

Chemisches Zentralblatt.

1929 Band II.

Nr. 25.

18. Dezember.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Tenney L. Davis, *Paul Schützenberger*. Gedächtnisrede auf PAUL SCHÜTZENBERGER anlässlich seines 100. Geburtstages am 23/12. 1829. (Journ. chem. Education 6. 1403—14. Sept. Cambridge, Massachusetts Technol. Inst.) WRESCHNER.

A. Westgren, *Richard Zsigmondy* †. Nachruf. (Metall-Wirtschaft 8. 1059—60. 1/11.) KALPERS.

George W. Bennett, *Ein Laboratoriumsversuch über die Siedekurven nichtazeotroper binärer Gemische*. Genaue Anleitung zur Best. von Siedekurven der Gemische: Methylalkohol-W., Aceton-W. u. Essigsäure-W. (Journ. chem. Education 6. 1544—49. Sept. Pennsylvania, Grove City Coll.) WRESCHNER.

Paul Kubelka, *Eine allgemeinere Formulierung des Phasengesetzes*. Es wird eine allgemeinere Formulierung des Phasengesetzes abgeleitet, die auch für Systeme gilt, deren Gleichgewichtszustand durch eine bestimmte räumliche Anordnung der Phasen bedingt ist. Die neue Formulierung gestattet insbesondere auch die phasentheoret. Behandlung elektrochem. Gleichgewichte (galvan. Ketten). (Ztschr. Elektrochem. 35. 335—37. Juni. Aussig, Tschechoslowakei.) WRESCHNER.

Charles A. Kraus und Stanley W. Glass, *Flüssige Mischungen von Tellur und Natriumtellurid*. I. *Spezifischer Widerstand als eine Funktion von Zusammensetzung und Temperatur*. Nach PELLINI u. QUERCIGH (Atti Acad. Lincei [5] 19 [1910]. II. 350) sind Na u. Te im fl. Zustande vollkommen l., mit Ausnahme einer Mischungslücke zwischen 25 u. 37% Na. Vff. untersuchten das System sowohl in bezug auf die elektr. Leitfähigkeit, wie durch therm. Analyse (vgl. das folgende Ref.); die Beobachtungen von PELLINI u. QUERCIGH konnten in bezug auf die Mischungslücke nicht bestätigt werden, fl. Na u. Te sind in allen Verhältnissen mischbar. — Die Reinigung von Te wird beschrieben. Die Darst. von Na_2Te erfolgte durch Synthese in fl. NH_3 ; durch Zugabe von weiterem Te wurden die Gemische hergestellt. Gemessen wurde in einem Quarzgefäß unter N_2 ; zwischen den Elektroden befand sich eine Capillare, so daß die Kapazität groß war. Gerührt wurde durch geeignetes Durchdrücken von N_2 durch die Schmelze. Die Messungen umfassen Präparate, die bis zu 54% Na enthalten, u. Temp. zwischen 350 u. 500°. Die Te-reichen Gemische leiten sehr gut, scheinbar metall., die Na_2Te -reichen wesentlich schlechter, offenbar elektrolyt. Der Widerstand nimmt durchweg exponentiell mit der Temp. ab. — Beim Beginn des Erstarrons zeigte sich eine Richtungsänderung der Leitfähigkeits-Temp.-Kurve; auch dann, wenn Unterkühlung eintrat, ließ sich auf die Temp. der Primärerstarrung sicher extrapolieren. Bei der Zus. Na_2Te_8 zeigte sich bei 436° ein Sprung in der Leitfähigkeitskurve, der zeigt, daß hier eine kongruent schmelzende Verb. vorliegt. (Journ. physical Chem. 33. 984 bis 994. Juli.) KLEMM.

Charles A. Kraus und Stanley W. Glass, *Flüssige Mischungen von Tellur und Natriumtellurid*. II. *Phasendiagramm des Systems $\text{Te-Na}_2\text{Te}$* . (I. vgl. vorst. Ref.) Die Aufnahme des Schmelzpunktdiagramms erweist die Richtigkeit des aus den Leitfähigkeitsmessungen gezogenen Schlusses, daß Te u. Na_2Te im Schmelzflusse in allen Verhältnissen mischbar sind. Für das Diagramm wurden aus den therm. Effekten auch die durch Leitfähigkeit bestimmten Primärerstarrungen herangezogen. — Es existieren außer Na_2Te noch Na_2Te_8 (schmilzt kongruent bei 436°), sowie eine Verb., die ein verdecktes Maximum mit einem Umwandlungspunkt bei 355° besitzt u. wahrscheinlich Na_2Te_2 ist. Außerdem zeigen sich zwei Eutektica bei 402,5° (feste Phasen Te u. Na_2Te_8) u. 319° (feste Phasen Na_2Te_8 u. Na_2Te_2). Zwischen 40 u. 50° Atom-% Na steigt die Kurve der Primärerstarrung sehr steil zum F. des Na_2Te , der nach Literaturangaben etwa bei 1000° liegt. (Journ. physical Chem. 33. 995—99. Juli. Providence [R. J.], BROWN Univ.) KLEMM.

