitet ein CH_4 enthaltendes Gasgemisch durch einen Flammbogen, führt das erhaltene Acetylen durch Behandeln mit einer schwefelsauren Lsg. von Mercurisalzen in Acetaldehyd über u. kondensiert diesen durch verd. Alkalien zu Aldol. Das Aldol liefert beim Behandeln mit H unter 100 at Druck bei etwa 100° in Ggw. von fein verteiltem Ni 1,3-Butylenglykol, das man über erhitztes, mit P_2O_5 versetztes Diatomit leitet. Das entstandene Butadien wird durch Druck verflüssigt u. mittels 1% metall. Na polymerisiert. (E. P. 307 808 vom 12/9. 1927, ausg. 11/4. 1929.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Synthetischer Kautschuk*. Vor der Polymerisation preßt man die emulgierten Diolefine zur Erzeugung möglichst gleichmäßiger Emulsionen durch enge Öffnungen. Man preßt ein durch Na-Oleat emulgiertes Isopren durch Platten aus gesintertem Glas u. polymerisiert bei 60° unter Schütteln; man kann die Emulsionen auch nach dem Verf. des D. R. P. 163 372 homogenisieren. (E. P. 307 937 vom 15/3. 1929, Auszug veröff. 8/5. 1929. Prior. 16/3. 1928.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Synthetischer Kautschuk*. Man emulgiert die Diolefine durch Vermischen der wss. Lsg. eines Emulgierungsmittels mit der Lsg. des gleichen oder eines ähnlichen Emulgierungsmittels in dem Olefin u. polymerisiert, gegebenenfalls nach dem Homogenisieren. Man emulgiert eine 10%ig. Lsg. von Natriumoleat mit einer 10%ig. Lsg. von Mg-Oleat in Butadien durch Schütteln im Druckkessel u. polymerisiert bei 60° . Man emulgiert eine 7%ig. wss. Lsg. von Na-Stearat mit einer 3%ig. Lsg. von Mg-Oleat in 2,3-Dimethylbutadien-1,3 u. polymerisiert bei 70° in 5 Tagen. Man emulgiert eine 10%ig. Lsg. von Na-Oleat mit einer 10%ig. Lsg. von Al-Stearat in Butadien u. polymerisiert bei 60° in 6 Tagen. Man emulgiert eine wss. Lsg. von Na-Oleat u. NaOH mit einer Lsg. von Mg-Oleat in Butadien, homo-

genisiert u. polymerisiert bei 60° in 3 Tagen. (E. P. 307 938 vom 15/3. 1929, Auszug veröff. 8/5. 1929. Prior. 17/3. 1928.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von synthetischem Kautschuk*. Man läßt eine Mischung von 100 kg Erythren, 20 kg Ä. u. 2 kg Na-Draht in einer N-Atmosphäre stehen. Man polymerisiert 100 kg Erythren oder Dimethylbutadien in Ggw. von 2 kg Äthylcellulose u. 1,5 kg fein verteiltem Na oder Na-Draht in einer N-Atm. bei 60° unter Schütteln. Man erwärmt 200 kg Isopren und 5 kg Dimethyläther oder 5 kg Äthylenoxyd bei 45° mit 3 kg Na-Draht in einer N-Atmosphäre. Die Polymerisation kann auch in Ggw. von Olefinoxyden, Peroxyden oder anderen ätherartig gebundenen O enthaltenden Verb. erfolgen. (E. P. 308 755 vom 6/7. 1928, Auszug veröff. 23/5. 1929. Prior. 31/3. 1928. Zus. zu E. P. 283 841; C. 1928. I. 2136.) FRANZ.

John J. Moriarty, Toronto, Ontario, Canada und **James H. S. Kerr**, *Regenerieren von Kautschuk*. Man macht den pflanzliche Faser enthaltenden vulkanisierten Kautschuk durch Behandeln mit feuchter Wärme plast., zerkleinert, vermischt mit etwa 30% eines bituminösen Stoffes, wie Mineralkautschuk, besprüht die Schichten mit einer 20%ig. H₂SO₄ u. walzt, bis eine homogene M. entstanden ist. Die Schichten werden dann von den Walzen genommen u. in einem Druckgefäß 4 Stdn. mit Dampf unter Druck behandelt. Zur Neutralisierung der Säure werden die Schichten mit Alkalien, Kalk, Anilin, behandelt. (A. P. 1 710 100 vom 8/12. 1927, ausg. 23/4. 1929.) FRANZ.

XIII. Ätherische Öle; Riechstoffe.

Alfons M. Burger, *Die Nelkenölgewinnung auf Madagaskar*. Angaben über Produktionszentren u. Gewinnung unter besonderer Berücksichtigung der aus Nelkenstielen u. Blättern gewonnenen Öle. Preisnotierungen u. Abb. (Riechstoffind. 4. 57—60. April.) ELLMER.

Ernest S. Guenther, *Spanische ätherische Öle*. Vf. berichtet auf Grund seiner bei einer Studienreise gemachten Erfahrungen über die Gewinnung von Spiklavendelöl mit genaueren Angaben über Art der Dest., physikal. Eigg. des gewonnenen Öls, Produktionszentren u. Mengen, Gestehtungspreis für Spanien u. Amerika u. Verfälschung. Abb. (Amer. Perfumer essential Oil Rev. 24. 160—62. Mai.) ELLMER.

B. Rutowski und **I. Winogradowa**, *Über die Zusammensetzung des ätherischen Öles von Nepeta Cataria Var. Citriodora Beck*. Vf. haben eine Anzahl Dest.-Vers. mit Pflanzenteilen von *Nepeta Cataria Var. Citriodora Beck* vorgenommen. Die besten Ausbeuten (0,27%) wurden bei der Verarbeitung von Blättern allein erhalten. D.²⁰ 8902; $\alpha_D = +1,8^\circ$; $n_D^{20} = 1,4735$; SZ. 6,29; EZ. 13,04; Aldehydgeh.: 30%; l. in 0,1 Vol. 90%ig. A. Bei der qualitativen Unters. eines aus abgeblühtem Kraut nach Samensammlung abdest. Öles (Ausbeute 0,6—0,9%; D.²⁰ 0,8930—0,8960; $\alpha_D = -2^\circ$ bis $+0^\circ$; $n_D^{20} = 1,4756$ —1,4762; EZ. 6,37—10,97; EZ. nach Acetylierung 227,6—250,7; Aldehydgeh. 10—20%; l. in 0,1 Vol. 90%ig. A.) wurden gefunden: Eine Säure F. 60—62° (Tiglinsäure?); Citral α u. Citral β , D.²⁰ 0,9006, $\alpha_D = \pm 0^\circ$; $n_D^{20} = 1,4915$; Semicarbazon, F. 168—170° u. 118—120°; α -Citryliden- β -naphthocinchoninsäure, F. 197°; Limonen u. Dipenten, Tetrabromid, F. 120—122°; Geraniol, D.²⁰ 0,8793, $\alpha_D = \pm 0^\circ$, $n_D^{20} = 1,4725$, Diphenylurethan, F. 80—82°; Citronellol (Oxydation zu Citronellal, Semicarbazon, F. 83—84°; Nerol, Tetrabromid, F. 117—118°; ein linksdrehendes Sesquiterpen; Essig-, Butter-, Valeriansäure als Estersäuren. (Riechstoffind. 4. 43. 63—64. April.) ELLMER.

P. Bobrow, *Über die Nebenprodukte bei der Herstellung der ätherischen Öle der Nadelhölzer. Nadelholzextrakte*. Vf. berichtet über die Analyse eines Nebenprod. des äth. Öles der Edeltaanne, die eine Verwandtschaft der Substanz mit den Gerbmaterien zeigt. (Journ. angew. Chem. [russ.: Shurnal prikladnoi Chimii] 1. 189—94. 1928.) SCHÖ.

B. Birukow, *Fichtennadelöl- und Camphergewinnung in Rußland*. Das russ. Fichtennadelöl enthält bis zu 40% Bornylacetat. Seit ca. 1927 wird es wieder exportiert, namentlich aus Sibirien, wo eine ausgedehnte Heimindustrie besteht. Um die in Sibirien sehr teure HNO₃ zu ersetzen, nimmt man die Oxydation zum Zwecke der Campherdarst. jetzt mittels eines nicht näher beschriebenen katalyt. Prozesses vor. (Seifensieder-Ztg. 56. Parfümer 3. 53. 6/6.) H. HELLER.

H. Stanley Redgrove, *Indol*. Umfassendes Referat über Vork., Eigg., Darst., chem. Rkk., Best.-Methoden, Verwendung in der Parfümerie. Zusammenstellung der einschlägigen Literatur. (Perfumery essent. Oil Record 20. 161—64. 22/5.) ELLMER.

Marston T. Bogert, *Chemische Konstitution und der Moschusgeruch*. Ausführliches Referat über die einschlägigen wissenschaftlichen Arbeiten. (Amer. Perfumer essential Oil Rev. 24. 15—17. März.) ELLMER.

Curt P. Wimmer, *Ultraviolette Strahlen und ätherische Öle*. Durch eine lange Reihe von Verss. hat Vf. den Einfluß der Belichtung von synthet. u. natürlichen Riechstoffen mit ultravioletten Strahlen festgestellt u. dabei wertvolle Unterschiede in der Fluorescenz der einzelnen Verbb. gefunden. So erscheint *Eugenol* grün, *Isoeugenol* dunkelbraun, reiner A. farblos, denaturierter A. tiefblau, *Terpinylacetat* u. *Triazin* blauviolett, *Lavendelöl* blaßgrün. Hierdurch eröffnet sich die Möglichkeit chem. Verbb. auf einfache Weise von einander zu unterscheiden u. Verfälschungen aufzudecken. Auch beim Aufbau äth. Öle in der Natur spielen die ultravioletten Strahlen eine Rolle; diese Eig. kann mit Erfolg auch auf die Synthese übertragen werden, insbesondere durch Anwendung bei der Esterifizierung. (Amer. Perfumer essential Oil Rev. 24. 101—02. April.) ELLMER.

L. Rosenthaler, *Mikrochemische Unterscheidungen von ätherischen Ölen*. (Vgl. C. 1926. II. 1699.) Vf. gibt die bei *Oleum Amygdalae amarae*, *Oleum anisi*, *Oleum Cajuputi*, *Oleum Caryophylli*, *Oleum Cinnamomi*, *Oleum Citri*, *Oleum Eucalypti*, *Oleum Foeniculi*, *Oleum Pruni Laurocerasi*, *Oleum Pulegii*, *Oleum Sassafras*, *Oleum Sinapis*, *Oleum Thymi* beobachteten mikrochem. Rkk. mit *p*-Nitrophenylhydrazin, *Phenylhydrazin*, *Semicarbacidhydrochlorid*, *KMnO₄-Lsg.* in *Aceton*, *Natriumbisulfid* u. *Thierys Reagens* bekannt. (Amer. Journ. Pharmac. 101. 191—96. März.) ELLMER.

H. P. Kaufmann, *Die bromometrische und rhodanometrische Bestimmung ätherischer Öle*. II. Mitbearbeitet von **H. Barich**. (I. vgl. C. 1929. I. 2250.) Vff. untersuchten zunächst die Möglichkeit, Gemische von bromo- oder rhodanomet. analysierbaren Verbb. mit indifferenten Stoffen (*Cumarin*, bzw. bei Best. der *Rhodanzahl Cumarin*, *Zimtaldehyd* u. *ω*-*Bromstyrol*), bzw. von 2 Riechstoffen mit bekannten *JZZ*. (*Thymol-Citral*; *Anethol-Geraniol*; *Carvon-Vanillin*; *Thymol-Geranylacetat*; *Anethol-Geraniol*), sowie von 3 Stoffen (*Citronello*, *Vanillin*, *Cumarin* bzw. *Thymol*, *Anethol* u. *Cumarin*, *Anethol-Thymol-Geranylacetat*; *Ol. Gynocardiae-Cumarin-Thymol*; *Ol. Gynocardiae-Anethol-Thymol*) quantitativ zu analysieren. Sie fanden, daß eine Beeinflussung der Konstanten im Gemisch nicht erfolgt, u. daß die Analyse mit befriedigender Genauigkeit möglich ist. Die Unters. der *äth. Öle* wurde an frischen Mustern von SCHIMMEL & Co. (Sch.), HEINE & Co. (Riesa) (H.) u. alter D. A.-B.-Ware ausgeführt (A.). Die Öle wurden direkt in der Titerfl. gel.

Ol. Anisi vulg.: JZ.: Sch. 182,9 (2 Min.) bis 188,8 (3 Stdn.); H. 175,4—177,5; A. 150,5 (1 Stde.); Rhodanzahl: Sch. 162,5 (15 $\frac{1}{2}$ Stdn.) bis 163,2 (18 Stdn.); H. 161,7 (16 Stdn.); A. 146,8 (16 Stdn.). Das alte Präparat läßt sich also mit Sicherheit von neuer Ware unterscheiden. — *Ol. Calami*: Sch. 179,5 (nach 20 Min.) bis 231,4 (nach 3 Stdn.); H. 173,4—215,1; A. 210,1—225,6. Rhodanzahl: Sch. 94,51 (15 $\frac{1}{2}$ Stdn.) bis 98,38 (18 Stdn.); H. 107,0—111,4; A. 103,6 (16 Stdn.). Das 20 Jahre alte Präparat A. lagert also Br schneller an. — *Ol. Carvi*: JZ.: Sch. 362,8—69,0; H. 356,3—63,3; A. 352,8—54,5. Rhodanzahlen nicht charakterist. — *Ol. Caryophylli*: JZ.: Sch. 302,5 (30 Min.) bis 335,9 (3 Stdn.); H. 281,8—307,0; A. 302,2 (1 Stde.) bis 311,5 (2 Stdn.). Rhodanzahl: Sch. 107,0 (14 Stdn.) bis 125,0 (20 Stdn.); H. 107,3 (16 Stdn.); A. 127,4 (16 Stdn.). — *Ol. Cinnamomi-Ceyl.*: JZ.: Sch. 199,4 (20 Min.) bis 207,0 (3 Stdn.); H. 187,1 (30 Min.) bis 192,6 (3 Stdn.); A. 183,7 (1 Stde.) bis 185,2 (2 Stdn.). Rhodanzahl: Sch. 29,9 (15 Stdn.) bis 30,3 (17 Stdn.); H. 33,48 (17 Stdn.); A. 10,07 (17 Stdn.). — *Ol. Foeniculi*: JZ.: Sch. 166,8 (20 Min.) bis 173,2 (3 Stdn.); H. 157,7—162,2; A. 140,1 (1 Stde.) bis 141,1 (2 Stdn.). Rhodanzahlen: Sch. 138,1 (15 Stdn.) bis 140,2 (18 Stdn.) H. 143,6 (16 Stdn.); A. 125,8 (16 Stdn.). — *Ol. Juniperi*: JZ.: Sch. 343,8 (20 Min.) bis 364,4 (2 Stdn.); H. 348,6 (1 Stde.) bis 352,4 (2 Stdn.); A. 337,1 (1 $\frac{1}{2}$ Stde.). Rhodanzahl: Sch. 224,4 (14 Stdn.) bis 234,6 (20 Stdn.); H. 236,2 (16 Stdn.) bis 241,7 (17 Stdn.); A. 217,7 (16 Stdn.). — *Ol. Lavand.*: JZ.: Sch. 240,4 (20 Min.) bis 255,4 (2 Stdn.); H. 251,4 (20 Min.) bis 266,0 (3 Stdn.); A. 237,3 (1 Stde.) bis 241,8 (2 Stdn.). Rhodanzahl: Sch. 141,3 (14 Stdn.) bis 165,2 (38 Stdn.); H. 150,4 (16 Stdn.); A. 141,7 (16 Stdn.). — *Ol. Menth. pip.*: JZ.: Sch. 61,06 (20 Min.) bis 91,52 (3 Stdn.); H. 70,23 (30 Min.) bis 125,0 (3 Stdn.); A. 74,20 (1 Stde.) bis 79,96 (2 Stdn.). Rhodanzahl: Sch. 51,05 (14 Stdn.) bis 58,33 (38 Stdn.); H. 44,1 (16 Stdn.); A. 39,7 (16 Stdn.). — *Ol. Rosmarini*: JZ.: Sch. 161,1 (20 Min.) bis 180,8 (3 Stdn.); H. 142,6 (20 Min.) bis 149,9 (3 Stdn.); A. 158,7 (1 Stde.) bis 162,4 (2 Stdn.). Rhodanzahl: Sch. 109,2 (15 Stdn.) bis 111,6 (18 Stdn.); H. 107,3 (17 Stdn.); A. 110,5 (17 Stdn.). — *Ol. Thymi*: JZ.: Sch. 221,3

(20 Min.) bis 234,2 (2 Stdn.); H. 205,1 (20 Min.) bis 215,8 (2 Stdn.); A. 174,2 (1 Stde.) bis 178,8 (2 Stdn.). Rhodanzahl: Sch. 139,0 (14 Stdn.) bis 142,3 (20 Stdn.); H. 120,8 (16 Stdn.) bis 122,8 (17 Stdn.); A. 108,4 (16 Stdn.). Auf Grund dieser Ergebnisse kann sich Vf. der Ansicht von WINKLER (C. 1927. II. 1762), daß die J-Br-Zahl äth. Öle ebenso charakterist. ist wie für die Fette, nicht ganz anschließen, erhofft aber von der bromometr. u. rhodanometr. Prüfung einen Fortschritt. — *Isobutylen* gab mit $\frac{1}{10}$ -n. Br-Lsg. in 2 Stdn. eine etwas höhere als die theoret. JZ.; mit Rhodan nach 18 Stdn. nahezu den theoret. Wert. Br-Anlagerung an *Stilben* gab nach 2 Stdn. JZ. 138 (Theorie 141); Rhodan wurde (bei Lichtabschluß) nicht addiert. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 267. 249—67. April. Jena, Univ.) HARMES.

Francis D. Dodge, *Die Prüfung des Citronellöls*. Vf. benutzt die Eig. des *Citronellals*, Sulfonate zu bilden zur Best. des Aldehydgeh. in Citronellölen u. schlägt folgende Methode vor: 10 ccm Öl werden im Cassiakölbehen mit 5 ccm einer 33%_{ig}. Natriumsulfitslg. gut geschüttelt u. dann 2 bis 5 ccm 10%_{ig}. Natriumbisulfitslg. zugegeben. Bei weiterem Schütteln entsteht ein seifiger Schaum; es wird sodann die Zugabe von Bisulfit bis zum Verbrauch von 50 bis 60 ccm fortgesetzt. Nach längerem Stehen oder bei leichtem Erwärmen entsteht eine klare Lsg. u. das Vol. des vom Aldehyd befreiten Öls kann abgelesen werden u. mit diesem Öl eine *Geraniol*best. vorgenommen werden. Übersteigt der Aldehydgeh. 50%_o, so muß der Vers. entweder mit nur 5 ccm Öl vorgenommen werden oder mit mehr oder z. T. konzentrierterer Bisulfitlg. gearbeitet werden. Bei Ölen mit geringem Aldehydgeh., wie Ceylon-Citronellöl wendet man zweckmäßiger die Phenylhydrazinmethode an. Mit gewissen Modifikationen kann die Methode auch zur Best. von *Citral* u. *Zimtaldehyd* angewandt werden. Für Lemon-grassöl empfiehlt Vf. folgende Arbeitsweise: 10 ccm Öl werden mit 10 ccm 33%_{ig}. Sulfitslg. unter Zusatz von wenigen Tropfen Phenolphthalein im Cassiakölbehen geschüttelt, bis alkal. Rk. angezeigt wird. Sodann wird allmählich eine 30 bis 35%_{ig}. Bisulfitlg. zugegeben, bis die Lsg. nicht mehr alkal. wird, u. weiter unter Schütteln wenig Bisulfit bis zur gerade sauren Rk. Sodann wird die Flasche bis zu $\frac{3}{4}$ mit W. angefüllt, 1 Stde. schwach erwärmt u. schließlich mit W. aufgefüllt. Bei Anwendung dieser Methode auf Cassiaöl muß entsprechend der D. des Öls mit Bisulfitlg. aufgefüllt werden. Zur Best. gesätt. Aldehyde eignet sich Bisulfit nicht. Für manche höhere Fettaldehyde, sowie *Anisaldehyd* u. *Phenylacetaldehyd* hat sich die Verwendung von *Lithiumbisulfit* bewährt, doch darf letzteres nicht konzentrierter als nötig sein, da es sonst nicht aldehyd. Bestandteile auflöst. (Amer. Perfumer essential Oil Rev. 24. 11—12. März.) ELLMER.

A. Berry, *Bestimmung von Cineol in Eucalyptusöl*. Vf. hat die von T. T. COCKING empfohlene *o-Kresol*methode an dem Öle von *Eucalyptus cneorifolia* erneut studiert u. an Stelle der von T. T. COCKING zum Ablesen des *Cineol*geh. aus dem E. der Gemische von *Eucalyptusöl* mit *o-Kresol* ausgearbeiteten Tabellen Kurven zum gleichen Zwecke aufgestellt. Er schlägt vor, durch geeignetes Anwärmen mit h. W. ein langsames Abkühlen zu bewirken u. erhält so genauere Werte. Die bei der Best. durch die *Phosphorsäure*methode erhaltenen niedrigeren Werte erklärt Vf. aus dem Lösungsvermögen, der in dem Öle enthaltenen arom. Aldehyde für die *Cineol-Phosphorsäureverb.* Entsprechende Verss. bestätigten dies, indem 10 ccm der aus Eucalyptusöl entfernten Aldehyde bei 0° 5 g *Cineolphosphat* lösten. In *Cineol* dagegen u. in gereinigtem, von Aldehyden befreiten Öl ist das *Cineolphosphat* sehr wenig l. Künstliche, *Cineol* u. *Eucalyptusaldehyde* enthaltende Gemische ergaben bei Anwendung der *Phosphorsäure*methode erheblich geringere Werte als mit der *o-Kresol*methode. (Perfumery essent. Oil Record 20. 159—61. 22/5.) ELLMER.

Seth Bliss Hunt, New York, übert. von: Carleton Ellis, Montclair (New Jersey), *Verwendung von Isopropylalkohol für Parfüms*, der aus Propylen gewonnen wurde u. weniger als 5%_o W. enthält. (Can. P. 260 987 vom 22/5. 1924. ausg. 18/5. 1926.) M. F. MÜLLER.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

Th. Sabalitschka, *Die Konservierung mit Wasserstoffsperoxyd*. Besprechung der verschiedenen Mängel der auch seit Jahren bekannten Konservierung mit H₂O₂. In vielen Fällen ist Zusatz eines weiteren Konservierungsmittels nötig. (Konserven-Ind. 16. 359—60. 20/6.) GROSZFELD.

K. Schnorr, *Chemie in der Müllerei*. Schilderung der Zusammenhänge zwischen Chemie u. Müllereitechnik, im besonderen der Aufgaben u. des Nutzens des chem. Mühlenlaboratoriums, Weizensorten u. deren Mischungen, Backverss., Mehlbehandlungs-verfff., KENT-JONES-Verf., Mehlebleichung. (Mühle 66. 754—55. 20/6.) GROSFELD.

—, *Die Mehlfarbe und der Grad der Mehlebleichung*. Vf. unterscheidet je nach Novadeloxzugabe für 100 kg Mehl 4 Bleichgrade: 1. 5—8 g, mit dem Auge fast nicht zu erkennen. 2. 8—15 g, Verwischung des natürlichen Farbtones, matt-weißliche Schattierung, aber nur dem geübten Auge erkennbar. 3. 15—22 g, Bleichwrkg. sofort erkennbar. 4. Über 22 g, Kalk- u. Kreidefarben. (Mühle 66. 807—08. 27/6.) Gd.

Kurt Ritter, *Ein neuer Fortschritt der Mehleredlung*. Besprechung der Vorteile des KENT-JONES-Verf. der Hitzeveredelung von Mehl. (Mühle 66. 801—04. 27/6. Frankfurt a. M.) GROSFELD.

C. G. Ferrari und C. H. Bailey, *Carotinpigmente in Mehl*. Gezeigt hat sich, daß die reine Carotin-Konz. durch Best. der Durchlässigkeit von Licht der Wellenlänge 435,8 m μ in PAe.-Lsg. bestimmt werden kann. Weiter wurde die Annahme begründet, daß verd. Carotinslgg. u. PAe.-Auszüge aus Mehl sich ähnlich verhalten. Die Ggw. einer kleinen Menge eines anderen Pigmentes wie Xanthophyll bewirkt keinen wesentlichen Fehler. Aus den Verss. wird geschlossen, daß das Mehlpigment Carotin ist. Die Carotinkonz. in PAe. in mg/l aus der Lichtdurchlässigkeit ergibt sich aus einer in der Quelle angegebenen Kurve. (Cereal Chem. 6. 218—40. Mai. Minnesota, Agricul. Experim. Station.) GROSFELD.

Jan Micka und A. Kemeny, *Der kanadische Weizen*. Besprechung u. Durchschnittsanalysen der verschiedenen kanad. Weizensorten der Jahrgänge 1927 u. 1928 miteinander verglichen. (Mühle 66. 785—86. 27/6.) GROSFELD.

Harry von Loesecke, *Bananenpektin*. (Eine vorläufige Mitteilung.) Aus den Bananenschalen wurde ein Präparat mit Asche 5,38, Pektin als Ca-Pektat 78,2, W. 8,36%, Stärke vorhanden, Methoxylzahl 8,16% erhalten. Sein Gelierwert war jedoch noch gering. (Fruit Products Journ. Amer. Vinegar Ind. 8. Nr. 6. 14—16. 30. Febr. Boston, Mass. United Fruit Co.) GROSFELD.

A. M. Emmett, *Eine Untersuchung über die Änderungen in der chemischen Zusammensetzung von bei verschiedenen Temperaturen aufbewahrten Birnen mit besonderer Berücksichtigung der Änderungen im Pektin gehalt*. Die Verss. mit bei 12, 5, 4 u. 1° aufbewahrten Birnen ergaben ausgesprochene Unterschiede im Reifungsgrad, bei 12° in 12 Tagen völlige Reifung, bei 1° in gleicher Zeit kaum Anzeichen dafür. Die Umsetzung von Protopektin in l. Pektin u. der weitere Zerfall desselben folgten bei 4 u. 5° dem Exponentialgesetz, bei 1° waren sie sehr gering. Nach überschrittener Reifung nimmt die Viscosität des Saftes stärker ab, als dem Pektin geh. entspricht, verursacht entweder durch einen Nebenbestandteil oder chem. Umsetzung des Pektins, vielleicht Entmethoxylierung. Die Entw. des l. Pektins ist der Hauptfaktor beim Weichwerden der Frucht. Im Saft befindet sich eine beträchtliche Menge eines nicht identifizierten nichtreduzierenden u. nichtsauren Stoffes, anscheinend Sorbit. Beim Aufbewahren bei 5° wurde die gesamte durch Inversion gebildete Fructose angesammelt nur die Glucose verbraucht, bei 1° aber beide. Die Zers. der Pektinbestandteile erstreckte sich auf den in A. l. u. darin unl. Anteil. Ein Vergleich gesunder Birnen derselben Pflückung mit verderbenden zeigte, daß letztere außer dem Geh. an reduzierendem Zucker u. Säure weniger gehaltreich waren. Birnen u. Äpfel verhalten sich in der chem. Zus., Reifung u. Zers. ziemlich gleich, nur scheinen in Äpfeln noch andere Zellwandbestandteile abgebaut zu werden, als die Stoffe pektinartiger Natur bei Birnen. Die Pektinumsetzungen erfolgen bei gewöhnlicher Temp. (12°) schneller u. bei 1° langsamer in Birnen als in Äpfeln. Vielleicht wirkten bei Äpfeln hierbei mehr die Säure, bei Birnen dagegen die Enzyme. — Neben Pektin wurde in Birnen ein pektinähnlicher Stoff mit NaOH nach Extraktion des Pektins u. Protopektins mit HCl isoliert. (Annals of Botany 43. 269—308. April. London, Imperial College of Science and Technologie. Sep.) GROSFELD.

M. A. Joslyn und W. V. Cruess, *Gefrieraufbewahrung von Früchten und Gemüse für Kleinverkauf in paraffinierten Papierbehältern*. Die Art der Aufbewahrung bei 0—15° F. bewährte sich ausgezeichnet. Abbildungen von Gefrierfrüchten. (Fruit Products Journ. Amer. Vinegar Ind. 8. Nr. 7. 8—12. Nr. 8. 9—12. März. California, Univ.) GROSFELD.

—, *Kunstthong*. Herstellungsvorschriften für Inversion mit Milchsäure bzw. HCl

aus Rohrzucker u. Raffinadezucker für prakt. Gebrauch. (Ztrbl. Zuckerind. 37. 804 bis 805. 6/7.) GROSZFELD.

S. C. Vandecaveye, *Die Anwendung successiver Hefegenerationen zur Haltbarmachung von Fruchtsaftgetränken*. Die bekannte Tatsache, daß in einer Gärfl. nach Abtötung der Hefe eine neue Gärung infolge Mangels der von der Hefe aufgenommenen Nährstoffe (N, P₂O₅) nur schwer einsetzt, führte Vf. dazu die Gärung bei optimaler Temp. wiederholt (3—4-mal) eben einzuleiten u. durch Erhitzen auf 115° F. für 30 Min. zu hemmen, bis schließlich jede Gärung ausblieb u. ein Saft von vorzüglichem Geschmack u. Aroma fast wie bei frischer Pressung erhalten wurde. Der Saft mit wenig A.-Geh. wird dann entweder durch SEITZ-Filter filtriert oder auch mit wenig Na-Benzoeat (0,04%) völlig haltbar gemacht. (Fruit Products Journ. Amer. Vinegar Ind. 8. Nr. 6. 24—25. Febr. Washington, Agricultural Experim. Station.) GROSZFELD.

Kern, *Abnormer Fleischgeruch bei einem Rinde nach Leinöleingabe*. Von dem an Mastitis leidenden Tiere, das mit 1 l Leinöl u. Glaubersalz behandelt war, ging ein starker Leinölgeruch aus. Die Fleischstücke rochen nach dem Schlachten anfangs nach Leinöl, nach Kochen nicht mehr, dann aber muffig. (Ztschr. Fleisch-, Milchhyg. 39. 361—62. 1/7. Grünberg i. Schl.) GROSZFELD.

F. J. Doan, *Einige Faktoren, die die Bildung von Fettklumpen in homogenisierter Milch und homogenisierten Rahmgemischen beeinflussen*. Die an sich stabilen Emulsionen nach der Homogenisierung rahmen nach Verdünnen mit Magermilch oder Vollmilch deutlich auf, wenn Fettklumpchen zugegen sind. Die Klumpenbildg. der kleinen Fettkügelchen wird sehr befördert durch Zunahme des Fettgeh. u. Erhöhung des Druckes bei der Homogenisierung. Änderungen im Säuregrad sind von geringem Einfluß. Erhitztes Plasma hat hemmenden Einfluß auf die Bldg. von Fettklumpchen durch den Homogenisator. Das Verhältnis von Plasmatrockenmasse zu Fettgeh. im Gemisch beeinflußt die Erscheinung der Bldg. von Fettklumpchen. Dieses krit. Verhältnis scheint zwischen 0,80—0,85 bei auf 38° erwärmten Mischungen aus Rohprodd., homogenisiert mit einem Union Steam Pump Company Viscolizer bei 3500 Pfund Druck u. Fettkonz. von 8—18%, zu liegen. Für 4% Fett scheint das krit. Verhältnis 0,40 bis 0,50 zu betragen. Beste Erklärung der Fettklumpchenbildg. auf Grund einer Grenzflächenspannung, aber wahrscheinlich durch weitere Faktoren beeinflußt. (Journ. Dairy Science 12. 211—30. Mai. Pennsylvania, Experim.-Station State College.) Gd.

K. Teichert, *Der Allenburger Milbenkäse*. Beschreibung der Gewinnung des Käses, der durch die Lebenstätigkeit der Käsemilbe, meist Tyroglyphus siro, die den Käse durchbohrt u. zernagt, bzw. durch deren Ausscheidungen (Kot usw.) einen scharf pikanten, etwa roquefortähnlichen Geschmack erhält. Der Käse ist in mäßigen Mengen genossen, unschädlich, in großen Mengen kann er zu Magen- u. Darmstörungen führen. (Milchwirtschaftl. Ztrbl. 58. 193—96. 15/6.) GROSZFELD.

E. O. Whittier und **Emily Grewe**, *Wasserstoffionenbestimmung in Mehl und Backerzeugnissen*. Gefunden wurde, daß [H⁺] eines 20 g/100 ccm-Extraktes von Mehl, Kuchen oder Brot nicht dem der unausgezogenen Stoffe entspricht. Die nach dem Elektrodenverf. von BAILEY u. dem Capillar-Chinhydroneverf. erhaltenen Ergebnisse sind für Vergleichsverss. brauchbar, entsprechen aber nicht der wahren [H⁺]. Bei dem sogenannten BALL-Verf. werden 3—5 g Krume mit soviel Chinhydrone verrieben, bis die Farbe grauschwarz ist, bei nicht zusammenhängenden Krumen unter Zusatz weniger Tropfen W. u. dann in 2,5 cm lange Hülsen gepreßt, in die man die Elektroden drückt. Hiermit erhält man für pH = 5,0—8,0 rasch richtige Ergebnisse. (Cereal Chem. 6. 153—62. Mai. Washington, U. S. Dep. of Agriculture.) GROSZFELD.

H. Kühl, *Der Nachweis von Hartweizengrieß in Teigwaren und Eierteigwaren*. Nach Feinvermahlung u. Entfettung werden 50 g Mehl mit 200 ccm W. 20 Min. im Schüttelapp. geschüttelt, auf 1 l gebracht u. filtriert. 15 ccm des Auszuges + 1 ccm n. NaOH + 2 Tropfen 2%/ig. CuSO₄-Lsg. geben blaviolette Färbung (Biuretreakt.), dann 2 Min. in sd. W. werden die Auszüge von Durumweizen stark kanariengelb, die von kleberreichen Auslandsweizen deutlich, aber schwächer, gelb, die von Inlandsweizen blaßgelb oder blaßviolett. — Weitere Prüfung der Auszüge mit NESSLERS Reagens: Bei Durumweizen grünlichgelbe, olivgrüne Färbung (fehlt bei Auslandsweizen) u. flockige Ausscheidung. — Auch die LIEBERMANNsche Rk. gibt Auskunft in folgender Ausführung: 0,2 g Mehl oder Grieß mit 10 ccm HCl (D. 1,19) bis aus Lsg. schütteln, bei Durumweizen nur schwach violette, bei Triticum vulgare des Inlandes stark rotviolette, des Inlandes mehr braunviolette Lsg. (Ztschr. ges. Getreidewesen 16. 125—28. Juni. Berlin, Inst. f. Müllerei.) GROSZFELD.

L. P. Karacsonyi, *Ein rasches viscosimetrisches Verfahren zur Messung des Altbackenwerdens von Brot*. 10 g der Krume werden zerbrochen u. mit W. angefeuchtet, zuerst mit einem abgeplatteten, glatten Glasstab zerdrückt, dann durch ein „Dufours Nr. 5, XXX, dreifach extra“ Seidensieb von etwa 10 cm Durchmesser in eine glatte Porzellanschale gerührt. Die Suspension wird mit dem Waschwasser auf 100 g gebracht, u. nach Übergießen in einem 250 ccm-Erlenmeyer auf 20° gebracht u. dann die Viscosität gemessen. Das Verf. ist gut reproduzierbar u. in 40 Min. auszuführen. — Die Viscositätsabnahme in 48 Stdn. lag zwischen 32,01—37,08%. (Cereal Chem. 6. 241—43. Mai. Budapest, Techn. Univ.) GROSZFELD.

George Marsh und W. V. Cruess, *Nachweis und Bestimmung von Schwefelkohlenstoff in damit begasten Mandeln*. Durch Einleiten des Destillats aus 100—200 g Mandeln in alkoh. KOH u. Überführung des CS₂ in Cu-Xanthat nach HUFF (C. 1926. I. 2418) in besonderer, näher beschriebener Vorr. wurden aus gerade mit CS₂ begasten Mandeln 30,5, nach 30 Tagen 4,0 mg CS₂/kg nachgewiesen, unbehandelte gaben keine Rk. CS₂ erteilt den Mandeln einen schlechten Geschmack u. ist daher nach Behandlung restlos wieder zu entfernen. (Fruit Products Journ. Amer. Vinegar Ind. 8. Nr. 6. 31—33. Febr.) GROSZFELD.