R. M. Langer, *Quantenmechanik der chemischen Reaktion*. Vom klass. Standpunkt ist es unverständlich, warum eine chem. Rk. erst bei Zuführung eines ganz bestimmten Energiebetrages eintritt; ebenso erscheint es unmöglich, von diesem Standpunkt, daß in gewissen Gebieten die potentielle Energie größer sein könnte als die Gesamtenergie. Beides ist von der Quantentheorie aus verständlich. Als Vereinfachung ist dabei die Annahme zulässig, daß Atome, die einander nahe gebracht werden, durch die gleichen Funktionen beschrieben werden können, als wenn sie voneinander getrennt wären. Im Gegensatz zu früher hat man jetzt eine so große Auswahl für die atomist. Bilder chem. Prozesse, daß die Schwierigkeit in der Auswahl eines geeigneten Modells besteht. Das gewählte Modell hat eine Potentialkurve mit einem Minimum. Besitzen die beiden in der chem. Rk. zusammentretenden Systeme ein gemeinschaftliches Energieniveau, so läßt sich eine geeignete Lsg. der Wellengleichung zusammensetzen. Brauchbar für die Rechnung sind hier die Methoden der Störungstheorie. Wenn die Energieniveaus zweier quantenmäßig zulässiger Zustände übereinstimmen, so kann das System zwischen diesen beiden Zuständen hin- u. herschwanken, was dann eine chem. Rk. darstellt. Doch ist hierfür Bedingung, daß einer dieser Zustände nicht der n., sondern bereits ein angeregter Zustand ist. Dies gibt ein Bild für die sogenannte Aktivierung bei chem. Rk. Die Rk.-Geschwindigkeit hängt von den äußeren Bedingungen, wie Druck u. Temp., ab, da diese bestimmen, welcher Bruchteil der Moleküle sich in dem für die Rk. günstigen Quantenzustand befindet. Der Übergang von cis- in trans-Form kann so gedeutet werden. Bei photochem. Umwandlungen dieser beiden Arten von Formen wird der Einfluß der Wellenlänge als solcher der verschiedenen Größe des Energiequanten verständlich. Die Katalyse wird als Abänderung der Potentialkurve durch den Katalysator aufgefaßt. Durch die Form der Potentialkurve mit Minimum wird der Übergang von d- in l-Pinen u. umgekehrt erklärt. Ebenso gehören hierher Zers., bei denen ein Teil des Moleküls aus zentraler symm. Lage entfernt wird. (Physical Rev. [2] 34. 92—108. 1/7. Washington, Bureau of Standards.) BYK.

Louis S. Kassel, *Monomolekulare Reaktionen*. Vf. ist in einigen Punkten mit der Anwendung der Quantenmechanik auf monomolekulare Rk. durch BOURGIN (C. 1929. II. 691) nicht einverstanden. Er hält es beispielsweise zur Deutung der Aktivierungsgeschwindigkeit oder zur Erklärung des Kurvenverlaufs der potentiellen Energie für komplizierte Moleküle für zweckmäßiger, anzunehmen, daß aktivierte Moleküle sich von den übrigen durch ein größeres Maß innerer Energie unterscheiden, das sich frei auf alle Schwingungsarten verteilen kann, daß ferner die Zeit zwischen Aktivierung u. Rk. zur Verteilung der inneren Energie des aktivierten Moleküls an die richtige Stelle notwendig sei. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 15. 601—03. Juli. California, Gates Chem. Lab., California Inst. Technol.) PIETSCH-WI.