R. T. A. Mees, *Die Bestimmung von Honig in Honigkuchen*. II. (I. vgl. C. 1929. I. 814.) Eine Beobachtung von KRUISHEER, daß in honigarmen Kuchen Fructosebildung eintritt, wenn das Triebmittel alkal. Rk. des Teiges verursacht, wurde bestätigt. Bei Honigkuchen, die 55% oder mehr Honig enthalten, tritt Fructosebildung nicht mehr auf u. der Prozentgeh. an Fructose bleibt als halbquantitatives Maß für den Honiggehalt brauchbar. Die Forderung von mindestens 20% Fructose wird vom Vf. auf 25% erhöht. Anwendung der Zuckertitration nach LUFF in der Ausführung von SCHOEBL (C. 1929. I. 2113). (Chem. Weekbl. 26. 334—36. 22/6. Zwolle, Keuringdienst van Waren.) GROSZFELD.

C. I. Kruisheer, *Untersuchungen von Honig und Honigkuchen*. Anwendung des vom Vf. ausgearbeiteten Verf. (vgl. vorst. Ref. u. C. 1929. II. 228) auf Proben von Honig, Kunsthonig u. Honigkuchen. Analysentafeln. Bei Honigkuchen störte die mehr oder weniger große Bldg. von Dextrin aus dem Mehl, die Bldg. von Fructose aus Glucose durch Na₂CO₃, das meist als Triebmittel verwendet wird. Zum Nachweise von künstlichem Invertzucker scheint FIEHES Rk. u. Nachweis u. Best. des Methoxyfurfuraldehyds mit Phloroglucin wertvoll, wenn p_H = 5; bei p_H = 4,5 scheint sich beim Erhitzen der Aldehyd zu bilden, der auch ein Bestandteil des Glucosezuckers ist. (Chem. Weekbl. 26. 342—51. 29/6. Alkmaar, Keuringdienst van Waren.) GROSZFELD.

Brekenfeld, *Fleischwarenbeurteilung durch das Mikroskop*. Vorteilhafte Verf.: I. Schnelligfrierschnitt: a) Herausschneiden mehrerer Würfel von je 1—3 qcm Seitenfläche; b) 3 Min. Kochen in 10%ig. Formalinlg.; c) Schneiden mit dem Kohlensäuregefriermikrotom; d) nach Entwässern Färben mit Methylenblau u. nach VAN GIESON. — II. Gefrierschnitt bei Material, das nicht gekocht werden darf: a) wie Ia; b) 6—24 Stdn. in 10%ig. Formalinlg. härten; c) 1 Stde. wässern; d) wie Ic; e) wie Id. — III. Paraffinschnitt-(Dauerpräparat): a) wie Ia; b) wie II b; c) je 24 Stdn. entwässern in 60-, 96-, u. 100%ig. A.; d) Einlegen für 1—2 Stdn. in Xylol, bis Stücke durchscheinend sind; e) 1 Stde. in gesätt. Paraffin-Xylolmischung; f) 1½ Stdn. in Paraffin, F. 54°; g) 1—2 Stdn. in Paraffin vom F. 54° u. F. 59° gemischt; h) endgültige Paraffineinbettung zum Schneiden usw. — Aus einwandfreiem Fleisch hergestellte Würste zeigten bei 1000-facher Vergrößerung keine oder nur vereinzelt Bakterien, die sich bei der Räuchertemp. (30—40°) zu Bakterienestern auswachsen können. Bei aus nicht einwandfreiem Fleisch bereiteten Würsten findet man besonders im Bindegewebe massenhaft Bakterien u. Nester, bei unsauber aus einwandfreiem Fleisch bereiteter Wurst meist nur in einzelnen Schnitten. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 57. 338—45. April. Königsberg, Bakteriolog. Unters.-Stelle des Wehrkreises I.) GROSZFELD.

John Sehelien, *Die Bullsche Schnellmethode zur Bestimmung des Fettgehaltes in Fischen, Fleisch und anderen tierischen oder pflanzlichen Produkten durch Ausschütteln*. 7,5 g der zerkleinerten M. werden mit 7,5 g Na₂SO₄ oder 15 g CaSO₄ 8 Min. innig verrieben u. dann in einem Pulverglase mit Glasstopfen mit 40 ccm Bzl. geschüttelt. Von der Lsg. werden 16 ccm (= 40% der Gesamtmenge) verdampft u. in besonderer Schnellwaage (Abb. im Original) gewogen. Der App. ist von NERLIENS Kemiisk-tek-niske Aktieselskap in Oslo zu beziehen. (Chem.-Ztg. 53. 489—90. 22/6. Oslo.) GROSZFELD.

F. E. Nottbohm, *Einrichtung und Verwendung eines Milchuntersuchungskraftwagens*. Abb. u. ausführliche Beschreibung des Wagens. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 57. 349—54. April. Hamburg.) GROSZFELD.

Georges Génin, *Eine Anwendung der Kolloidchemie: Die Ultrafiltration*. Beschreibung des Wesens der Ultrafiltration, der Herst. von Membranfiltern, verschiedener techn. Ultrafilter mit Abb. u. deren Verwendung, die in der Milchwirtschaft noch erst im Anfange steht. (Lait 9. 240—52. März. Paris, Ecole de Physique et de Chimie Ind.) GROSZFELD.

Marc Fouassier, *Bemerkung zur Fettbestimmung in Casein*. Vorschlag, das Verf. GOTTLIEB-RATZLAFF wie folgt abzuändern: 2,5 g Casein werden in geeignetem Gerät mit 5 cem HCl (D. 1,125) in sd. W. aufgeschlossen, k. 5 cem A., 10 cem Ä. u. 10 cem PAe. zugefügt, geschüttelt, in der Gerberzentrifuge geschleudert, Vol. der Fettslg. abgelesen u. in 10 cem der Verdampfungsrest ermittelt. Umrechnung in üblicher Weise. (Lait 9. 269—71. März.) GROSZFELD.

André Chollet, *Analyse der gewerblichen Caseine*. Beschrieben werden: Probe-nahme, Best. des W. durch Trocknung bei 100—102°, des Fettes nach SCHMIDT-BONDZINSKY u. der Asche. (Lait 9. 267—69. März.) GROSZFELD.

A. Tapernoux, *Der Säuregehalt des gewerblichen Caseins*. Zur Best. wägt man 1 g Caseinpulver in eine Pt- oder Ni-Schale, fügt 10 cem W. hinzu, erwärmt vorsichtig, läßt das Casein absetzen, dekantiert u. wiederholt diese Behandlung 2-mal. Dann titriert man den Auszug mit DORNIC-Lauge. Labcaseine werden bereits durch 0,1 cem der Lauge neutralisiert, während die Säure der Milcheaseine 6—12° DORNIC betragt. (Lait 9. 265—67. März. Lyon, Ecole Veterinaire.) GROSZFELD.

George P. Sanders, *Ein Vergleich der Verfahren zur Bestimmung des Wassergehaltes von Käse durch Destillation mit einem flüchtigen Lösungsmittel und durch Trocknung im Vakuum*. Toluol treibt das W. rasch ohne lästige Verkohlung oder Zers. über. Als Verbesserungen werden Überziehen der Korken mit Kollodium, Korrektur für die D. des W., Heizen in einem Paraffin- oder Glycerinbade bei 140—150° vorgeschlagen. Die Ergebnisse sind etwas (0,46—1,22% des Ergebnisses) höher als bei Vakuumtrocknung bei 98—100°, wobei in etwa 3—4 Stdn. Konstanz erreicht wird, bei Dest. mit Toluol in 1—2 Stdn. (Kurvenzeichnung im Original). Doppelvers. stimmten nach dem Vakuumverf. etwas besser. (Journ. Dairy Science 11. 325—30. 1928. Sep.) GD.

Virgil R. Rupp, New York, *Futtermittel*. Innige Gemische annähernd äquivalenter Mengen von Rohphosphat u. NaHSO₄ werden erhitzt, bis das im Rohphosphat enthaltene Ca₃(PO₄)₂ in Ca(H₂PO₄)₂ übergegangen u. die Hauptmenge des vorhandenen F ausgetrieben ist. (A. P. 1 712 404 vom 27/1. 1928, ausg. 7/5. 1929.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Futtermittelkonservierung*. Leicht verderbliche Stoffe, wie Eier, Früchte u. dgl., werden mit einer w. Lsg. eines Kondensationsprod. von Harnstoff mit HCOH behandelt u. dann getrocknet, wodurch auf ihnen ein dünner Überzug hervorgebracht wird. Man verwendet zweckmäßig das Kondensationsprod. vom Dimethylolharnstoff. — Der Lsg. können geringe Mengen von organ. wasserlöslichen Mitteln, wie A., Glykol, Glycerin u. andere aliph. Alkohole, sowie Benzoesäure, Salicylsäure zugesetzt werden. Auch geringe Mengen HCHO sind zweckmäßig. (E. P. 302 447 vom 17/10. 1927, ausg. 10/1. 1929.) SCHÜTZ.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

H. W. R., *Eine neue Schleudertrommel-Zentrifuge für die Ölindustrie*. Beschreibung des Prinzips, der Bauart u. Anwendbarkeit der Superzentrifuge nach SHARPLES. Zahlenangaben über Leistung, Platz- u. Kraftbedarf. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 26. 337—38. 10/7.) H. HELLER.

Paul Ignatius Smith, *Die Verwendung von Ölen und Fetten in der Nahrungsmittelindustrie*. Es werden die Raffination der Öle u. Fette, so im besonderen die Neutralisation der freien Säuren, die Entfärbung u. die Hydrierung besprochen. (Food Manufacture 4. 131—32. 130. Mai.) GROSZFELD.

M. Dittmer, *Allgemeine Gesichtspunkte der Bleichung dunkler Öle*. Es ist zwischen Reinigung u. Bleichung zu unterscheiden. Erstere entlernt nur die in PAe. unl. Stoffe, letztere die dann noch im Fett verbleibenden kennzeichnenden Farbstoffe. Auf eventuell vorhandene Oxydationsprodd. des zu bleichenden Fettmaterials ist also Rücksicht zu nehmen, ebenso aber auch auf den Verwendungszweck des gebleichten Gutes. Mit

oxydativen Bleichmitteln gebleichte Fette enthalten oft Prodd., die bei der Verseifung stark färben, die zwar ausgesalzt, aus Schmierseife aber nicht entfernt werden können. Sind die in PAc. I. Fettsäuren eines Öles heller als dieses, so muß es vor der eigentlichen Bleichung auf den Farbton dieser Fettsäuren vorgereinigt bzgl. raffiniert werden. Die Natur der Schmutzstoffe verlangt, daß sie bei der Kernseifenfabrikation in ihrer Struktur nicht verändert werden. Andernfalls sind sie nur schwierig oder gar nicht durch Reinigung u. Bleichung zu entfernen. Begünstigt wird die Strukturveränderung des „Schmutzes“ in erster Linie durch Cl-Ionen. (Seifensieder-Ztg. 56. 210—11. 224—25. 13/6.)

H. HELLER.

H. Pomeranz, *Zur Frage der Gewinnung und Verwertung der in den Bleicherden verbleibenden Fettstoffe*. Extrahiert man ölhaltige Bleicherde mit Benzin, so sind die ersten Auszüge schön hell, die letzten stark verfärbt. Man kann durch „fraktionierte Extraktion“ demnach hochwertiges Öl wiedergewinnen. Nicht zu empfehlen zur Entölung ist das STIEPELSche D. R. P. 379124 (C. 1923. IV. 740), bei dem das Öl verseift u. aus der Seife die Fettsäure abgeschieden wird. Der Laugeverbrauch ist weit höher als die Theorie verlangt, das Verf. sehr teuer. (Seifensieder-Ztg. 56. 212 bis 213. 13/6.)

H. HELLER.

N. Beljajew, *Zusammensetzung des Filterpressenrückstandes*. Analysen der Filterpressenrückstände von Hanf-, Sonnenblumen- u. Leinöl. Das aus den Filterpressenrückständen extrahierte Öl ist im Vergleich mit dem auf gewöhnlichen Wege gewonnenem Öl reicher an unverseifbaren Stoffen, hat kleinere Jodzahlen u. größeres spezif. Gewicht. Die entfetteten Filterpressenrückstände sind reich an N-haltigen Stoffen, doch der Eiweißgeh. ist verhältnismäßig gering. Auch der Geh. an Cellulose ist unbedeutend. (Oel-Fett-Ind. [russ.: Masloboino Shirowoje Djelo] 1928. Nr. 11. 10—12. Ssaratow.)

GOINKIS.

Emile André, *Die rationelle Verwertung der Abfälle von der Ölbereitung, Fabrikation von Aleuronmehlen als Nahrungsmittel*. Empfohlen wird die bei der Pressung u. Extraktion von Ölen abfallenden Rückstände auf Aleuronmehle zu verarbeiten, Verff., die ein einzelnen besprochen werden. Der hohe Nährwert solcher Mehle beruht auf ihrem Geh. an P₂O₅ u. N, der z. B. bei Aleuronmehl aus Leinsamen zu 2,90 bzw. 8,01, aus Sesam zu 4,84 bzw. 7,56, aus Sonnenblumen zu 3,20 bzw. 8,85 ermittelt wurde. (Bull. Soc. Encour. Ind. Nationale 128. 347—59. April. Paris, École pratique des Hautes Études.)

GROSZFIELD.

Bodinus, *Über Kakaool (Oleum Cacao)*. Vf. verlangt, daß durch Extraktion aus Kakaogrug (Gemenge aus Kern u. Schalentteilen) gewonnene Kakaobutter als „raffinierte Kakaogrugextraktionsbutter“ deklariert wird. Für das braungelbe Fett aus ungerösteten Kakaoschalen fand er Säuregrad 95,0 (67,3); Refraktion (40°): 67,6 (60,3) u. JZ. 61,6 (51,5). Die Zahlen in Klammern gelten für das etwas hellere, aber auch braungelbe Fett aus gerösteten Kakaoschalen. Ersteres ist schmalzartig, von unangenehm saurem Geruch; letzteres etwas fester. Der Geruch erinnert entfernt an Rüböl. (Pharmaz. Ztg. 74. 647—48. 15/5. Bielefeld.)

HARMS.

K. Täufel und M. Rusch, *Über die Verseifungszahl der Fette mit besonderer Berücksichtigung des Gerstenfettes*. Bei Gerstenfett wurde durch sehr lange Verseifungsdauer ein kontinuierliches Ansteigen der VZ. von 188,3 (1/2 Stde.) auf 211,4 (15 Stdn.) beobachtet. Bei der Trennung der festen u. fl. Fettsäuren nach dem Pb-A.-Verf. Bldg. eines braunen, schmierigen harzähnlichen, in A. unl. Öles, das k. zu einer festen amorphen M. erstarrte. Dies spricht für den Einfluß des Unverseifbaren auf das Ansteigen der VZ. Daneben findet aber durch KOH ein Zerbrechen der langen C-Ketten unter Bldg. niedrig molekularer Fettsäure statt, Beweis durch Steigen der RMZ. von 0,79 auf 2,60, der PZ. von 0,35 auf 0,53. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 57. 345—48. April. München, Deutsche Forschungsanst. f. Lebensmittel.)

GROSZFIELD.

C. Edward Sage, *Olivenöl*. Besprechung der verschiedenen Sorten u. deren Gewinnung. Viel verbreitet im Handel sind die durch Extraktion mit flüchtigen Lösungsmm. aus den ausgepreßten Oliven gewonnenen sog. neutralen extrahierten Öle, die jedoch minderwertig sind u. den an ein pharmazeut. Öl zu stellenden Ansprüchen nicht genügen. (Chemist and Druggist 110. 609. 18/5.)

ELLMER.

Joh. Scheiber, *Beitrag zur katalytischen Sauerstoffbeeinflussung des Holzöls*. Die Annahme, daß Sauerstoff bzw. labile Autoxydationsprodd. gegenüber den Glyceriden des Holzöls als Polymerisationskatalysatoren fungieren, wurde durch die Unters. des Vfs. bestätigt. Mit zahlreichen Mikroaufnahmen. (Farbe u. Lack 1929. 284—86. 12/6. Leipzig.)

KÖNIG.

Walter Obst, *Neuere Gewinnungsmethoden von hochwertigem vitaminreichen Lebertran*. Die ohne Verwendung schleimiger Emulgatoren hergestellte Lebertranemulsion PASTOSIN ist durch ihren Gehalt an Ca-Salzen gegen Schädigung der Vitamine infolge Oxydation geschützt. Das Verf. von OWE (N. P. 43956; C. 1929. I. 168) wird empfohlen, da hiernach Tran aus den Lebern ohne jede Erwärmung gewonnen werden kann. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 26. 283—84. 12/6.) H. HELLER.

Yoshitora Iwamoto, *Einwirkung stiller Entladung auf Öle, Fette und Fettsäuren*. I. *Desodorierung von Lebertran*. Stille Entladungen in H- u. in N-Atmosphäre unter n. Druck wurden auf ihre Eignung zur Desodorierung untersucht. Das Öl hatte $D_{4}^{15} = 0,9256$, $n_D^{20} = 1,4795$ u. Jodzahl 165,7. Nach Einw. von 10—20 000 V wurde innerhalb $1\frac{1}{2}$ bis 3 Stdn. völlige Desodorierung erzielt. Dabei veränderten sich die Kennzahlen etwa wie folgt: $D_{4}^{15} = 0,9292$, $n_D^{20} = 1,4816$, Jodzahl 144,7. Der Geh. an Vitamin A war hiernach unverändert geblieben. Diese Art der Desodorierung kann also empfohlen werden. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 32. 93 B—94 B. April. Osaka, Munic. Inst. of Techn. Research.) H. HELLER.

J. Rosello, *Über die Fraktionierung des Pferdefettes*. Unter den leichter als pflanzliche Fette resorbierbaren tier. Fetten scheint der fl. Anteil des Pferdefettes besonders vorteilhaft für therapeut. Zwecke zu sein. Durch sehr langsame fraktionierte Krystallisation ließen sich aus frischen Pferdefetten Fraktionen mit verschiedenen Erstarrungspunkten erhalten; die Kennzahlen des Gesamtfettes u. der Fraktionen werden ausführlich angegeben. (Chim. et Ind. 21. Nr. 2^{bis}. 520. Febr. Marseille, Fetlab. im Technol. Inst., Mathemat.-naturwiss. Abt.) RIETZ.

J. Angerhausen und G. Schulze, *Über Eigelb-Margarine*. Die FENDLERsche Probe auf Eigelb versagte infolge Koagulation des Eiweißes, wenn das Eigelb vorher auf über 60° erhitzt war. Auch die Lecithinpräparate *Heliozithin* u. *Sojaphosphatid* reagierten negativ. Mit diesen Präparaten hergestellte Margarine ist nicht als n. Eigelbmargarine anzusehen. Nachweis derselben durch Best. von N oder Lecithin-P₂O₅. (Pharmaz. Zentralhalle 70. 389—92. 20/6. Hamburg, Hygien. Staatsinst.) GROSZFELD.