Edmund John Bowen und **Alexander Corry Cavell**, *Versuche über die Oxydation von Phosphordampf*. (Vgl. C. 1927. II. 1438.) Vff. bestimmen die Änderung der Leuchtintensität bei der Oxydation von trockenem P mit der Temp. u. dem O₂-Druck u. mit Zusätzen von Aceton, Cl₂, SO₂ oder Ä. Die Unterss. werden an P-Dampf ausgeführt, der von einem N₂-Strom bei 26,7° mitgerissen wird. Bei Temp. zwischen 60 u. 380° u. O₂-Drucken von 40—350 mm Hg ändert sich die Leuchtintensität nicht wesentlich, entsprechend dem angenommenen Kettenmechanismus der Oxydation. Aceton beeinflußt von einer Konz. von 0,14% an die Intensität etwa proportional seiner Konz., unabhängig vom O₂-Druck; umgekehrt setzt SO₂ die Intensität merklich herab, noch stärker Cl₂, das in höheren Konz. sogar Auslöschung bewirken kann; Cl₂ scheint in Kombination mit P die Bldg. von O₂-Rk.-Ketten anzuregen. Ä. hat, auch wenn seine Menge das 50-fache des O₂ beträgt, keinen Einfluß auf die Leuchtintensität, im Gegensatz zu der starken Wrkg. kleiner Ä.-Mengen bei feuchten O₂-P-Gemischen. (Journ. chem. Soc., London 1929. 1920—26. Sept. Oxford.) R. K. MÜ.

Heinrich Wieland und **Wilhelm Franke**, *Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge*. XVII. *Über das Verhältnis der Oxydationsgeschwindigkeiten von molekularem Sauerstoff und Hydroperoxyd*. (XVI. vgl. C. 1929. II. 20.) Das Auftreten von Wasserstoffperoxyd bei Autoxydationsrkk. (z. B. von Hydrochinon oder Kobaltverbb.) wird von Vff. bekanntlich als Beweis für ihre „Dehydrierungstheorie“ angeführt. Bei der Autoxydation von zweiwertigem Fe konnte jedoch niemals H₂O₂ aufgefunden werden, weshalb mitunter angenommen wird, daß zweiwertiges Eisen mit (molekularem) O₂ ein höheres Oxyd bildet, das mit weiterem Fe^{III} dreiwertiges Fe bildet. Zu den

bereits früher (C. 1928. II. 957) gegen diese Annahme geäußerten Argumenten fügen Vf. nunmehr den Nachweis, daß *auf Grund des bestehenden Verhältnisses V der Rk.-Geschwindigkeiten von O_2 u. H_2O_2 (in Eisensystemen) der Nachweis von H_2O_2 in dem fraglichen Falle unmöglich ist.* V war bei $p_H = 7, 5, 4$ bzw. $< 1/600, 1/2000, 1/2800$; in stärker saurer Lsg. verlief die Rk. mit O_2 zu langsam, die mit H_2O_2 wurde noch bei $p_H = 2,3, 1,4$ u. $-0,3$ durchgeführt. Mit diesem Ergebnis stimmt der Befund (XVI. Mitt., 1. c.) überein, daß bei der Autoxydation von metall. Fe H_2O_2 bei $p_H = 7$ u. > 7 (nicht aber im sauren Gebiet) nachgewiesen werden konnte. — Im Zusammenhang damit verfolgte Vf. auch die Autoxydation u. H_2O_2 -Oxydation von Cuprosalz u. Hexacyanokobaltokalium kinet.; bei beiden Rkk. war schon früher H_2O_2 nachgewiesen worden. Das Kobaltsalz wird beim Schütteln seiner Lsg. mit reinem O_2 nur von letzterem, nicht vom gebildeten H_2O_2 oxydiert; bei sinkender O_2 -Konz. in der Gasphase beteiligt sich auch das H_2O_2 an der Oxydation, wie die (jodometr.) Best. des letzteren am Versuchsschluß u. Verss. mit Kobaltsalz u. H_2O_2 in N_2 -Atmosphäre ergaben. Bei Verss. gleichzeitiger Einw. von H_2O_2 u. O_2 auf das Komplexsalz ergab sich das Verhältnis V zu etwa 5. — Bei den analog durchgeführten Verss. mit Cuprosalz (es wurde Cuprochlorid in salzsaurer NaCl-Lsg. verwendet) wurde weiterhin auch der Einfluß des p_H untersucht, der merkwürdigerweise auf die O_2 -Rk. sehr gering war u. nur in stark sauren Lsgg. merkbar wurde, während die H_2O_2 -Rk. in solchem Medium sich stark verlangsamte. In den untersuchten Lsgg. mit $p_H = 7, 5, 4, 2,3, 1,4, -0,3$ war V bzw. 2, 12, 12, 60, 60. Bei der Autoxydation von Cuprosalz ist also nur in saurer Lsg. H_2O_2 nachzuweisen, was den früheren, gegen die Angaben von TRAUBE (C. 1882. 353) sprechenden Befund von WIELAND (C. 1924. I. 2058) aufklärt. — Hexacyanokobaltokalium läßt sich auch mit *Chinon* oder *Methylenblau* bei Abwesenheit von Sauerstoff glatt in die Kobaltverb. überführen, was wiederum das Vorliegen einer typ. Dehydrierungsrk. erweist. (LIEBIGS Ann. 473. 289—300. 20/8. München.) BERGM.

Susumu Miyamoto, *Über die Oxydation von Natriumsulfid durch Luft bei Gegenwart von Ferrohydroxyd und eine Theorie der negativ induzierten Reaktion.* (Scient. Papers Inst. physical. chem. Res. 11. 81—92. 26/6. — C. 1929. II. 2143.) KLEMM.

Arthur F. Scott, *Untersuchungen über die Löslichkeiten der löslichen Elektrolyte. I. Beziehungen zwischen den Temperaturkoeffizienten.* Vf. versucht, einige theoret. Erklärungen über Regelmäßigkeiten betreffend die Löslichkeit von II. Salzen zu geben auf Grund folgender Annahme: Im gesätt. Zustand sind die Kräfte, die die Ionen D u. X zum Gitter vereinigen wollen (Gitterenergie Φ_{DX}) gleich denen, die sie in Lsg. halten (1. Wärmebewegung u. 2. die Anziehung der W.-Dipole). Während Φ prakt. temperaturunabhängig ist, sind die entgegengesetzten Kräfte stark temperaturabhängig. Es wird allgemein gelten, daß $N_{DX} = \Phi_{DX} \cdot f_D(T)$, wobei N_{DX} die Löslichkeit in Moll. W./Moll. Salz ist, Φ_{DX} einen konstanten Parameter darstellt, während $f_D(T)$ die temperaturabhängigen Glieder zusammenfaßt. Nun wird nach FAJANS (vgl. C. 1922. I. 165) angenommen, daß in stark konz. Lsgg. dieser Anteil im wesentlichen durch ein Ion bestimmt wird, z. B. in der Reihe KCl, KBr u. KJ vom K^+ ; demnach ist für alle Salze mit dem gleichen dominierenden Ion $f_D(T)$ gleich. Durch Differentiation der genannten Gleichung ergibt sich 1. daß das Verhältnis der Temp.-Koeffizienten der Löslichkeit für jede gegebene Temp. von zwei Salzen mit gleichem dominierenden Ion unabhängig von der Temp. ist u. daß ferner das Verhältnis des Temp.-Koeff. der Löslichkeit bei einer Temp. zu der bei einer anderen Temp. für alle Salze mit dem gleichen dominierenden Ion konstant ist. — Die Gültigkeit dieser Regeln wird an einer Reihe von Alkalihalogeniden (KCl, KBr, KJ, RbCl, CsCl) gezeigt. Näheres hierüber sowie über Kryohydrat. Punkt, den Siedepunkt sowie über Lsgg., die über den Kp. erhitzt sind, muß im Original nachgelesen werden. Ferner wird die Gültigkeit der Beziehungen an NH_4 - u. Sr-Halogeniden sowie an den Bicarbonaten von Na, K u. NH_4 gezeigt; die „dominierenden“ Ionen sind NH_4^+ , Sr^{++} u. HCO_3^- . — Zur Prüfung der genannten Beziehungen trug Vf. die Löslichkeiten N gegen die von KCl bei gleicher Temp. auf. Es ergaben sich Gerade, wie die Theorie verlangt. In einer Reihe von Fällen bestanden die Kurven jedoch aus zwei geradlinigen Stücken, die einen Winkel miteinander bildeten. Bei anderen Darst.-Arten der Löslichkeitskurven waren diese Knicke nicht aufgefallen. Vf. kann über die Ursache für diese Richtungsänderung der Löslichkeitskurve nichts Bestimmtes aussagen, vermutet aber, daß eine Änderung der Φ -Funktion eintritt, vermutlich infolge irgendeiner Änderung in den Eigg. des „untergeordneten“ Ions. (Journ. physical Chem. 33. 1000—14. Juli. Houston [Texas].)

KLEMM.