V. Vesely, *Die Raffinationsrückstände des Carnaubawaxes*. Vf. skizziert den Bleichprozeß für Carnaubawachs u. daraufhin ein Verf., auf Grund von F., SZ., EZ. u. VZ. Raffinationsrückstände von Roh- u. gebleichtem Wachs zu unterscheiden. Im Rohwachs überwiegen die Ester, in den Rückständen die Säuren u. Paraffin, so daß bei letzteren F., EZ. u. VZ. erheblich tiefer liegen, SZ. höher. Einige Zahlenbeispiele. (Chim. et Ind. 21. Nr. 2^{bis}. 534. Febr.) RIETZ.

L. Margailan, *Über die Bezeichnung der Handelsseifen*. Diskussion des französ. Gesetzentwurfes vom 27/10. 1927 über die Deklaration des Seifen-, Fettsäuren- u. Harzgeh. der Handelsseifen. Es bestehen folgende Möglichkeiten: 1. Beibehaltung der „myst.“, aber eingebürgerten u. schwer auszumerkenden Geh.-Angabe „72%“ (= Fett- + Harzsäuren, als Hydrate berechnet, + Na₂O), 2. Einführung der den Tatsachen entsprechenden Geh.-Angabe „70%“ (= Fett- + Harzsäuren, als Anhydride berechnet, + Na₂O, d. i. also „Reinseife“), 3. Angabe des Fett- u. Harzsäuregeh., als Hydrat berechnet, wie der Gesetzentwurf es empfiehlt. Diesen 3 Fällen würden z. B. folgende Geh.-Angaben für eine harzfreie „extrareine Marseiller Seife“ entsprechen: 72 bzw. 70 bzw. 64%. Vf. gibt Beispiele, wie Seifen verschiedener Zus. nach obigem Schema deklariert werden müßten. (Chim. et Ind. 21. Nr. 2^{bis}. 531—33. Febr. Marseille, Fetlab. im Technol. Inst., Mathemat.-naturwiss. Abt.) RIETZ.

Walter Obst, *Zur Vorgeschichte der Lösungsmittelseifen*. Schon seit dem Jahre 1888 werden benzin- u. mineralöhlhaltige Seifen hergestellt. Die ersten darauf bezüglichen Patente sind E. P. 8366 u. 8604 [1888]. Diese Seifen kommen aber nur für stark verschmutzte Wäsche in Betracht u. werden deshalb stets nur einen beschränkten Verbrauch haben. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 26. 297—98. 19/6.) H. HELLER.

E. O. Rasser, *Zwei wirksame neutrale Industrieseifen*. Die nach D. R. P. 365 160 hergestellte „Savonade“, sowie die Tallölseifen u. -pasten werden empfohlen. (Ölmarkt 11. 214—15. 2/7.) H. HELLER.

—, *Restlose „kalte Verseifung“*. Um den Nachteil der unvollkommenen Verseifung beim Herstellen der Cocosseifen auf k. Wege zu vermeiden, empfiehlt die Dragoco A.-G., Holzminden, einen Teil der zu verwendenden NaOH durch KOH zu ersetzen. Als brauchbarer Ansatz wird empfohlen: 30,5 kg Kochin Cocosöl (VZ. 260), 13 kg NaOH (38° Bé.), 5,6 kg KOH (38° Bé.), 0,9 kg Glycerin. Besondere Aufmerksamkeit ist der Zus. der Parfümöle bei kaltgerührten Seifen zuzuwenden, die einer chem. Einw. durch Alkali nicht unterliegen dürfen. Für die Verwertung von Seifenabfällen

wird folgende Vorschrift gegeben: 63 kg Abfälle, 13 kg Talg, 6,5 kg NaOH (37° Bè.), 9,5 kg Pottaschelsg. (25° Bè.). (Dtsch. Parfümerieztg. 15. 229—231. 25/5.) ELLMER.
 —, *Siccato-Zerstäubungsanlage zur Herstellung von Seifenpulver*. Abbildung u. Beschreibung einer Anlage, bei der die Zerstäubung mittels hydraul. Druckes erfolgt u. deren Stundenleistung 3000 kg Seifenpulver beträgt. (Seifensieder-Ztg. 56. 223 bis 224. 20/6.) H. HELLER.

Karl Löffl, *Zusammensetzung von Waschmitteln*. Gesprühtes Seifenpulver beherrscht heute den Markt. (Seifensieder-Ztg. 56. 167—68. 16/5. Berlin.) H. HELLER.

Haus Heller, *Über automatische Ölwaagen*. Abb. u. Beschreibung einer automat. Waage, die nicht Volumina, sondern Gewichte feststellt, u. deren Wrkg. darauf beruht, daß bei Erreichung eines bestimmten Gewichts ein Wiegekasten kippt u. durch ein Auslaufrohr mittels Heberwrkg. entleert wird. Die Praxis zeigt, daß Schäumen des Öles u. niedrige Tempp. die Wägungen ungenau oder unmöglich machen, da dann den Bedingungen für Heberwrkg. im Ablaufrohr nicht entsprochen ist. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 26. 253—54. 22/5.) H. HELLER.

C. Vaurabourg, *Die optischen Schnellmethoden zur Prüfung der Öle*. Die partielle u. totale Dispersion zwischen den Brechungsquotienten im roten, gelben, grünen u. blauen Spektralgebiet stellt charakterist. Werte für die Identifizierung von Ölen dar. Die Dispersionswerte bleiben innerhalb $\pm 5^\circ$ Temp. konstant. Charakterist. ist auch der Quotient aus einer partiellen Dispersion u. der Gesamtdispersion. In binären Ölgemischen mit den Vol.-Anteilen v_1 u. v_2 gilt, wenn ΔN , Δn_1 u. Δn_2 die totalen Dispersionen der Mischung bzw. der Bestandteile sind, die Formel:

$$(v_1 + v_2) \cdot \Delta N = v_1 \cdot \Delta n_1 + v_2 \cdot \Delta n_2.$$

Ferner gilt analog für die Brechungsquotienten:

$$(v_1 + v_2) \cdot (N - 1) = v_1 \cdot (n_1 - 1) + v_2 \cdot (n_2 - 1).$$

Wenn die Daten für die Mischungsbestandteile unbekannt sind, besteht die Gleichung:

$100 \cdot \Delta N = x \cdot \Delta n_1 + (100 - x) \cdot \Delta n_2$, d. h. $x = 100 \cdot (\Delta N - \Delta n_2) : (\Delta n_1 - \Delta n_2)$. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] 11. 129—32. 15/5. Inst. f. industrielle Physik u. Chemie.) RIEFZ.

N. Prjanischnikow und **S. Telnow**, *Über die Bestimmung des Wassers und des Rohfettgehaltes in fettreichen Stoffen*. (Vorl. Mitt.) Vf. beschreiben an Hand von Abbildungen einen App., mit dem man gleichzeitig eine Fett- u. Wasserbest. vornehmen kann. Die Substanz (Nahrungs- oder Futtermittel) wird mit *Benzin* u. einem geringen Zusatz von *Isobutyl-* oder *n-Amylalkohol* dest., das übergehende W. in einer Meßröhre aufgefangen u. die Rohfettmenge durch den Gewichtsunterschied zwischen ursprünglicher Probe u. entfettetem Rückstand + W. ermittelt. Die auf diese Weise erhaltenen Resultate unterscheiden sich nicht von den mit Ätherextraktion gewonnenen. (Ztschr. analyt. Chem. 76. 161—66. Moskau, Landw. TIMIRJASEW-Akademie.) WINK.

W. L. Davies, *Die Säurezahlen von Fetten und Ölen. Ein neues Verfahren zur Bestimmung der Bariumzahlen von Fetten und Ölen*. Die Ergebnisse von 6 Modifikationen der SZ.-Best. (darunter die engl. Standardmethode) werden verglichen. Infolge stärkerer Hydrolyse fallen die SZZ. bei Titration mit Alkalihydroxyd niedriger aus als mit Erdalkalihydroxyd [insbesondere $\text{Sr}(\text{OH})_2$]. Bei *Butter* z. B. hydrolysieren auch die Sr-Seifen bei der Titration in höherem Maße als bei Fetten, deren freie Säuren höhermolekular sind. Vf. empfiehlt, die freien Säuren in alkoh. Lsg. mit Erdalkalihydroxyd oder noch besser in äth. Lsg. nach Zusatz eines Überschusses Erdalkalisalz (z. B. CaCl_2) mit Alkalihydroxyd zu titrieren. Letztere Methode eignet sich auch für stark gefärbte Fette. — Als „Gesamtbariumzahl“ bezeichnet Vf. das BaO -Äquivalent der VZ. eines Fettes, als „Bariumzahl (unl.)“ den Teil der Gesamtzahl, der den unl. Ba-Seifen aus 1 g Fett äquivalent ist. Die Differenz beider Kennzahlen ist die „Bariumzahl (l.)“. Zur Best. werden 5 g Fett nach dem Vorgang der VZ.-Best. mit alkoh. KOH verseift u. mit neutralisiertem 90—96%ig. A. zu einem bestimmten Vol. aufgefüllt. In einem aliquoten Teil der Lsg. wird die VZ. titriert u. auf Gesamtbariumzahl umgerechnet (VZ. mal 1,367). Ein anderer aliquoter Teil ($\frac{1}{10}$) wird von A. befreit, mit 800 ccm dest., gegen Phenolphthalein neutralem W. u. zur Neutralisation des freien oder hydrolyt. abgespaltenen Alkalis mit überschüssiger Standardsäure versetzt. Nach Zugabe von 1 ccm 0,1-n. BaCl_2 -Lsg. wird der Überschuß an Säure mit 0,1-n. NaOH zurücktitriert u. dies so oft wiederholt, bis die Lsg. nicht mehr sauer wird. Aus dem Diagramm dieser Titration läßt sich die „Bariumzahl (unl.)“ direkt ablesen. Die verschiedenen Fette liefern charakterist. Diagramme u. Werte für die definierten Bariumzahlen.

Wenn mit *B* die „Bariumzahl (unl.)“ u. mit *C* die „Bariumzahl (l.)“ bezeichnet wird, so charakterisiert der Ausdruck $B - (200 + C)$ die Fette durch verschieden hohe positive u. negative Werte. Die Werte + 129 für ein Cocosfett u. — 30 für ein Butterfett zeigen, daß ein Verschnitt von Butter mit Cocosfett leicht erkannt werden kann. Da Margarinefett beispielsweise den Wert + 41 besitzt, eignet sich die Methode nicht zum Nachweis von Butter in Margarine. (Journ. Soc. chem. Ind. 47. T. 24—26. 1928. Reading, Nationales Milchforschungsinstit., Univ.)

Vizern und Guillot, *Bemerkung über die Verseifungszahl der Fette*. Man erhält im allgemeinen richtige u. reproduzierbare VZZ., wenn man etwa 3 g Substanz $\frac{1}{2}$ Stde. lang mit 50 ccm 0,5-n. alkoh. KOH kocht (Rückflußkühler) u. den Alkaliüberschuß mit 0,5-n. HCl zurücktitriert. Der Titer der HCl muß direkt mit einem Urstitter (reinentwässerter Soda) verglichen werden. Die VZ. muß stets der Mittelwert von Doppelbest. sein, da bei gewöhnlicher Bestimmungsweise Fehler bis zu 3 Einheiten, bei Addition mehrerer Versuchsfehler Abweichungen bis zu 6 Einheiten auftreten können. Die Vermutung M. ANDRÉS, daß die Fehler durch störende chem. Rkk. verursacht werden, ist demnach nicht stichhaltig. (Chim. et Ind. 21. Nr. 2^{bis}. 525—26. Febr.) RIETZ.

Anneliese Niethammer, *Untersuchungen über den Nachweis der Verderbenheit von Fetten aus intakten Samen und Früchten*. Die Samenproben werden grob zerkleinert u. zwecks Entfernung der Seife in mit W. ausgekochten Leinensäcken im Soxlethapp. zuerst mit Aceton, dann mit Chlf. ausgezogen. Es wurden sowohl nach KREIS, als auch nach v. FELLEBERG bei Fett aus alten Proben von Zea Mays, Linum usitatissimum, Cannabis sativa u. Helianthus annuus deutliche Farbenrkk. erhalten, bei frischer, nicht aber auch bei 10 Jahre alter Probe von Mohnöl. 15 Jahre altes Leinöl, Sonnenblumenöl, Olivenöl u. Sesamöl gaben prächtige Farbenrkk. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 57. 358—60. April. Prag, Deutsche Techn. Hochsch.) GROSZFIELD.

W. Springer, *Trübungs- und Erstarrungs-Zeitzahlen fester Fette, unter besonderer Berücksichtigung der Kakaobutter*. Ein Reagensglas von 19 mm Durchmesser steckt in einem zweiten von 23 mm Durchmesser u. dieses wiederum in einem bauchigen Glasgefäß mit W.-zu- u. -abfluß nebst Thermometer; Wassertemp. 20°. Im weiteren Reagensglas befindet sich wasserhelles Vaselinöl als Ölbad. In das enge Glas werden 10 ccm des trockenen, mit MgO entsäuerten u. filtrierten Fettes unter Rühren mit einem empfindlichen Thermometer auf 50° erwärmt u. sogleich in das weite Glas eingehängt. Ruhig weiterführen bis ein an äußerer Längsseite des weiteren Glases befindlicher 1 mm breiter blauer Strich durch das trübe Fett nicht mehr erkennbar ist. Die hierzu nötige Zeit in Sekunden ist die *Trübungs-Zeit-Zahl* (T. Z. Z.). Man hört nun mit Rühren auf u. beobachtet das Thermometer wie bei der Best. des E. Die bis zum Temp.-Maximum nötige Zeit in Min. ist die *Erstarrungs-Zeit-Zahl* (E. Z. Z.). Die mitgeteilten Werte schwanken von T. Z. Z. 75 (*Rindstalg*) bis 1140 (extrahierte *Kakaoschalenbutter*) u. von E. Z. Z. 1,25 (*Rindstalg*) bis 265 (aus Kakaobfällen extrahiertes Fett) u. können, namentlich zur Unters. der *Kakaobutter*, als analyt. Hilfsmittel verwendet werden. Wird das erstarrte Fett sofort wieder aufgeschmolzen u. einer zweiten Best. unterworfen, so sind die nunmehr erhaltenen Werte durchweg niedriger als bei den Erstbest. (Chem. Umschau, Fette, Öle, Wachse, Harze 36. 165—67. 5/6. Aussig a. d. Elbe.) H. HELLER.

Henri Marcelet, *Prüfung der Seetieröle mit dem Woodschen Licht*. Die Beurteilung der Fluorescenzerscheinungen im „WOODSchen Licht“ wird durch subjektive Einflüsse gestört, die Reproduzierbarkeit erschwert. Die allein zuverlässige photograph. oder spektralphotogr. Wiedergabe der Fluorescenzbilder findet Vf. zu kostspielig. Unter gewissen Prüfungsbedingungen, die beschrieben werden, gelingt es aber, auch durch einfache Beobachtung charakterist. Feststellungen zu machen. Beispielsweise werden die Fluorescenzerscheinungen bei 24 Handelssorten Dorschlebertran u. einer großen Zahl Trane u. Fischöle mitgeteilt. Bei der systemat. Ausgestaltung des Verf. muß vor allem die Ausschaltung der subjektiven Einflüsse berücksichtigt werden. (Chim. et Ind. 21. Nr. 2^{bis}. 527—30. Febr.) RIETZ.

J. Davidsohn, *Die Bestimmung des Kaliums in den Seifen*. Beschreibung nebst Rechenbeispiel der Perchloratmethode, sowie der Methode von W. OTT (C. 1927. II. 1773). (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 26. 298—99. 19/6.) H. HELLER.

N. Schapiro, *Eine Methode zum qualitativen Nachweis von Kolophonium in Seifen*. Eine alkoh. Lsg. der auf *Kolophonium* zu untersuchenden Seife wird mit etwas verd. HCl angesäuert u. mit einigen Tropfen einer verd. wss. Lsg. von *K-Ferricyanid* versetzt. Man erhitzt im Reagensglas zum Sieden u. kocht wenige Augenblicke, kühlt dann

ab u. fügt 1 Tropfen verd. Eisenchloridlsg. hinzu: bei Anwesenheit von Kolophonium entsteht eine Blaufärbung. (Ztschr. analyt. Chem. 77. 41.) WINKELMANN.

Maurice Rangier, *Über die Polyglycerine*. Die bei Glycerinanalysen (Acetin- oder Bichromatmethode) auftretenden Differenzen können nicht gänzlich durch Arbeitsfehler erklärt werden, vielmehr dürfte neben Trimethylenglykol auch die Ggw. von Polyglycerinen schuld sein. Aus Einwaage, Menge Acetylierungsprod. u. Reduktionswert läßt sich der Geh. an W., Glycerin u. Diglycerin berechnen. Angesichts seiner geringen Menge dürfte letzteres in Handelsglycerinen prakt. das einzige Polyglycerin sein. Durch Kondensation in Ggw. von Katalysatoren (z. B. 2⁰/₁₀ geschmolzenem Natriumacetat) lassen sich in Glycerin mit steigender Temp. (150—265°) wachsende Mengen Polyglycerine erzeugen. Identifizierung durch die Polyacetine (bis zum Heptacetin isoliert). Die relativ leichte Herst. u. guten Ausbeuten eröffnen Aussichten auf techn. Verwertung des Prozesses. (Chim. et Ind. 21. Nr. 2^{ha}. 535. Febr. Marseille, Fettlab. im Technol. Inst., Mathemat.-naturwiss. Abt.) RIETZ.

José Chigo Torres, Spanien, *Vorrichtung für die ununterbrochene Extraktion des Olivenöls*. Die Vorr., die ermöglicht, die Frucht gleichzeitig zu zerreiben, einzuweichen u. zu schlagen, setzt sich aus 2 oder mehr Behältern zusammen, die im Innern alle hintereinander in Verb. stehen u. miteinander eingreifenden Zahnkämme ausgerüstet sind. Das Behandlungsgut gelangt in den ersten Behälter, erhält dort das notwendige Fließvermögen, erfüllt dann von selbst die verschiedenen Räume, läuft durch das Verbindungsstück der beiden Behälter hindurch bis zu Austritt des letzten Behälters. Wenn die M. dort angelangt ist, ist sie derart vorbereitet, daß man das gesamte Öl durch eine einzige Pressung entfernen kann. (F. P. 650 635 vom 11/1. 1927, ausg. 11/1. 1929. Span. Prior. 12/1. 1926.) ENGEROFF.