J. A. V. Butler, *Das gegenseitige Aussalzen von Ionen*. Da die bekannte Gleichung von DEBYE a) $\log f = -A\sqrt{\mu}/(1 + C\sqrt{\mu})$ nur für stark verd. Lsgg. gilt, versuchte HÜCKEL, sie durch Berücksichtigung der Änderung der DE. auch für konzentriertere Lsgg. zu erweitern u. erhielt b) $\log f = -A\sqrt{\mu}/(1 + C\sqrt{\mu}) + B\mu$, wobei B sich auf die Erniedrigung der DE. bezieht. Diese Gleichung gibt zwar qualitativ die Tatsachen richtig wieder, jedoch ist es zweifelhaft, ob diese Bedeutung von B richtig erkannt ist. Wenn man ein Ion von einem entfernten Punkt in die Nähe eines anderen Ions bringt, so muß es Moll. des Lösungsm. aus der Nähe dieses Ions verdrängen u. man erhält für die Arbeit $w = e\psi + (\alpha' - \alpha'')/2 \cdot E^2 \delta v$, wenn α' die Polarisationskonstante des Lösungsm., α'' die des herangebrachten Ions ist. Die mathemat. Weiterbehandlung führt jedoch zu einem Ausdruck, für den eine Lsg. nicht gegeben werden kann. Um daher abzuschätzen, ob der Einfluß überhaupt 1. oder 2. Ordnung ist, benutzt Vf. eine rohere Methode. Es wird getrennt die Verschiebung der Ionen um ein gegebenes Ion infolge der Wrkg. des elektr. Feldes der Lösungsm.-Moll. u. sein Einfluß auf den Aktivitätskoeffizienten der Lsg. berechnet. — Für die Verteilung von zwei Arten von neutralen Moll. im Kraftfeld eines Ions ergibt sich zunächst eine Gleichung, die ident. ist mit der von DEBYE u. MC AULEY (C. 1925. I. 1554), obwohl die Ableitung ganz anders ist. Das gegenseitige Aussalzen von Ionen beruht 1. auf den Kräften, die die Ionen aufeinander u. 2. auf das Lösungsm. ausüben. Benutzt man für 1 den Ansatz von DEBYE u. HÜCKEL u. für 2 das Ergebnis der vorstehenden Berechnungen des Vf., so bekommt man einen Ausdruck für das Glied B der Gleichung b, der wesentlich kleinere Änderungen der DE. verlangt als die HÜCKELsche Ableitung. (Journ. physical Chem. 33. 1015—23. Juli. Edinburgh, King's Buildings.)

KLEMM.

Nicholas A. Milas, *Studien über homogene Katalyse*. Im Gegensatz zu der in der Literatur bis zur jüngsten Zeit herrschenden Ansicht, daß negative Katalysatoren bei Autoxydationen leicht oxydabel sein müßten, bleibt, wie in quantitativen Vers. gezeigt wird, *Anthrachinon* als negativer Katalysator bei der Oxydation von *Anethol* bis zum Schluß der Rk. unoxidiert. Zwischen der Konz. des negativen Katalysators C , der „maximalen Sauerstoffabsorptionsgeschwindigkeit“ v_m , die, wie gezeigt wird, ein ausgezeichnetes Charakteristikum einer Autoxydation darstellt — [vgl. dazu MILAS, C. 1929. I. 646] — u. der zur Erreichung dieser Geschwindigkeit notwendigen Zeit t besteht die empir. Beziehung $v_m = k \cdot t/C^{1/2}$. Die Gleichung gilt sowohl für Anthrachinon wie für Benzochinon als Katalysatoren bei der Anetholoxydation. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 15. 596—601. Juli. Massachusetts, Res. Lab. organ. Chem., Massachusetts Inst. Technol.)

PIETSCH-WILCKE.

Kurt Leschewski und **K. A. Hofmann**, *Über die Oxydation von Ammoniak am Kalk zu Kalksalpeter*. (Gemeinsam mit *Helene Galotti*.) (Vgl. C. 1927. II. 791.) Vf. hatten früher beobachtet, daß man bei auffallend niedrigen Temp. (300—360°) Ammoniak-Luft-Gemische an alkal. Oberflächen ohne Verlust zu Salpeter oxydieren kann; gewisse Aktivatoren, z. B. NiO, CuO usw., sind erforderlich, um die Rk.-Geschwindigkeit zu steigern. Jedoch muß, wie neuere Vers. zeigten, sorgfältig dafür gesorgt werden, daß die Temp. des ein- u. austretenden Gases unter 300° bleibt, da sonst im Gasraum Abbau zu N_2 eintritt. Als alkal. Mittel von größter Oberfläche ist besonders geeignet ein zu Pulver gelöschter Kalk mit geringen Mengen der früher genannten Schwermetalloxyde, die gleichmäßig u. in feinsten Verteilung darin untergebracht sein müssen. Hierbei ergaben sich, wenn ein geeigneter Ofen — Beschreibung im Original — benutzt wurde, sehr gleichmäßige Ausbeuten, so daß der Einfluß verschiedener Faktoren untersucht werden konnte. Das Optimum der Temp. liegt bei 360°. Um hohe Nitratausbeuten zu erzielen, ist erforderlich, die W.-Konz. des Gastromes auf ~ 120 mm zu bringen, damit der Kalk kein W. abgibt; denn nicht das CaO , sondern das $Ca(OH)_2$ ist wirksam; überschüssiger W.-Dampf vermindert die Ausbeute wieder. Die Konz. des Kalks an Aktivator (CuO) ist bei einem Geh. von 0,2—2,5% Cu unwesentlich dafür, wieviel von dem umgesetzten NH_3 in Nitrat verwandelt wird. Dagegen steigt der Umsatz, d. h. die vom Kalk aufgenommene u. verbrauchte NH_3 -Menge, mit der Konz. an CuO. Der Geh. des Gases an NH_3 soll — wegen der geringeren Alkalität des Kalks — nicht mehr als 2,5% betragen. Mit steigender Strömungsgeschwindigkeit sinkt sowohl der Prozentsatz des umgesetzten NH_3 , wie auch die auf das umgesetzte NH_3 bezogene Ausbeute an Salpeter, letztere allerdings nur wenig; offenbar wird durch das schnell bewegte Gas das zuerst gebildete Rk.-Prod. teilweise

vom Kontakt weggeblasen u. erleidet so im Gasraum den schädlichen Zerfall in N₂ u. H₂. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2509—14. 9/10. Berlin, Techn. Hochsch.) KLEMM.

Harry Medforth Dawson und William Lowson, Säure- und Salzwirkungen bei katalytischen Reaktionen. XX. Die Ionisation von Säuren in Salzlösungen. (XIX. vgl. C. 1929. II. 379.) Die katalyt. Wrkg. eines undissoziierten Säurerestes bei der Anwendung von gemischten HCl-NaCl-Lsgg. müßte sich mit der katalysierten Rk. ändern (sie müßte durch a/K^{1-n} dargestellt werden); da dies bei der Zuckerinversion, der Esterhydrolyse u. der Ketoenolumwandlung von Aceton tatsächlich nicht der Fall ist, wird geschlossen, daß kein undissoziierter Rest mit merklicher katalyt. Wrkg. vorhanden sein kann, daß also Verss. mit HCl einen zuverlässigen Maßstab für die katalyt. Aktivität des H' in Salzlsgg. liefern, wobei ein merklicher Einfluß der Einw. von Cl' auf H' nicht zu beobachten ist. Zwischen den katalyt. Koeffizienten der undissoziierten Moll. (k_m), des H' (k_h) u. der Ionisationskonstanten K besteht nach den Beobachtungen bei der Acetonjodierung die Beziehung $k_m/k_h = 3,0 \cdot K^{0,64}$. Aus der katalyt. Wrkg. verschiedener organ. Säuren auf die Hydrolyse von Äthylacetat in NaCl-Lsgg. (Konz. x) werden die Ionisationskonstanten K_x ermittelt; sie werden durch die Salzkonz. bei allen Säuren in gleicher Weise beeinflusst, indem sie bei $x = 0,5-1$ Mol/l ein Maximum (60—70% über dem Wert K_0 der salzfreien Lsg.) zeigen. Es ergibt sich die Beziehung: $R_x = \log K_x/K_0 = a\sqrt{x} - b x$ (die Konstanten a u. b nahezu unabhängig von der Natur der Säure); diese Beziehung ist quantitativ unvereinbar mit dem durch Anwendung der DEBYE-HÜCKELschen Theorie gewonnenen Wert von R_x . Im Widerspruch mit der Ionenstärkehypothese würde demnach der Aktivitätskoeffizient eines Elektrolyten von der Natur des Elektrolyten u. der Ionenumgebung abhängen. (Journ. chem. Soc., London 1929. 1217—29. Juni.) R. K. MÜLLER.

Harry Medforth Dawson, Charles Randall Hoskins und Jesse Eyre Smith, Säure- und Salzwirkungen bei katalytischen Reaktionen. XXI. Die katalytischen Wirkungen der Oxalsäure in der ersten und zweiten Dissoziationsstufe. (XX. vgl. vorst. Ref.) Vf. untersuchen die katalyt. Wrkg. der Oxalsäure in ihren zwei Dissoziationsstufen auf die Acetonjodierung (Acetonkonz. 20 ccm/l) bei 25°. Die berechneten Rk.-Geschwindigkeiten stimmen mit den beobachteten befriedigend überein, wenn folgende katalyt. Koeffizienten angenommen werden: $k_{H_2C_2O_4} = 210 \cdot 10^{-6}$, $k_{HC_2O_4'} = 13 \cdot 10^{-6}$, $k_{C_2O_4''} = 1,0 \cdot 10^{-6}$, $k_{H'} = 465 \cdot 10^{-6}$. In KCl-Lsgg. (Konz. x) zeigt auch die Ionisationskonstante der Oxalsäure ein Maximum bei $x = 0,4-0,5$ Mol/l. Bei gemischten Lsgg. von Oxalsäure u. KHC₂O₄ ergibt sich innerhalb des durch die beschränkte Löslichkeit dieses Salzes gegebenen Konz.-Intervalls ebenfalls ein deutliches Minimum der Rk.-Geschwindigkeit, das aber nur etwa 15% u. weniger unter dem Wert für salzfreie Lsgg. liegt, woraus geschlossen wird, daß in diesen die interion. Kräfte nur eine geringe Rolle spielen. Die katalyt. Wirksamkeit der zweiten Dissoziationsstufe wird in gemischten Lsgg. von KHC₂O₄ u. K₂C₂O₄ untersucht. Das Ion HC₂O_{4'} tritt in seiner katalyt. Wrkg. als Säure auf, seine Tendenz H' abzudissoziieren überwiegt in dieser Hinsicht die Tendenz zur Bldg. elektr. neutraler Moll. durch Verb. mit H'. (Journ. chem. Soc., London 1929. 1884—95. Sept. Leeds, Univ.) R. K. MÜLLER.