Spencer Kellog & Sons Inc., übert. von: **Alexander Schwarzman**, Buffalo (New York), *Reinigen von pflanzlichen Ölen* durch Verrühren mit einer solchen Menge starker Alkalilsg., die dem Geh. des Öles an freien Fettsäuren entspricht, u. längeres Stehenlassen, worauf die Lsg. auf ca. 100° erhitzt wird, dann h. W. in feiner Verteilung zugeleitet u. das abgezogene Öl mit h. W. neutral gewaschen u. getrocknet wird. (Can. P. 261 174 vom 12/6. 1925, ausg. 25/5. 1926.) M. F. MÜLLER.

Lafayette Henry Nelles, England, *Verbesserungen bei der Herstellung von Seife*. Die Vorr. besteht im wesentlichen aus einem rotierenden Kessel, der mit Rippen, Streben oder ähnlichen inneren, aus einem Stück bestehenden, Rührorganen ausgerüstet ist. Der Kessel ist doppelwandig u. kann dauernd während des Umlaufes z. B. mit überhitztem Dampf niedriger Spannung beschickt werden. (F. P. 652 369 vom 7/4. 1928, ausg. 7/3. 1929.) ENGEROFF.

Adolphe Humbel und Julie Rigolet, Freiburg, Schweiz, *Marmorseife*. Man fügt zu fl. Seife Marmorlsg., gegebenenfalls auch Wasserglas u. läßt erstarren. (Schwz. P. 131 104 vom 1/6. 1928, ausg. 1/4. 1929.) ENGEROFF.

Gebr. Körting Akt.-Ges., Hannover-Linden, *Flüssigkeitszerstäubungsvorrichtung zur Erzeugung pulverförmiger Stoffe, insbesondere Seifenpulver*, bei der die Zerstäubung mittels Dampfstrahlens erfolgt, 1. dad. gek., daß die Düsen zwecks gleichmäßiger Erwärmung des Zerstäubungsgutes im Inneren des Kessels in das Förderrohr eingebaut sind. — Flüssigkeitszerstäubungsvorr. nach 1. dad. gek., daß der Dampfstrahl-elevator im Innern des Kessels so angeordnet ist, daß der Dampfstrahl teils der Erwärmung u. Förderung der Fl. in dem Förderrohr u. durch Öffnungen in demselben teils dem Umlauf des Kesselinhaltes dient. (D. R. P. 476 959 Kl. 23f vom 28/8. 1926, ausg. 30/5. 1929.) ENGEROFF.

Weiss and Downs, Inc., New York, übert. von: **John Morris Weiss** und **Charles Raymond Downs**, New York, *Seifenpaste* zur Entfernung von Fett-, Öl-, Teerfarbenflecken u. anderen. Diese Paste ist ein Gemisch, bestehend aus einem Ester einer zweibas. organ. Säure (Dibutylphthalat), W., neutraler Seife aus Fettsäuren u. kolloidem Ton, der die Fähigkeit hat, viel W. aufzunehmen u. zu quellen. Man kann auch Harzseife mit verwenden u. antisept. Stoffe, wie Kresol, der Paste einverleiben. (A. P. 1 709 294 vom 27/8. 1927, ausg. 16/4. 1929.) ENGEROFF.

Kurt Röhler, Allentown, Pennsylvania, *Handwaschpulver*, bestehend aus einer Mischung von 15 Teilen trockenem fein gemahlenem Holzmehl, 12 Teilen Na₂CO₃ · 10 H₂O, 3 Teilen Petroleum, 7 Teilen grüner, weicher Kaliseife, 1¹/₂ Teilen gemahlenem Bimsstein u. 1 Teil Terpentinfirnis. (A. P. 1 713 920 vom 5/7. 1927, ausg. 21/5. 1929.) ENGEROFF.

Adren B. Strawther, Lexington, Kentucky, *Handscheuermittel*, bestehend aus 300 Gewichtsteilen *Holzmehl*, 280 Gewichtsteilen Na_2CO_3 , 280 Gewichtsteilen *Seife*, 25 Teilen *Na-Borat* u. 5 Gewichtsteilen gemahlenem *Salmiak*. (A. P. 1.714 054 vom 21/12. 1927, ausg. 21/5. 1929.)
 ENGEROFF.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Reinigen von Wollfett* durch Veresterung mit einem Alkohol, z. B. Äthyl- oder Methylalkohol, in Ggw. einer Mineralsäure, z. B. konz. H_2SO_4 , wobei die überreichenden Anteile sich in einem Überschuß des A. lösen. (E. P. 303 890 vom 3/1. 1929, Auszug veröff. 6/3. 1929. Prior. 13/1. 1928.)
 M. F. MÜLLER.

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

B. Rassow und Fritz Weber, *Über das Verhalten von Baumwolle gegen Glykol u. Glykolsalzsäure*. Beim Erhitzen von Baumwolle in reinem Glykol 37 Stdn. auf 190° oder 4 Stdn. auf 210° tritt nur Quellung, keine Lsg. der Baumwolle ein. Bei Ggw. von geringen Mengen HCl wird die α -Cellulose angegriffen u. man erhält typ. Hydrocellulose. Der Grad des Abbaues ist eine Funktion der Menge der benutzten HCl , der *Rk.-Dauer* u. der *Temp.* Unter dem Mikroskop beobachtet man, daß die Anätzung u. die nachfolgende Spaltung der Fasern vorwiegend quer zur Faserachse erfolgt. Die so erhaltenen Hydrocellulosen haben ein relativ geringes Red.-Vermögen, lassen sich leicht acetylieren u. geben niedrig-viscose Acetylderivv. u. spröde Filme. (Papierfabrikant 27. Sonder-Nr. 88—89. Juni.)
 BRAUNS.

Fred. Grove-Palmer, *Die Vorbereitung, das Bleichen und Färben von Jute*. Das Aufschließen, Bleichen mit Hypochloriten, Superoxyden u. KMnO_4 , das Färben mit bas., sauren, direkten u. S-Farbstoffen ist beschrieben. (Textile Colorist 51. 322 bis 326. Mai.)
 SÜVERN.

Wilhelm Kegel, *Betrachtung über das Carbonisieren der Wolle*. Carbonisierungsmittel, die erst bei hohen Temp., etwa 120—130° wirken, haben sich nicht eingeführt. Wichtig ist die Reinheit der Wolle, auf gutes, gleichmäßiges Abschleudern nach dem Säuern ist zu achten. Wichtig ist ferner richtiges Vortrocknen der Wolle vor dem Einbringen in die Brennkammern. Vom Carbonisieren im Fett wird abgeraten. Ob in der Wolle oder im Stück carbonisiert wird, entscheidet die Reinheit des zu verarbeitenden Materials. Eine Säureschädigung der Wolle bei nachfolgender Behandlung mit Alkali ist noch nicht sicher erwiesen. (Leipziger Monatschr. Textil.-Ind. 44. 219 Mai.) SÜVERN.

Johannes Bartsch, *Über Zerstörungsformen von Wollhaaren und Baumwollfasern*. In einem Autorreferat wird über eine in den Mitteilungen des Deutschen Forschungsinstituts für Textilstoffe, Karlsruhe, erschienene Arbeit an Hand von mehreren Untersuchungsbeispielen u. Mikrophotographien durch chem. Schädigungen bedingte Zerstörungsformen von Schaf- u. Baumwollfilzen besprochen. Bei der chem. Unters. hat sich method. die pH -Messung wss. Extrakte bestimmter Gewebeteile oder Garne als fruchtbar erwiesen. Beschädigte Trockenfilze aus Baumwolle lieferten das Material zur Beobachtung von hydrocellulosierte Baumwollfasern mit charakterist. Spaltrissen in der Fasermembran, deren Anordnung direkte Beziehungen zur natürlichen Spiralstruktur des Baumwollhaares erkennen lassen. (Wohbl. Papierfabr. 60. 713. 8/6.)
 BRAUNS.

P. Kraus und V. Schleber, *Die Erkennung chemischer Wollschädigungen*. Durch Unters. wurde bestätigt, daß gröbere Wollsorten sich widerstandsfähiger gegen Alkalien erweisen als feinere u. daß nach n. saurem Färben eine geringe Zunahme der Bruchdehnung bei gesunder Wolle auftritt, die jedoch bei längerer Dauer des Prozesses wieder abnimmt. Während bei ungeschädigter Wolle durch das Sauerfärben keine erfaßbare Qualitätsverminderung eintritt, wird alkal. vorgeschädigte Wolle stark verändert, besonders bei längerer Färbedauer. Die colorimetr. Methode nach SIEBER (Färben mit Baumwollrot 10B), ausgewertet mittels Farbtonmessungen, ergibt, wenn auch nicht so deutlich wie die SAUERsche Methode (Behandlung mit alkal. H_2O_2 -Lsg. u. Best. des N-Geh. der Lsg.) denselben Befund. Bei den Färbungen mit einem Chromierungsfarbstoff u. mit einem Küpenfarbstoff für Wolle versagt die chem. Methode. Die Prüfung auf mechan. Wege, insbesondere die Art der aufgezeichneten Dehnungsbilder, zeigt aber, daß auch hier das oben über die Qualitätsverminderung beim Sauerfärben Gesagte gilt, u. zwar gibt die Färbung vorgeschädigter Wolle mit Diamantschwarz

die größte Mehrschädigung, die mit Helindonorange die geringste. Die Patentblaufärbung steht in der Mitte zwischen beiden. Wollproben, deren Güteunterschied so gering ist, daß er mit den bestehenden Methoden nicht nachgewiesen werden kann, unterzieht man einer Färbung, am besten über die n. Zeit hinaus. Dadurch können die Unterschiede so vergrößert werden, daß sie in den Meßbereich der Verff. fallen. Für die Technik ist es von Bedeutung, daß eine an sich gesund erscheinende Wolle nach dem Färben starke Schädigungen aufweisen kann, an denen der Färber zum mindesten nicht die alleinige Schuld zu haben braucht. (Leipziger Monatschr. Textil-Ind. 44. 165—67. 211—15. Mai. Dresden.)

SÜVERN.

Tsen Tsan Siao, *Der Seidenbau und die Seidenkultur Chinas*. In Fortsetzung seiner Arbeit (C. 1929. II. 367) schildert Vf. die Züchtung der verschiedenen Seiden Spinner, die Erzeugung von Rohseide, die Arbeitsverhältnisse in den Haspeleien, den Seidenverkauf, die Seidenwebereien u. die Konkurrenten der chines. Seide. (Ztschr. ges. Textilind. 32. 345—48. 415—18. 436—39. 456—59. 473—77. 493—95. 511 bis 513.)

BRAUNS.

Max Saurenhaus, *Die afrikanische Wildseide und ihre Verwendung*. Das Vork. die Gewinnung u. die Bigg. der afrikan. Wildseide u. ihre Verwendung wird geschildert. (Melliands Textilber. 10. 425—27. Juni.)

BRAUNS.

L. Sauzay, *Das Problem der Erschwerung von Naturseide*. (Fortsetzung u. Schluß zu C. 1929. I. 2716.) Besprochen wird die qualitative u. quantitative Prüfung auf Erschwerungsmittel u. die Verstärkung u. Regenerierung der Erschwerungsbäder. (Rev. univ. Soies et Soies artif. 4. 375—89. März.)

SÜVERN.

Reifegerste, *Handpapiermacherei in Japan*. Vf. schildert das Vork. u. die Gewinnung des Fasermaterials, wie *Gampi* (Wickstroemia Canescens), *Mitsumata* (Edgewortia Papyrifera) u. *Kodzo Kagi* (Brousonetia Papyrifera) das Kochen dieser Materialien, das Zerfasern, die Bereitung des Papierbreies, das Schöpfen, Abgautschen, Trocknen u. das Fertigmachen des Papierblattes. (Wchbl. Papierfabr. 60. Sonder-Nr. 20—33. 12/6.)

BRAUNS.

Paul Klemm, *Zweigesichtigkeit von Papieren*. Die Ungleichheit der beiden Seiten von Papieren, die Zweigesichtigkeit, ist im Werdegang des Blattes begründet, sie ist eine ganz allgemeine u. naturgegebene Erscheinung u. entsteht auf dem Sieb der Papiermaschine. Sie kann aber auch durch Entmischung der suspendierten Bestandteile durch Schichtenabsonderung entstehen, die durch die Füllstoffe verursacht wird. Diese Zweigesichtigkeit des Papierblattes ruft auch eine Zweigesichtigkeit der Färbung hervor, die meistens viel auffällender ist. Wird z. B. zum Färben ein Farbstoff angewandt, der von dem Füllstoff stärker aufgenommen wird als von der Faser, so erscheint die eine Seite dunkler als die andere. (Wchbl. Papierfabr. 60. 119—24. 12/6. Gautzsch.)

BRAUNS.

Ludwig E. Walter, *Über den Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf Papier*. Wie aus Verss. hervorgeht, erfolgt die Feuchtigkeitsaufnahme u. -abgabe in der Querrichtung schneller als in der Längsrichtung, jedoch werden für beide Richtungen gleiche Endwerte erhalten. Bei niedriger relativer Feuchtigkeit bleibt die W.-Aufnahme des Papiers gegenüber einer ansteigenden Luftfeuchtigkeit zurück. Bei mittleren relativen Luftfeuchtigkeiten steigt sie etwa proportional der Luftfeuchtigkeit u. bei hoher nimmt der W.-Geh. des Papiers rascher zu als der der Luft. Die Dehnung ist annähernd proportional der vom Papier aufgenommenen Menge-W. Die W.-Aufnahme bzw. -Abgabe ist ein vollständig reversibler Vorgang, die Dehnung ist irreversibel. (Papierfabrikant 27. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 369—71. 16/6.)

BRAUNS.

Ernst Rieth, *Einfluß der Trocknung auf die Festigkeit des Papiers*. Die Art der Trocknung, wie sie in den verschiedenen Festigkeitslaboratorien üblich ist, ist auf die Festigkeit eines Zellstoffs von ganz erheblichem Einfluß. Die Festigkeitswerte sind von dem Quellungsgrad der Faser abhängig, der seinerseits in erster Linie von der Trocknungsdauer u. der Art der Mahlung beeinflußt wird. (Papierfabrikant 27. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 385—87. 23/6. Memel.)

BRAUNS.

Albert Schlatter, *Über den Einfluß der Saftbraunfärbung auf die Festigkeitseigenschaften des Papiers*. Bei der Zugabe von Saftbraun, einem Farbstoffextrakt aus einem mit Soda behandelten Gemisch von Braunkohle u. Eisenocker, zum vorgemahlten Stoff eines Kraftpapiers, das aus 35% Sulfit- u. zu 65% Sulfatzellstoff besteht, wird die Festigkeit des daraus hergestellten Papiers erhöht u. erreicht ihr Maximum bei einem Geh. von 6,5% Saftbraun. Diese Festigkeitszunahme dürfte auf die im-

prägnierende u. kittende Eig. des Farbstoffes zurückgeführt werden. (Papierfabrikant 27. Sonder-Nr. 94—95. Juni.) BRAUNS.

K. G. Jonas, *Die Zellstoffversuchsanlage des „Institutes für Cellulosechemie“ der Technischen Hochschule Darmstadt*. Es wird an Hand von Abb. die Zellstoffversuchsanlage der Techn. Hochschule zu Darmstadt beschrieben. (Papierfabrikant 27. Sonder-Nr. 65—70. Juni.) BRAUNS.

—, *Neue Muster-Kraftzellstoffanlage bei Aspa Bruk*. Beschreibung der Anlage an Hand einiger Abb. u. ihre Arbeitsweise. (Paper Trade Journ. 88. Nr. 21. 46—50. 23/5.) BRAUNS.

—, *Baumwoll-Linters als Papierstoff*. Es wird die Vorbereitung von Linters für die Papierzeugung u. diese selbst kurz behandelt. (Zellstoff u. Papier 9. 375—76. Juni.) BRAUNS.

Reifegerste, *Stroh als Ersatz für Braunschliff*. Vf. bespricht die verschiedenen Verf. zur Herst. von Gelb- u. Braunstrohhstoff u. ihre Verwendung als Ersatz für Braunschliff. (Čechoslovak. Papier-Ztg. 9. Nr. 17. 1—3. 27/4.) BRAUNS.

P. Waentig, *Über die Wirkung chemischer Agenzien, insbesondere oxydativer Einflüsse auf das Verhalten der Cellulose*. Bei chem. Einww. auf Cellulose sind zu unterscheiden: 1. gereinigte Cellulose u. direkte Regenerate (Faserstruktur, geringes Quellungsvermögen); 2. aus Lsgg. regenerierte Cellulose (Desorientierung, vielleicht Amorphisierung der Micellen, erhöhte Quellfähigkeit); 3. durch schonende Behandlung mit starken Säuren erhaltene alkalilösliche Cellulose (Zerkleinerung der Micelle oder Krystallite durch „intermicellaren“ Abbau); 4. wahre chem. Abbauprodd. (intramolekularer Abbau). Im allgemeinen kommt keine dieser Umwandlungsmöglichkeiten allein zur Geltung. NaOH für sich allein bedingt keine Teilchenzerkleinerung. Wird Alkalicellulose bis zu 1 Teil NaOH auf 1 Teil Cellulose abgepreßt, so zeigt sie bei der Lsg. dasselbe Verh. wie n. hergestellte (auf das Verhältnis 2:1 abgepreßts) Cellulose. Mit verd. NaOH gekochte Cellulose liefert bedeutend zähflüssigere Lsgg. als unbehandelte, was nur für die Entfernung von „Oxy“- oder „Hydrocellulose“, nicht aber für eine Veränderung des Dispersitätsgrades spricht. Der Einfluß der Temp. der Mercerisation macht sich in der Viscosität nicht geltend. Vf. entwickelt zur Erklärung chem. u. mechan. Einflüsse auf das Verh. von Cellulose die Vorstellung, daß die Oxydation u. dergl. oder eine mechan. Zerkleinerung sich durch eine Art „Initial“- oder „Wundwrkg.“ von der Oberfläche aus tieferen Schichten mitteilt. (Cellulosechemie 10. 81—85. Beilage zu Papierfabrikant 27. Dresden.) KRÜGER.