Robert Boyle, Der skeptische Chemiker. Verkürzt hrsg. u. übers. von Eduard Färber u. Moritz Färber. Leipzig: Akadem. Verlagsges. 1929. (108 S.) 8°. = Ostwalds Klassiker d. exakten Wissenschaften Nr. 229. In Lw. kart. M. 6.40.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

E. Madelung, Die Lorentz-Invarianz der Diracschen Theorie in Vektorform. (Ztschr. Physik 57. 573—74. 3/10. Frankfurt a. M.) LORENZ.

W. Alexandrow, Bemerkung über den Impuls der Lichtquanten. (Vgl. C. 1929. II. 2634.) Es wird die „korpuskelhafto“ Struktur des Energie- u. Impulsflusses in der nach WEYL-EDDINGTON erweiterten MAXWELLSchen Elektrodynamik u. auch des Flusses der DIRACSchen Wellentheorie der Materie charakterisiert. (Ann. Physik [5] 2. 646—48. 26/8. Zürich.) LESZYNSKI.

J. Kudar, Die wellenmechanische Bedingung für die Stabilität der Atomkerne. Vf. berechnet unter Zugrundelegen der Annahme, daß das Potential innerhalb des Atomkerns Null ist u. außerhalb des Kernes das COULOMBSche Potential gilt, den Stabilitätsradius des Atomkerns. Die Kernradien der radioaktiven Elemente sind größer als der Stabilitätsradius für α -Teilchen, aber kleiner als der für Protonen. So läßt sich das Fehlen von Protonenstrahlen radioakt. Herkunft erklären. Der Stabilitäts-

radius nimmt mit wachsender Kernladung ab, so daß die Bildung höherer Elemente notwendigerweise zum α -Zerfall führt. (Ztschr. Physik 57. 710—12. 3/10. Berlin.) **LOR.**

Boris Podolsky und Linus Pauling, *Die Verteilung des Moments in wasserstoff-ähnlichen Atomen*. Die Wahrscheinlichkeitsdichte dafür, daß ein Elektron bestimmte Momente besitzt, ist durch das Quadrat des absol. Betrages der für das Moment charakterist. Eigenfunktion gegeben. Dieses wird für wasserstoffähnliche Atome berechnet. Es wird gezeigt, daß die Wurzel aus dem mittleren Quadrat des Gesamtmoments gleich dem Moment des Elektrons in einer BOHRschen Kreisbahn mit der gleichen Gesamtquantenzahl ist. (Physical Rev. [2] 34. 109—16. 1/7. Berkeley, Univ. von Kalifornien.) **BYK.**

Philip M. Morse, *Zweiatomige Moleküle nach der Wellenmechanik. II. Vibrationsniveaus*. (I. vgl. C. 1929. II. 2410.) Die exakte Lsg. der SCHRÖDINGERSchen Gleichung wird, soweit sie die Kernbewegung betrifft, durch eine geeignete Annahme über die Potentialfunktion gewonnen. Dadurch ergeben sich die Niveaus für die Vibrationsenergie. Es wird ein empir. Gesetz für die klass. Vibrationsfrequenz aufgestellt, das sich bis auf 4% für alle zweiatomigen Moleküle u. alle Niveaus bewährt. Die Theorie wird durch Vergleich der berechneten u. beobachteten Linienabstände im Spektrum verschiedener Verb. u. Reste bestätigt. Darunter befinden sich BeO, BO, AlO, C₂, CN, CO, CO⁺, F₂, H₂, H₂⁺, J₂, N₂, N₂⁺, NO, O₂, O₂⁺, SiN. (Physical Rev. [2] 34. 57—64. 1/7. Palmer Physical Lab. Princeton Univ.) **BYK.**