Carl G. Schwalbe und Alf af Ekenstam, *Beiträge zur Kenntnis der Kernsubstanz des Kiefernholzes*. III. Mitt. *Druckkochungen in Bombenröhren*. (II. vgl. C. 1929. I. 1765.) Nach Beschreibung der ausgearbeiteten Methodik u. Besprechung der für die vorliegenden Unterr. wichtigen Arbeiten über die Theorie des Kochprozesses beschreiben Vff. Kochvers. von Kiefern- u. Fichten-Kern- u. Splintholz, von Kiefernkerneholz, das mit organ. Lösungsm. extrahiert ist, von Kiefernkerneholz, das mit NaOH oder Kalkwasser behandelt ist u. von Kiefernspint- u. Fichtenholz, das mit verschiedenen Kiefernextrakten imprägniert worden ist. Die Vers. haben gezeigt, daß Kiefernkerneholz nur sehr schwer aufzuschließen ist. Absolut trockenes Kiefernkerneholz läßt sich leichter aufschließen als lufttrockenes. Der im Kiefernkerneholz störende Stoff ist durch Extraktion nur sehr schwer zu entfernen. Bei lange getrocknetem, zerkleinertem Kiefernholz genügt eine ausgiebige Ä.-Extraktion. Extraktionen mit NaOH, die die Stoffe aus Frässpänen leicht entfernen, sind prakt. nicht durchführbar. (Cellulosechemie 10. 27—34. Beilage zu Papierfabrikant 27. Eberswalde.) BRAUNS.

—, *Die Kunstseide*. Kurze Angaben über Herst. von Viscoseseide u. Verwendung der Kunstseiden. (La Nature 1929. I. 388—89. 1/5.) SÜVERN.

—, *Neue Ausgangsstoffe für Kunstseide*. Aus Bagasse läßt sich ein dem Zellstoff ähnlicher Ausgangsstoff gewinnen. Dasselbe gilt für Eucalyptus obliqua aus Tasmanien u. für Phormium tenax. Die Einzelheiten der betriebsmäßigen Herst. der Stoffe müssen noch ausgearbeitet werden. (Bull. Imp. Inst. London 27. 1—9. April.) SÜVERN.

Robert Hazard, *Betrachtungen über die alkalilöslichen Teile von Cellulosen und Kunstseiden*. (Vgl. WELTZIEN u. PETERS, C. 1928. II. 1161. 1838.) Zellstoffe u. Kunstseiden zeigen eine gewisse Analogie in der Abhängigkeit ihrer Alkalilöslichkeiten von der Konz. der Laugen. Die Löslichkeitsextreme finden sich in denselben Konzentrationsgrenzen. Sehr stark quellende Kunstseiden zeigen viel höhere absolute Werte. Andererseits unterscheiden sich Zellstoffe durch relativ höhere Löslichkeiten in wenig konz.

Laugen u. durch ein viel weniger rasches Absinken der Löslichkeiten nach dem Kullinationspunkt. (Rev. univ. Soies et Soies artif. 4. 367—73. März.) SÜVERN.

D. Krüger, *Die Durchlässigkeit von Kleiderstoffen für ultraviolette Strahlen*. Aus den über diesen Gegenstand erschienenen Arbeiten, die kurz wiedergegeben werden, ergibt sich, daß bisher keine wissenschaftlichen Grundlagen vorhanden sind, die die Bevorzugung eines bestimmten Textilstoffs, z. B. einer bestimmten *Kunstseideart* wegen größerer Ultraviolett durchlässigkeit berechtigt erscheinen lassen. Vielmehr sind sämtliche Forscher zu der Überzeugung gelangt, daß etwa vorhandene Unterschiede in der Durchlässigkeit des Fasermaterials gegenüber anderen Faktoren, mit denen man prakt. stets zu rechnen hat, besonders der verschiedenen Porosität, keine oder nur eine untergeordnete Rolle spielen. (Leipziger Monatsschr. Textil-Ind. 44. 210—11. Mai.) SÜVERN.

—, *Bleichen von Kunstseiden*. Einzelheiten über das Bleichen von Viscose- u. Acetatseide. (Rev. univ. Soies et Soies artif. 4. 389—93. März.) SÜVERN.

H. A. Rothchild, *Bericht über physikalische Standard-Prüfungsmethoden für Zellstoff*. Es werden die Prüfungsergebnisse mitgeteilt, die die Mitglieder des Prüfungskomitees bei der Prüfung verschiedener Zellstoffe nach den verschiedenen Methoden gefunden haben. (Paper Trade Journ. 88. No. 11. 53—54. 14/3.) BRAUNS.

—, *Festigkeitsbestimmung von Holzzellstoffen*. Nach Beschreibung der für die Herst. des Papierblattes zur Best. der Reißfestigkeit von Zellstoffen notwendigen App. wird eine Reihe von Versuchsergebnissen besprochen, deren Resultate in Tabellen zusammengestellt sind. Rohe u. Schnellmethoden zur Best. der Festigkeit sind wertlos. Mit der beschriebenen App. gelingt es, für die Betriebskontrolle brauchbare Resultate zu erzielen. (Pulp Paper Magazine Canada 27. 605—08. 638—39.) BRAUNS.

W. Humm, *Zur Bestimmung der Chlorverbrauchszahl (Sieberzahl) von Sulfitzellstoffen*. Zur Best. des Aufschlußgrades eines Sulfitzellstoffs eignet sich besonders die Cl-Zahl nach STEBER. Die Ausführung derselben wird in der Weise modifiziert, daß 5 g Zellstoff (absol. trocken) 1 Stde. lang bei 20° mit 0,3 g Cl u. so viel Alkali, als 10 ccm einer $\frac{1}{10}$ -n. NaOH entsprechen in 2%ig. Stoffdichte behandelt wird u. danach das nicht verbrauchte Cl zurücktitriert wird. Es wird die Herst. der Cl-Lsg. u. die Berechnung der Sieberzahl mitgeteilt. (Papierfabrikant 27. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 387—89. 23/6. Attisholz Schweiz.) BRAUNS.

K. G. Jonas und A. Drössel, *Eine neue Ausführungsform der Kupferzahlbestimmung*. (Vgl. C. 1929. I. 2937.) Es wird eine neue Ausführungsform der Cu-Zahl-Best. in Vorschlag gebracht, die die Fehlergrenze verringert u. mit den SCHWALBE-HÄGGLUND-Zahlen ohne Umrechnung vergleichbare Cu-Zahlen liefert. (Papierfabrikant 27. Sonder-Nr. 109—12. Juni. Darmstadt Techn. Hochsch.) BRAUNS.

W. Weltzien, *Forschungsergebnisse auf dem Kunstseidengebiet. I. Zur Bestimmung der Reißfestigkeit von Kunstseiden*. Vf. diskutiert einige bei der techn. Prüfung von Kunstseiden in Betracht kommende Einflüsse. Die Reißfestigkeit ist von der Geschwindigkeit abhängig mit welcher die Belastungszunahme erfolgt. Daher muß die Geschwindigkeit genau festgelegt werden. Es wird eine Vorr. beschrieben, die die Verfolgung des zeitlichen Verlaufes der Reißvers. gestattet. Weiter wurde der Einfluß der Feuchtigkeit auf die Reißfestigkeitsbest. studiert. Die erhaltenen Resultate sind in Kurven u. Tabellen zusammengestellt. Daraus ergibt sich, daß bei 60% relativer Feuchtigkeit der Einfluß der Reißgeschwindigkeit mit dem Material ganz erheblich schwankt, daß er aber bei 80% abnimmt. Die relative Naßfestigkeit ist aber ganz erheblich von der Abzugsgeschwindigkeit abhängig. Die Vers.-Ergebnisse stimmen mit denen von KING u. JOHNSON (C. 1929. I. 707) überein. (Melliands Textilber. 10. 453—56. Juni.) BRAUNS.

H. Hoz, *Bemerkungen zum Aufsatz „Verfahren zur Unterscheidung zwischen Viscose- und Kupferseide“ von Tede*. (Vgl. C. 1929. I. 3055.) Pelikantinte No. 4001 ist kein chem. Begriff. Vf. empfiehlt deshalb statt dessen Tintenblau H (GEIGY), dessen gleichbleibende Eigg. ein zuverlässiges Reagens gewährleistet, zu nehmen. (Melliands Textilber. 10. 472. Juni.) BRAUNS.

Elisée Charles Duhamel und Compagnie generale des Industries Textiles, Roubaix, Frankreich, *Verfahren und Einrichtung zum Waschen von Wolle, Seide, verschmutzten Spinnfasern oder anderem Fasermaterial in einer Reihe von Waschorrichtungen*, jede bestehend aus einem Behälter u. darauffolgender Quetschvorr. behufs Erhöhung der Waschwirk. u. Verringerung der Adsorption des Reinigungsmittels,

dad. gek., daß besondere kleine Waschbehälter verwendet werden, welche lediglich zum Durchtränken der zu reinigenden Materialien mit der Fl. hinreichen, während gleichzeitig die von den Quetschwalzen abgepreßte Fl. in den Behälter einer anderen Vorr. geführt wird, welche die nächstschmutzigere Fl. enthält, zum Zwecke, die Zeit, während welcher das Reinigungsmittel mit den Verunreinigungen in Berührung ist, herabzusetzen. — Man kann einen Teil des adsorbierten Reinigungsmittels für den weiteren Gebrauch im Waschprozeß wiedergewinnen, indem man eines oder mehrere Bäder verd. oder die den Waschapparat verlassende Fl. reinigt. (Oe. P. 113 194 vom 7/3. 1925, ausg. 10/5. 1929. F. Prior. 11/3. 1924.)
 ENGEROFF.

Albert Charbonneau, Frankreich, *Unschädlichmachen von Schwefelwasserstoff in Viscosebetrieben*. Durch die Räume, in welchen sich bei der Verarbeitung von Viscose H₂S entwickelt, wird O₃ geleitet. (F. P. 656 801 vom 18/11. 1927, ausg. 14/5. 1929.)
 KÜHLING.

Fortune Severin, Frankreich, *Kräuseln von Kunstseide*. Man behandelt die Seide zuerst in einem Bad, das in 100 kg W. 1200 g Glycerin, 1100 g sauerstoffhaltiges W., 200 g helles Tragantharz enthält, u. anschließend in HCOOH von 0,5%. (F. P. 654 260 vom 11/10. 1927, ausg. 4/4. 1929.)
 ENGEROFF.

Hilton Ira Jones, Wilmette, V. St. A., *Verfahren zum Mottenfestmachen von Gewebe*, dad. gek., daß man das Gewebe zunächst mit wss. Alkalicaseinatlg., in der auch Harz oder Bienenwachs emulgiert sein kann, tränkt u. das Casein mittels einer Salzlsg. der Schwermetalle, wie z. B. von Pb, Cu, Hg, Th usw. oder der seltenen Erden oder auch des U auf der Faser fixiert. Das so behandelte Gewebe ist wasserabweisend u. mottenfest, auch kann die Imprägnierung nicht durch die gebräuchlichen Reinigungsmethoden entfernt werden. (A. P. 1 688 717 vom 24/1. 1927, ausg. 23/10. 1928.)
 SARRE.

Stein Fur Dyeing Co., Inc., New York, übert. von: **Hyman Stein und William E. Austin**, New York und **Irving Liebowitz**, Brooklyn, New York, *Verfilzen von Haaren oder tierischer Faser*. Man behandelt Haare, wie Kaninchenhaare, mit einer Lsg. von Mercurinitrat, dann mit FeSO₄-Lsg. u. hierauf mit Bleichmitteln, wie H₂O₂. Die Behandlung mit FeSO₄ erfolgt zum Schutz der Haare gegen die schädigende Wrkg. der Bleichmittel. Die Haare dienen zur Herst. von Hüten usw. (A. P. 1 687 802 vom 10/2. 1925, ausg. 16/10. 1928.)
 FRANZ.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

—, *Neue Entwicklungen in der Verwendung bituminöser Kohlen*. Zusammenstellung der gebräuchlichen Aufbereitungsmethoden für die II. Internationale Konferenz über bituminöse Kohle in Pittsburg. (Mechan. Engineering 51. 142—46. Febr.)
 BÖRNSTEIN.

Béla Móry und István Péter, *Über die Verkokung der (ungarischen) Kohlen der Liaszeit*. Durch Verringerung des Aschengeh. ergibt die Liaskohle von Pécs (= Fünfkirchen in Ungarn) einen guten Hausbrandkoks. (Szénkísérleti Közlemények 2 [1927]. 145—47. 1928. Budapest, Feuerungstechn. Versuchsstation.)
 SPETER.

E. Audibert, *Beitrag zum Studium des Mechanismus der Kohlenverkokung*. Die physikal. Verhältnisse, die den Vorgang der Verkokung begleiten, werden studiert, besonders die Schmelzbarkeit u. Agglutinationsfähigkeit der Kohlen beleuchtet. Durch Best. dieser, für jede Kohlensorte charakterist. Eig. gelingt es, auf einfache Weise die Verhältnisse zu finden, nach denen mehrere, für sich allein dazu ungeeignete Kohlensorten mit einander zu mischen sind, um einen dichten, guten Koks zu erzielen. (Fuel 8. 225—43. Mai.)
 BÖRNSTEIN.

Frank M. Gentry, *Der Mechanismus der Verkokung von Feinkohle*. Unters. über die Abhängigkeit des Entgasungsverlaufes bei Feinkohle von Temp.-Höhe, Fallgeschwindigkeit u. Korngröße des Materials. (Combustion 20. 225—28. Mai.) BÖRNST.

—, *Die Tieftemperaturverkokung. Wichtige, große, neue Industrieanlagen*. (Vgl. C. 1929. I. 328. 818.) Die nach dem K. S. G.-Verf. arbeitende Fabrik bei Lens, die South Metropolitan Gas Works u. vor allem das Werk am Raritan-Ufer werden kurz beschrieben. (Chem. Engin. Mining Rev. 21. 223—24. 5/3.) WILKE.

J. Roberts, *Erzeugung von rauchlosem Hausbrandkoks nach dem Robertsverfahren*. Beim Verkokungsvorgang bildet sich unmittelbar nach dem Schmelzen der Kohle unter gleichzeitiger Ausdehnung eine den Wärmedurchgang behindernde u. so verzögernd wirkende plast. Schicht. Zu ihrer Vermeidung werden nach dem in England bereits

prakt. ausgeführten Verf. von ROBERTS den Koks kohlen bestimmte Mengen inerte, nicht kokende Brennstoffe zugefügt, dadurch wird erhebliche Beschleunigung des Verkokens erzielt. Als Zusatzstoffe sind Anthrazitgrus, gasarme Kesselkohlen u. gasreiche nicht kokende Kohlen geeignet, Koksgrus ist meist zu ascherreich; auch kokende Kohlen sind als Zusatz verwendbar, wenn ihnen vorher durch Oxydation bei niedriger Temp. die kokenden Eigg. genommen werden. Großvers. in Vertikalkammern des Gaswerk Ramsgate werden beschrieben u. die Bedingungen zusammengestellt, um auch im Koksofen rauchlosen Hausbrandkoks aus einem Kohlegemisch zu erzeugen. (Wärme 52. 428—31. 25/5.) WOLFFRAM.

R. Kattwinkel, *Untersuchungen über die Reaktionsfähigkeit von Zechenkoks gegen Salpetersäure-Schwefelsäure*. Der als Füllkörper im GAY-LUSSAC- u. Gloverturn angewandte Zechenkoks wird von der NO_3H enthaltenden SO_3H_2 allmählich zers.; er reagiert mit der Säure, die er zu Nitrosylschwefelsäure reduziert, u. wird dabei selbst zu CO_2 oxydiert. Nach den Unterss. des Vf. ist diese „Mineralsäurereaktionsfähigkeit“ je nach der Art des angewandten Koks verschieden. Aus der gleichen Kohle hergestellter kleinstückiger Hochofenkoks aus neuzeitlichen Silica-Großkammeröfen u. großstückiger Gießereikoks aus alten, breiten u. niedrigen Schamotteöfen unterscheiden sich in der Art von einander, daß der erstere stärker reagiert, weil sein C amorph u. akt. ist, während man beim Gießereikoks graphit.-krystallin geordneten C annehmen muß, der die Freilegung u. Vergasung des reaktionsfähigen C hindert. Größere Porigkeit u. geringere Härte des Hochofenkoks fördern seine Reaktionsfähigkeit durch Schaffung einer großen Oberfläche mit wirksamen C-Moll. (Glückauf 65. 634—38. 11/5. Gelsenkirchen.) BÖRNSTEIN.

H. B. Cronshaw, *Beschreibung der größten Kohledestillationsanlage der Welt*. Kurzer Bericht über einen Vortrag beim Presseempfang. Die Anlage ist für die „Bussey Coal Distillation Company“ in Glenboig, Glasgow errichtet u. wird 500 bis 600 t Kohle täglich verarbeiten. (Chem. News 138. 276—77. 3/5.) SKALIKS.

Béla Móry, *Tiefemperaturdestillation unter Druck*. Unter Anwendung von höherem (z. B. 10-at-)Druck vorgenommene Tieftemp.-Dest.-Vers. ließen keine besonderen Vorteile gegenüber der gewöhnlichen Tieftemp.-Dest. erkennen. (Szenkiserleti Közlemények 2 [1927]. 96—98. 1928. Budapest, Feuerungstechn. Versuchstation.) SPETER.

P. Brun, *Die natürlichen Gasquellen und die Gasgewinnung*. Vf. schildert das Vork. natürlicher Gasquellen u. die verschiedenen Verf. zu ihrer Gewinnung durch Absorption mit Hilfe von Absorptionskohle oder Silicagel. (Rev. Chim. ind. 36. 400 bis 405.) BRAUNS.

George Reid, *Neue Betriebsverfahren in der Fabrik der State Gasoline Co. in Alamitos Heights, California*, werden an Hand von 6 Photographien. beschrieben. Mit Hilfe derselben werden im Durchschnitt täglich 12 000 Gallonen stabilen Gasolins aus 6 Millionen Kubikfuß Naturgas durch Ölabsorption gewonnen. Apparative Details entziehen sich einer kurzen Wiedergabe. (Refiner and nat. Gasoline Manufacturer 8. Nr. 4. 70—72. April.) NAPHTALI.

Rezsó Förster, *Die Humusstoffe der Braunkohlen*. Nach einer Übersicht über die bekannten Methoden zur Unters. u. Best. der Humusstoffe wird an ungar. Braunkohlenarten festgestellt, daß das 5%ig. NaOH im Kochen am besten u. meisten löst, daß sich die Ausbeute erhöht, wenn man die Huminsäure enthaltende Extraktlsg. vor dem Abfiltrieren von der Kohle stark verdünnt u. daß die NaOH auch Bitumen A mitlöst. Die Braunkohle von Sajó völgy (Ungarn) läßt sich durch Zusammenschmelzen mit festem NaOH etwa zur Hälfte in Lsg. bringen. (Szenkiserleti Közlemények 2 [1927]. 76—89. 1928. Budapest, Feuerungstechn. Versuchstation.) SPET.

Albert Gebhardt, *Die Aufbereitung und Trocknung der Brikettierkohle*. Vorschritten u. Ratschläge für die vorteilhafte Durchführung aller Einzeloperationen bei der Fabrikation der Braunkohlenbriketts. (Braunkohle 28. 281—304. 13/4. Borna, Bez. Leipzig.) BÖRNSTEIN.

Herbert Schuster, *Berechnungen und Untersuchungen über die Kühlung der Braunkohlenbriketts*. Mathemat. Betrachtungen über die Vorgänge der in verschiedener Weise geleiteten Kühlung der Briketts, aus denen sich die prakt. Folgerung ergibt, daß jede Beschleunigung der Kühlung die Festigkeit der Briketts begünstigt. (Braunkohle 28. 305—18. 13/4. Nürnberg.) BÖRNSTEIN.

Bernard Speiser, *Moderne Verfahren zur Darstellung von Fettsäuren aus den Kohlenwasserstoffen des Erdöles*. Wirtschaftliche Aussichten bietet lediglich die Oxy-

dation der Mittelölfractionen, da die anderen Prodd. der Erdölverarbeitung gesucht sind u. per se verwendet werden. Die bevorzugt bearbeitete Oxydation des Paraffins entbehrt des wirtschaftlichen Interesses. Kennzeichnung einiger Verf., von denen diejenigen über die Halogensubstitutionsprodd. nicht aussichtslos sind. Kritik an dem Verf. von BLUNK (C. 1921. IV. 1337). Die Na-Naphtenate sind in der *Seifenindustrie* gut verwendbar. (Seifensieder-Ztg. 56. 197—200. 6/6. Wien.) H. HELLER.

J. A. Yunker, *Neues-Gas-Crackverfahren*. Entsprechend dem Wassergasverf. wird die Koks-schicht im Generator auf eine Temp. oberhalb des Zers.-Punkts von CH₄ angeblasen, darauf die Luft abgeschlossen u. *Naturgas* an Stelle von Dampf in den Generator geleitet u. der Schieber zum Schornstein geschlossen, so daß das Gas dabei in Kohlenstoff u. H₂ gespalten wird. Der Ruß setzt sich in Ablagerungsgefäßen ab, das Gas wird in Behältern aufgespeichert. 1000 Kubikfuß *Naturgas* geben 7 Pfund Ruß, der in der Kautschukindustrie verwertet wird, u. im Durchschnitt für (Louisvillegas) von 1,130 Bt. u. etwa 2250 Kubikfuß 90%₀ig. H₂. — Es wird dann auf die Verwendung des H₂ zur Herst. von NH₃ u. sonstige wirtschaftliche Verwertungsmöglichkeiten eingegangen. (Oil Gas Journ. 27. No. 51. 111. 236. 237. 9/5. Louisville Gas u. Electric Co. Louisville, Ky.) NAPHTALI.

Alexandre Joseph, *Die Reinigung der Derivate des Petroleums*. Übersicht über die verschiedenen Verf. zur Reinigung der einzelnen Fractionen bei der Petroleumgewinnung, wie die Behandlung mit konz. H₂SO₄ u. Ätznatron, Behandlung mit konz. H₂SO₄ u. Entfärbungskohle, das Verf. nach EDELEANU mit fl. SO₂ u. einiger anderer Verf. von geringerer Bedeutung. (Rev. Chim. ind. 36. 286—89.) BRAUNS.

Paul Jarrier, *Die verschiedenen Methoden für die Berechnung des Heizwertes fester Brennstoffe*. Krit. Besprechung aller im Laufe der Zeit vorgeschlagenen Formeln zur Heizwertberechnung auf Grund analyt. Zahlen. (Chaleur et Ind. 10. 107—12. März.) BÖRNSTEIN.

Robert Mezger, *Die Steinkohlenbewertung für Gaswerke aus der Analyse*. Eine rasch u. bequem ausführbare Methode zur Wertbemessung der Steinkohle als Rohprod. der Gaswerke gibt es noch nicht. Neben den kostspieligen u. langwierigen Unters. in Versuchsgasanstalten hat man eine Anzahl von Verf. vorgeschlagen, die in ähnlicher Weise im Lab.-Maßstab die Ausbeute an sämtlichen Entgasungsprodd. oder den Wert der Kohle hauptsächlich bestimmenden Prodd. zu bestimmen erlauben. Die wichtigeren dieser Verf. werden beschrieben, besonders die Methode von GEIPERT, auf der die Aufstellung der neuen, anderen Orts zu beschreibenden Kohlenwertzahl im Gaswerk Stuttgart beruht. (Brennstoff-Chem. 10. 237—41. 15/6. Stuttgart, Gaswerk.) BÖRNSTEIN.

Willibald Mühlsteph, *Über den Zusammenhang zwischen Bitumen, Backfähigkeit und Gefüge bei Steinkohlen*. Um eine Unters.-Methode zu finden, die eine möglichst einfache u. sichere Voraussage über die Eignung einzelner Kohlenarten für Mischung zum Zwecke der Gaserzeugung ermöglicht, unterwarf Vf. Proben von 10 Kohlenarten von den verschiedenen deutschen Vorkk. den folgenden Prüfungsverf.: der Bochumer Tiegelprobe, der Backfähigkeitsbest. durch Mischen mit Sand nach KATTWINKEL, der Ermittlung des Bitumengeh. durch Druckextraktion nach FISCHER, Ermittlung der Gefügebestandteile durch Trennung nach dem spezif. Gew. nach DÖRFFLINGER. Die dabei gemachten Beobachtungen ergeben u. a. folgende Schlüsse: der Geh. an Bitumen, sein Zersetzungspunkt etc., das Verhältnis von Öl- zu Festbitumen lassen ohne weiteres noch keinen Schluß auf den Ausfall der Tiegelprobe, die Backfähigkeitszahl u. Verteilung nach dem spezif. Gew. zu Tiegelproben u. Backfähigkeitszahl hängen in erster Linie von den Eigg. der leichten Fractionen, erst in zweiter Linie von der Beimengung inerter Bestandteile ab. Die Backfähigkeitszahl zeigt besondere Empfindlichkeit bei Anwesenheit von Faser- u. Mattkohle; zur Erklärung der Backfähigkeit sind nicht nur die chem. Befunde der Kohlenunters., sondern auch die physikal. Bedingungen zu berücksichtigen, denen die Kohle beim Schmelzfluß unterworfen ist. Die Wrkg. des Bitumens ist darin zu suchen, daß es den Schmelzprozeß einleitet u. während der Zers. den plast. Zustand erhält. — Aus dem Umstande, daß sich bei seinen Verss. kein Zusammenhang zwischen Öl- u. Festbitumenverteilung einerseits u. dem Verhältnis der Gefügebestandteile andererseits ergab, entnimmt Vf. die Vermutung, daß es wohl richtiger ist, den Grund für die Backfähigkeit einer Kohle nicht in dem Bitumen allein zu suchen, sondern in dem Aufbau u. dem Zusammenwirken von Bitumen u. Kohlesubstanz. Mit zunehmender Inkohlung geht der Bitumengeh. zurück, zugleich erfolgt eine Homogenisierung des Gefüges. Die verschiedene Entstehung, Inkohlung

u. chem. Zus. der Kohlen bringen die große Mannigfaltigkeit im Verh. hervor, die sich in Bitumengeh., Kohlenaufbau u. dem Wirken des Bitumens im Gefüge der Kohlen äußert u. sich kaum nach einfachen Gesetzen übersehen lassen wird. (Brennstoff-Chem. 10. 241—47. 15/6. Leipzig, Lab. d. städt. Gaswerke.) BÖRNSTEIN.

G. G. Oberfell, R. C. Alden und L. A. Pocock, *Die Zusammensetzung von Naturgasgasolinen* ist für Hersteller u. Verbraucher wichtig. Durch fraktionierte Dest. nach ENGLER ist sie nicht genügend genau zu ermitteln. Es wurde daher ein Verf. an Hand der von OBERFELL, GREGORY u. LEGATSKY (C. 1929. I. 173) angegebenen Methode auf 113 Muster Naturgasolin angewandt. 3 KW-stoffgruppen lassen sich ziemlich genau unterscheiden: 1. Butane u. leichtere bis 100° F., 2. Pentane bis 140° F., u. 3. Hexane u. schwerere. — Aus den bei den 113 Analysen erhaltenen Resultaten wurden 2 Diagramme konstruiert, die gestatten, die annähernde Zus. von Handelsgasolinen abzuleiten. Der meist sehr geringfügige Geh. an Propan wird dabei vernachlässigt. — Einzelheiten im Original. (Oil Gas Journ. 27. Nr. 52. 158—60. 16/5. PHILLIPS Petroleum Co. Research Department.) NAPHTALI.

Allan Ferguson, *Einige Bemerkungen über die Tropfengewichtsmethode zur Messung der Oberflächenspannung*. Vf. betont, daß eine wesentliche Bedingung für die Genauigkeit der Best. der Oberflächenspannung durch die Tropfengewicht- bzw. Tropfenzahlmethode ist, daß der Tropfen mit großer Langsamkeit unmittelbar vor seiner Ablösung gebildet wird, wobei eine Ausbildungszeit des Tropfens von ca. 4 Min. als das Minimum gelten kann. In Zusammenhang damit setzt sich Vf. mit den Ergebnissen, die J. C. EDWARDS (C. 1929. II. 242) bei Best. der Oberflächenspannung von Ölen durch automat. Tropfenzählung erhalten hatte, auseinander. — Vf. gibt ferner eine krit. Übersicht über die histor. Entw. der Tropfengewichtsmethode u. zeigt dabei, daß die QUINCKESCHE Gleichung: $mg = 2\pi r\gamma$ bis zu 100% fehlerhafte Resultate geben kann, da sie den inneren Überdruck des Tropfens unberücksichtigt läßt, u. nur bei großen Tropfenradien, wo die Größe der Korrektur sehr klein ist, brauchbare Werte liefert. (Journ. scient. Instruments 6. 163—67. Mai.) COHN.

J. C. Edwards, *Die Messung der Grenzflächenspannung von Ölen*. Vf. untersucht unter Anerkennung der theoret. Bedenken von A. FERGUSON (vgl. vorst. Ref.) gegen seine früheren Resultate (C. 1929. II. 242) die Beziehung zwischen der Tropfenzahl u. der Ausbildungszeit für einen Tropfen. Es wird gezeigt, daß es prakt. nicht notwendig ist, die Ausbildungszeit für einen Tropfen über 1 Min. zu erhöhen, um eine gute Annäherung an den theoret. Wert bei unendlich langsamer Tropfenbildg. zu erhalten. In einer Reihe von Fällen konnten auch noch erheblich kleinere Ausbildungszeiten angewandt werden, ohne daß beträchtliche Fehler auftraten. (Journ. scient. Instruments 6. 167—68. Mai. Hendon, International Stand. Electr. Corp.) COHN.

J. Tilmann, *Neue Methode der Tropfpunktbestimmung von Schmierölen*. Es wird der Tropfpunkt des abgekühlten Öles im ÜBBELOHDE-App. bestimmt. (Rev. universelle Mines, Metallurgie, Travaux publics etc. [8] 1. 366—67. 15/6.) TYPKE.

J. S. Morgan, Wingate, Co. Durham, *Herstellung fester Brennstoffe*. Fein zerkleinerter Koks oder Halbkoks wird in einem schnell rotierenden Cylinder bei 300° mit versprühtem oder verdampften Öl oder Pech gemischt oder mit dem Bindemittel zusammen hineingesprüht oder mit einem Gasstrom in eine Form zur Brikettierung geblasen. Man kann der Kohle auch Phenole zusetzen u. in einer Formaldehyd enthaltenden Atmosphäre versprühen. (E. P. 305 051 vom 29/7. 1927, ausg. 28/2. 1929.) DERSIN.

C. C. Larsen, Kopenhagen, *Trockene Destillation von Steinkohle, Braunkohle, Pech u. dgl.* Die Anlage besteht aus einer Retorte, die von innen mit h. Spülgasen beheizt wird. Der Brennstoff wird fein zerkleinert in die Retorte eingetragen, u. aus dieser wird der Koks einem Kohlenstaubbrenner zugeführt u. zur Aufheizung der Spülgase in einer Heizschlange verwendet. Die Dest.-Gase dienen als Spülgase oder ebenfalls zur Beheizung der Heizschlange. (E. P. 307 021 vom 25/2. 1929, Auszug veröff. 24/4. 1929. Prior. 1/3. 1928.) DERSIN.

O. Misch, Frankfurt a. M., *Gaserzeuger*, bestehend aus einem Schachtofen, der in mehrere Zonen eingeteilt ist. In der obersten wird Kohle bei etwa 700° verkocht, die darunter liegende auf 1300° erhitzte Schicht dient zur W.-Gaserzeugung u. die unterste als Sauggasgenerator. Das hier von einer Pumpe angesaugte Gas dient teils zur Beheizung der oberen Zonen, u. teils wird es dem Gas aus den oberen Zonen beigemischt. (E. P. 306 614 vom 28/11. 1927, ausg. 21/3. 1929.) DERSIN.

S. I. R. I. Soc. Italiana Ricerche Industriali, Terni, Italien, *Gaserzeuger*. Es soll bei hoher Temp. unter Einblasen von O₂, der mit Dampf oder CO₂ gemischt werden kann, gearbeitet werden, u. die Asche soll mit den Gasen in Form eines feinen Staubes fortgeführt werden. Die Alkali- u. Erdalkaliverbb. der Asche werden dabei in Oxyde u. Hydroxyde übergeführt u. erleichtern bei der Waschung des Gases mit W. die Entfernung von CO₂ u. S-Verbb. Etwa aus dem Wäscher entweichende Asche wird in Staubabscheidern zurückgehalten. (E. P. 306 959 vom 26/2. 1929, Auszug veröff. 24/4. 1929. Prior. 29/2. 1928.)
DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Tieftemperaturverkokung*. Vorr. bestehend aus einem geneigten, drehbaren, wärmeisolierten Rohr, das in der Längsrichtung von Rohren für den zu verschwendenden Stoff durchzogen wird u. in der Mitte einen Kanal für die h., zur Beheizung dienenden Gase, die im Kreislauf durch die Apparatur geführt werden, besitzt. (E. P. 306 723 vom 9/3. 1928, ausg. 21/3. 1929.)
DERSIN.

B. Laing und H. Nielsen, London, *Herstellung von Koks, Brikketts und festen Brennstoffen*. Kohle wird in Ggw. von solchen Mengen Heizgas dest., daß der Partialdruck der flüchtigen Prodd. stark herabgesetzt wird, u. diese bei tieferen Temp. als normal ausgetrieben werden. Der so erhaltene *Schwelkoks* wird mit natürl., verkokten oder halb verkokten Brennstoffen, einschließlich *Anthracitstaub*, gemischt. Beim Vermischen mit backender Kohle wird die Neigung dieser zum Schmelzen u. Anschwellen vermindert u. die Zers. der *Teerdämpfe* vermindert. Beim Vermischen mit *Koks* wird die Entzündbarkeit der Mischung gesteigert. Der Brennstoff eignet sich zum Brikkettieren mit Metallerzen, z. B. Fe- u. Cu-Oxyden. (E. P. 307 366 vom 4/10. 1927, ausg. 4/4. 1929.)
DERSIN.

Union Chimique Belge Soc. an., Brüssel, *Ammoniumsulfat*. Beim Waschen der Kohledestillations- bzw. Kokereigase mit ammoniakal. Fl. werden mit (NH₄)₂SO₄ gesätt. Waschl. verwendet. Diese scheiden in dem Maße, in dem sie sich mit NH₃ oder (NH₄)₂CO₃ aus den Gasen anreichern, im Skrubber (NH₄)₂SO₄ in Krystallen ab. (E. P. 307 037 vom 24/3. 1928, Auszug veröff. 24/4. 1929. Prior. 2/3. 1928.)
KÜHLING.

Union Chimique Belge, Belgien, *Gewinnung von Ammoniumsulfat aus Kokereigasen und Gips*. Von CO₂ zu befreiendes *Kokereigas* strömt von unten in einen Wäscher, in dem von oben eine gesätt. (NH₄)₂SO₄-Lsg. herunterrieselt. Gleichzeitig wird von unten NH₃ eingeleitet. Das in Ggw. von NH₃ u. dem gebildeten (NH₄)₂CO₃ schwer l. (NH₄)₂SO₄ fällt dadurch aus u. wird unten abgezogen. Die mit NH₃ gesätt., an (NH₄)₂SO₄ verarmte, auch (NH₄)₂CO₃ enthaltende Lauge fließt vom Boden des Wäschers in eine Vorr., wo sie mit fein verteiltem Gips gerührt wird. Hier bildet sich durch Umsetzung CaCO₃ u. neues (NH₄)₂SO₄. Nach Durchgang durch einen Wärmeaustauscher wird das freie NH₃ in einer Kolonne abgekocht u. die Lauge darauf bis auf einen Geh. an (NH₄)₂SO₄, der dem in der Kälte gesätt. Zustand entspricht, eingedampft. Diese Lauge fließt wieder auf den Wäscher usw. (F. P. 650 516 vom 6/3. 1928, ausg. 10/1. 1929.)
DERSIN.

C. Chilowsky, Paris, *Ölgenerator und Kühlsystem*. Eine Ölgasanalage ist mit einem von der Maschine, die es versorgt, gesonderten Kühlwasserkreislauf versehen. Das Ölgas wird zuerst in einem mit W.-Mantel versehenen Vorlauf, dann in einem mit W. von 40—60° durchspülten Kühler entteert u. gekühlt. Hinter dem Hauptkühler dieses Kreislaufes liegt der Kühler für die Maschine. Der Ölgaskühler kann auch so ausgebildet werden, daß der Vorlauf u. die untere Kühlerhälfte von W. von 60—80° gekühlt u. nur der obere Teil von k. W. gespült wird. Dadurch wird erreicht, daß sich im unteren Teil des Kühlers der Dickteer absetzt, während im oberen Teil die leichten KW-stoffe kondensiert werden, die von oben herunterlaufen u. so die Verstopfung mit festgesetztem Teer verhindern. (E. P. 302 322 vom 14/12. 1928, Auszug veröff. 6/2. 1929. Prior. 14/12. 1927.)
DERSIN.

C. Chilowsky, Paris, *Reinigung von Ölgas*. Die durch Teilverbrennung von Öl in Luft erhaltenen Gase werden durch einen Kondensator geleitet, der aus einem oder mehreren W.-gekühlten Rohren mit großem Durchmesser, die leicht zu reinigen sind, besteht. (E. P. 302 370 vom 15/12. 1928, Auszug veröff. 6/2. 1929. Prior. 15/12. 1927.)
DERSIN.

Eugene P. Schoch, Austin, V. St. A., *Entwässern von Braunkohle*. Die zerkleinerte Kohle wird mit einem KW-stofföl angerührt u. erhitzt, bis alles W. ausgetrieben ist. Darauf wird das nicht absorbierte Öl abgetrennt u. der größte Teil

des anhaftenden Öles durch weiteres Erhitzen verdampft. (Can. P. 269 937 vom 30/11. 1925, Auszug veröff. 19/4. 1927.) DERSIN.

H. Nielsen, Kent, und B. Laing, London, *Trockene Destillation von Kohlen, Ölschiefer, Ölsand u. dgl. in einem Strom h. Gase.* Die Brennstoffe werden vor der Dest. auf Temp. von 100—250°, d. h. > der Temp., bei der die schwersten Ölfractionen kondensieren, vorerhitzt, u. die Temp. ist umgekehrt proportional der Menge der O₂-Verbb. im Brennstoff. Wenn die Dest. in einem Vol. von 45 000 Kubikfuß Spülgas je Tonne stattfindet u. die Ölmenge 20 Gallonen je Tonne beträgt, wird das Ausgangsmaterial auf 200—250° vorerhitzt; wenn das benutzte Gasvol. 100 000 Kubikfuß beträgt, ist die Vorerhitzungstemp. 150°. (E. P. 306 654 vom 23/12. 1927, ausg. 21/3. 1929.) DERSIN.

Sinclair Refining Co., New York, übert. von: E. C. Herthel, East Chicago, V. St. A., *Cracken von Kohlenwasserstoffölen.* Das Öl wird im Kreislauf unter Druck von 125—300 lbs je Quadratzoll durch Crackrohre, eine Expansionskammer, die mit einem Dephlegmator versehen ist, u. zurück zu den Crackrohren geleitet. Die gebildeten leicht sd. KW-stoffe gelangen nach Verlassen des Dephlegmators in eine Kühlvorr. Zeitweise wird frisches Öl zugegeben u. ein Teil des pechhaltigen Öles abgezogen. (E. P. 303 879 vom 3/11. 1929, Auszug veröff. 6/3. 1929. Prior. 12/1. 1929.) DERSIN.

L. Tocco, Paris, *Spalten von Kohlenwasserstoffen.* Die bei der Dest. von Ölen oder der destruktiven Dest. von Kohle erhaltenen Dämpfe werden nach Befreiung von S-Verbb. über Katalysatoren geleitet, u. die erhaltenen Prodd. werden durch Durchleiten durch eine Reihe von Kondensatoren, die durch Metall- oder Salzbäder auf bestimmten Temp. gehalten werden, fraktioniert. Die nicht kondensierbaren Gase werden durch akt. Kohle, dann durch einen Absorber zur Entfernung ungesätt. KW-stoffe u. schließlich durch ein elektr. Hochspannungsfeld geleitet, von wo aus sie über die Oberfläche der Kondensate der ersten Fraktion geführt werden. (E. P. 304 316 vom 14/1. 1929, Auszug veröff. 13/3. 1929. Prior. 20/1. 1928.) DERSIN.

J. C. Clancy, New Jersey, V. St. A., *Cracken und Hydrieren von Kohlenwasserstoffen.* In einem senkrecht stehenden, mit Füllstoffen gepackten Ofen läßt man geschmolzenes NaCN herunterfließen u. führt die zu spaltenden Öle u. hydrierende Gase in den unteren Teil ein, so daß sie im Gegenstrom reagieren können. Metallkatalysatoren, wie Fe, Ni, Cu, können dabei zugegeben werden. Bei der Rk. wird NH₃ abgespalten, das auch hydrierend auf die leichten KW-stoffe, die am oberen Ende den Ofen verlassen, einwirkt. Das Cyanid wird regeneriert, indem man die C-haltigen Rückstände nach Zusatz von Na₂CO₃ auf 800—1200° in Ggw. von N₂ erhitzt. Für das Verf. können auch die Cyanide von Ba, Sr oder deren Cyanate verwendet werden. (E. P. 304 421 vom 21/11. 1927, ausg. 14/2. 1929.) DERSIN.

Standard Oil Development Co., New Jersey, übert. von: E. M. Clark, New York, V. St. A., *Cracken und Hydrieren von Kohlenwasserstoffölen.* Das Rohöl wird vorgewärmt u. darauf in mit Rührwerken versehenen Druckkesseln bei Drucken von > 50 at hydriert. Die Dämpfe werden darauf über Katalysatoren in Ggw. von H₂ geleitet u. die Kondensate aus mit Dest.-Kolonnen versehenen Kesseln dest. (E. P. 304 796 vom 26/1. 1929, Auszug veröff. 20/3. 1929. Prior. 26/1. 1928.) DERSIN.

Standard Oil Development Co., New Jersey, übert. von: E. M. Clark, New York, V. St. A., *Cracken und Hydrieren von Kohlenwasserstoffölen.* Die Öle werden unter niedrigem Druck zwecks Gewinnung leicht sd. KW-stoffe dest., der Dest.-Rückstand wird unter Druck hydriert u. das Hydrierungsprod. wird in die Dest.-Zone zurückgeleitet. (E. P. 304 797 vom 26/1. 1929, Auszug veröff. 20/3. 1929. Prior. 26/1. 1928.) DERSIN.

Standard Oil Development Co., New Jersey, übert. von: N. E. Loomie, New Jersey, V. St. A., *Cracken von Kohlenwasserstoffölen.* Das Öl wird in einer Röhre geschlackt, die Dämpfe in einer Expansionskammer entspannt u. hier mit vorgewärmtem Rohöl gemischt, darauf aus einer Blase mit Fraktionierkolonne dest. Die schweren Öle werden zur erneuten Behandlung zurückgeleitet. (E. P. 304 798 vom 26/1. 1929, Auszug veröff. 20/3. 1929. Prior. 27/1. 1928.) DERSIN.

Pechelbronn (Soc. an. d'Exploitations Minières), Frankreich, *Verwertung der Reinigungssäuren des Rohpetroleums.* Die Reinigungssäuren werden durch lebhaftes Rühren, zweckmäßig unter Einleiten von Dampf in schwerem Petroleum, Gasöl o. dgl., emulgiert, mittels der annähernd äquivalenten Menge NaOH neutralisiert, von der entstandenen Salzlg., kohligen Beimengungen u. dgl. durch Absetzen u. Abziehen getrennt u. der ölige Anteil durch Dest. von unzersetzt sd. Anteilen be-

freit. Der Rückstand bildet ein säure- u. salzfreies Erzeugnis asphaltartiger Beschaffenheit. (F. P. 656 346 vom 5/11. 1927, ausg. 6/5. 1929.) KÜHLING.

Humble Oil & Refining Co., Houston (Texas), *Gewinnung von Öl und Naphthenaten* aus den bei der Ölraffination mit H₂SO₄ anfallenden h. alkal. Rückständen durch Einleiten derselben in dünnem Strahl in langsam fließendes W. innerhalb von Absitzkammern. Das Öl scheidet sich dabei als obere Schicht ab, während die Naphthenate in das W. gehen u. ausgesalzen oder durch Ansäuern in die freien Säuren zerlegt werden. (E. P. 304 926 vom 6/2. 1928, ausg. 21/2. 1929.) M. F. MÜLLER.

W. M. Knowling und **M. M. Kostevitch**, Paris, *Reinigung von Gasolin* durch Behandlung mit *Glaucosil* in der Kälte. Anschließend kann die Filtration durch Schichten von *akt. Kohle* oder *Silicagel*, die mit *Cu*, *Ni* oder *Pt* metallisiert sein können, folgen. (E. P. 308 604 vom 21/3. 1929, Auszug veröff. 23/5. 1929. Prior. 23/3. 1928.) DERSIN.

Standard Oil Co., Whiting, Indiana, V. St. A., übert. von: **William Meriam Burton**, Chicago, V. St. A., *Herstellung eines Lösungsmittels für Asphalt*. Man dest. unter Druck ein *Petroleumöl*, bis die leicht sd. Anteile abdest. sind, u. unterwirft den Rückstand der Dest. in Ggw. von Dampf, bis seine Viscosität bei 212° F etwa 6° Engler beträgt. Die D. beträgt 1,06 bei 60° F. (Can. P. 270 012 vom 6/6. 1924, Auszug veröff. 19/4. 1927.) DERSIN.

F. Hofmann und **R. Uloth**, Breslau, *Reinigung von Ölen und Pechen. Teeröle* werden durch Behandlung mit *S* oder *S* abgebenden Stoffen, z. B. *Alkalipolysulfiden*, bei erhöhter Temp. u. erhöhtem Druck gereinigt, z. B. bei 200—300° unter 5—30 at Druck bei einer Einw. von 1 bis 3% *S* 1—2 Stdn. lang. Man leitet z. B. *Rohbenzol* bei 300° über Bimsstein, der mit *S* getränkt ist oder bei 200—300° durch geschmolzenen *S*. Die Polymerisationsprodd. enthalten *S* u. sind wertvolle *Pech*e. (E. P. 306 421 vom 18/2. 1929, Auszug veröff. 17/4. 1929. Prior. 17/2. 1928.) DERSIN.

A. J. Ducamp, Paris, *Motorbetriebsstoff*. Zur Verhinderung des Klopfens soll 0,1—1 g *Quecksilbercyanid* auf 10 l *Bzn.* zugegeben werden. In alkoholhaltigen Brennstoffen kann das Cyanid direkt gel. werden, in *KW-stoffen* durch vorheriges Auflösen in gleichen Teilen *A.* + *Ä.* oder in *Glycerin* unter Zusatz von *Phenol* oder in *Oliveneröl* oder *Lebertran* oder *Petroleum* oder in *Fettstoffen* unter Zusatz von Alkalien wie Na₂CO₃. (E. P. 308 610 vom 22/3. 1929, Auszug veröff. 23/5. 1929. Prior. 24/3. 1928.) DERSIN.

Pierre André Hoyer, Frankreich, *Brennstoff*, besonders für Explosionsmotore. In brennbaren Fll., wie *A.*, *Ä.*, *Bzl.* u. dgl. wird NH₃ gel. (F. P. 655 749 vom 25/10. 1927, ausg. 23/4. 1929.) KÜHLING.

M. Bals, Bucks, Schweiz, übert. von: **W. Huessy**, Aarburg, Schweiz, *Vorrichtung für Spaltreaktionen*, besonders zur Herst. von *Motortreibmitteln*, die aus einem Bad von geschmolzenem *Pb*, in das mit Düsen versehene Rohre eintauchen, besteht. Ein Gemisch von *Kerosinöl* u. *A.* wird nach Vorerhitzen in einem Bleibad in der Vorr. geerackt. (E. P. 305 033 vom 28/1. 1929, Auszug veröff. 27/3. 1929. Prior. 28/1. 1928.) DERSIN.

XXIV. Photographie.

Erich Stenger, *Die französische photographische Literatur von 1839 bis 1870*. II. (I. vgl. C. 1929. II. 375.) Literatur der Jahre 1850—55. (Photogr. Industrie 27. 588—90.) LESZYNSKI.

Erich Stenger, *Aus der Frühgeschichte der Photographie. Die französische photographische Literatur von 1839 bis 1870*. III. (II. vgl. vorst. Ref.) Literatur der Jahre 1856—1862. (Photogr. Industrie 27. 611—14. 5/6.) LESZYNSKI.

Erich Stenger, *Aus der Frühgeschichte der Photographie. Die französische photographische Literatur von 1839 bis 1870*. IV. (III. vgl. vorst. Ref.) Literatur der Jahre 1863—1870. (Photogr. Industrie 27. 642—44.) LESZYNSKI.

E. Calzavara, *Einige Bemerkungen über die Körper, welche die Silberhaloide in Gelatine aktivieren bzw. ihre Empfindlichkeit bestimmen*. (Bull. Soc. Franç. Photographie [3] 16. 56—59. März. — C. 1929. I. 2723.) LEISTNER.

H. Cuisinier, *Brenzcatechinentwickler ohne Sulfid*. Vf. empfiehlt Brenzcatechinentwickler ohne Sulfid 1. zur Erzielung brauner Töne auf Papier u. Diapositiv; 2. zur Entw. von Aufnahmen mit großen Helligkeitskontrasten. Vorratslsgg.: I. Brenzcatechin 4 g, Milchsäure 10 Tropfen, dest. W. 100 ccm. II. K₂CO₃ 25 g; gekochtes W. 100 ccm. Zum Gebrauch: a) für braune Töne: W. 110 ccm, Lsg. I 10 ccm, Lsg. II 10 ccm, KBr 10%/o: 15—30 Tropfen; b) zur Negativentw.: W. 90 ccm, Lsg. I 5 ccm, Lsg. II 10 ccm.

Die Negative müssen reichlich belichtet sein. (Rev. Française Photographie 10. 185 bis 186. 15/6.) LEISTNER.

A. Steigmann, *Die Trockentemperaturabhängigkeit der Fuchsin-desensibilisierung*. Vf. berichtet über neue Verss. der „Nur-Naßdesensibilisierung“ (vgl. C. 1929. II. 687). Während mit Fuchsin 1:20 000 die Verss. nicht bestätigt werden konnten, war bei Konz. 1:200 000 u. 1:1000 000 die Desensibilisierung wieder reversibel: Rückgang der Empfindlichkeit von 72° E. H. auf 62° mit Fuchsin naß, Wiederanstieg auf 72° bei völliger Trocknung. (Photogr. Industrie 27. 714. 3/7.) LEISTNER.

—, *Ein desensibilisierender Hinterguß als Lichthofschutz*. Zur Herst. eines Lichthofschutzlackes für panchromat. Platten, der beim Auflösen im Entwickler desensibilisierend wirkt, empfiehlt Vf. folgendes Rezept: I. Kolophonium 125 g, Methylalkohol 937 cem; zu dieser Lsg.: Na-Lauge 40° Bé.: 63 cem, Phenosafranin 9 g. — II. Dextrin (gelb) 80 g; NH₄Cl 10 g. W. 500 cem. — III. Sd. A. 500 cem, Phenosafranin 7 g; gebrannte Terra di Sienna 15 g. — I + II + III sorgfältig mit einem Spatel gemischt u. auf die Rückseite der Platte aufgetragen. Bei der Entw. kann nach 2 Min. rotes Licht benutzt werden. (Rev. Française Photographie 10. 197. 1/7.) LEISTNER.

G. P. Müller, *Mikrophotographie*. Vf. beschreibt, wie sich mit Hilfe einer gewöhnlichen Kamera u. eines Mkr. Mikrophotographien herstellen lassen u. zeigt an einigen Abb. so erhaltene Bilder. (Zellstoff u. Papier 9. 366—67. Juni.) BRAUNS.

F. J. Tritton, *Eine Methode zur Erhöhung der Empfindlichkeit von Bichromatgelatine*. Vf. empfiehlt den Zusatz von Metallsalzen zum Sensibilisierungsbad. Es sind solche Metallsalze brauchbar, deren Chromat oder Hydroxyd bei einem p_H-Wert gefällt wird, der wenig höher liegt als der p_H-Wert der Gelatine. Vor allem sind die Chloride von La u. Ce geeignet. Es müssen reine Bichromatbäder — ohne Säure- oder Alkaliüberschuß — verwendet werden. Für Kohledrucke empfiehlt Vf. K₂Cr₂O₇: 2 1/2 Teile; H₂O: 100 Teile; 10% Lsg. von CeCl₃: 2 Teile. Die Empfindlichkeit wird auf 4-fache gesteigert, die Schichten sind jedoch nur kurze Zeit haltbar. Anstatt die Ce-Lsg. dem Bichromatbad zuzusetzen, kann man sie auch als „Entwickler“ verwenden. (Photographic Journ. 69. 281—83. Juni.) LEISTNER.

Roberto Sesma, *Neue Methode zur Erlangung direkter photographischer Positive*. Zunächst wird die Aufnahme wie üblich entwickelt. Danach unterbricht man in Essigsäure u. wässert gut. Hierauf kommt das Negativ in folgendes Bleichbad: CuSO₄: 10 g; KBr 8 g; Chromsäure 1 g; H₂O 1 l. Darin bleicht das Ag-Bild vollständig aus. Nach gründlicher Wässerung muß das Negativ vollständig trocken u. kann danach bei Tageslicht zum Positiv entwickelt werden. Hierzu soll ein Rapidentwickler mit viel Alkalicarbonat verwendet werden. Sobald ein genügend kräftiges Bild erreicht ist, spült man rasch ab u. fixiert. Das Verf. gibt die besten Resultate mit Film; Platten u. Papier geben leicht einen Schleier. (Bull. Soc. Franç. Photographie [3] 16. 108 bis 110. April.) LEISTNER.

Société de Photochimie „Elka“, Nizza, *Herstellung von zur Übertragung geeigneten Bromsilbergelatinebildern durch doppelte Entwicklung*, 1. dad. gek., daß die belichtete Schicht zunächst mit einem härtenden Entwickler teilweise entwickelt u. dann mit einem nicht härtenden Entwickler fertig entwickelt wird. — 2. dad. gek., daß im Anschluß an die Entw. nach Entfernung der ungehärteten Gelatineteile die Zwischenräume zwischen den Gelatinereserven einer Reinigung, z. B. mit mechan. Mitteln, wie Abreiben mit in A. suspendierter Schlammkreide, unterzogen werden. — 3. dad. gek., daß nach der doppelten Entw. des Bildes oder an Stelle der nicht härtenden Entw. in der zweiten Stufe eine längere, nicht härtende Entw. bei weißem Licht, z. B. Tageslicht, bis zur vollkommenen Schwärzung des Bromsilberbildes vorgenommen wird. — 4. dad. gek., daß Bromsilbergelatine zur Verwendung kommt, die zwecks Verminderung der Lichtstreuung stark gefärbt ist, zweckmäßig mit einem Farbstoff, der, wie z. B. Kongorot, die Bromsilberverb. nicht beeinflusst. — Wenn man die Härtung der Gelatineteile mittels z. B. CH₂O vervollständigt u. weiter die Zwischenräume zwischen den Gelatineteilen metallisiert, z. B. durch Versilberung, Verkupferung, Verstählung auf mechan. Wege, durch Tauchverf. oder galvan., so erhält man Metallflächen, die sich zur Herst. von Gravüren nach einer Vielzahl von Verff. eignen. (D. R. P. 478 233 Kl. 57b vom 5/3. 1926, ausg. 21/6. 1929. F. Prior. 8/2. 1926.) ENGEROFF.