E. Brandenberger, *Systematische Darstellung der kristallstrukturell wichtigen Auswahlregeln tetragonaler Raumsysteme*. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 71. 452—500. Sept. Zürich, Techn. Hochsch.) **KLEVER.**

Teiichi Ito, *Berichtigung zu der Arbeit „Isogonale Polyeder und Partikelgruppen“*. (Vgl. C. 1929. II. 968.) Berichtigung einiger Formeln, die die Beziehungen zwischen dem Flächensymbol, den kristallograph. Konstanten u. den GOLDSCHMIDTSchen Winkeln ausdrücken. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 71. 536—38. Sept. Manchester.) **KLEVER.**

D. Motzok, *Substitutionstheorie als Analyse der Symmetrieklehre*. Es wird gezeigt, daß es möglich ist, eine Substitution geometr. durch Anwendung des Begriffes der dreiliniigen Koordinaten darzustellen, es werden also zur Ableitung aller möglichen Symmetriekarten an Stelle der Koordinatenachsen Koordinatenfiguren angewandt. An Hand einer Reihe von Beispielen u. Anwendungen wird die Substitutionstheorie näher erörtert. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 71. 406—11. Aug. Moskau.) **KLEVER.**

Paul Niggli, *Geometrisches zur Theorie der Kristallschiebungen, Translationen und Zwillingsbildungen*. Allgemeine Theorie, die die gewöhnliche Translation als zur Identität führende Schiebung betrachtet u. in analoger Weise behandelt wie die zur Zwillingsbildung führenden Schiebungen. Beide Phänomene handeln lediglich von ausgesetzten Zuständen, die sich bei der homogenen Deformation eines Gitters einstellen können. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 71. 413—51. Sept. Zürich, Techn. Hochsch.) **KLEVER.**

Atomi Osawa und Shujirō Iwazumi, *Röntgenographische Untersuchung von Eisen-Stickstoff-Legierungen*. (Vgl. C. 1929. II. 2407.) Vff. behandeln frisch reduziertes gepulvertes Fe im NH₃-Strom bei erhöhter Temp.; die erhaltenen, N-haltigen Prodd. werden mit einer SIEGBAEN-HADDING-Röhre (Fe-Antikathode, 50 Kilovolt, gleichzeitige Aufnahme von 4 Diagrammen, Expositionszeit 8 Stdn.) röntgenograph. untersucht. Die Resultate erweisen die Existenz zweier Verb., nämlich von Fe₂N n. Fe₄N. Fe₄N krystallisiert kub. mit der Gitterkonstanten 3,86 Å, die Fe-Atome sind flächenzentriert angeordnet, ein N-Atom ist jeweils in einem Elementarwürfel. Die berechnete D. ist 6,57. Fe₂N gehört zum hexagonalen System; die Fe-Atome bilden ein hexagonales Gitter dichtester Packung mit den Konstanten a₀ = 2,743 Å u. c₀/a₀ = 1,59; je ein N-Atom befindet sich in jedem Elementar-Parallelepiped. Die berechnete D. ist 5,02. Vff. erörtern den Mechanismus der bei der N₂-Aufnahme vor sich gehenden Gitterumordnungen. Der aus der Gitterkonstanten des Fe₄N berechnete Wert des N-Atoms zu 1,26 Å steht gut im Einklang mit dem BRAGGSchen, aus anderen N-Verb. berechneten Wert. (Science Reports Tohōku Imp. Univ. [1] 18. 79—89. Mai. Res. Inst. for Iron, Steel and other Metals.) **FRANKENBURGER.**

Ettore Onorato, *Über den Feinbau des Gipses*. Mit Hilfe von Lauediagrammen u. Drehkristallaufnahmen werden die Raumgruppe u. die Feinstruktur des Gipses bestimmt. Die Gitterkonstanten wurden zu a₀ = 10,47 Å, b₀ = 15,15 Å, c₀ = 6,28 Å

u. das Achsenverhältnis (feinbaulich) zu: $a_0 : b_0 : c_0 = 0,6895 : 1 : 0,4132$ u. krystallograph. zu: $a : b : c = 0,6910 : 1 : 0,4145$ bestimmt. Die Molekülzahl in Elementarbereich beträgt 8. Als Raumgruppe konnte C^3_{2h} sichergestellt werden. Eine ausführliche Diskussion der Struktur u. der Lage der Atome u. Gruppen führte zu folgender Struktur des Gipses: Die Ca-Atome liegen zwischen je vier Sauerstofftetraedern, von denen ein jedes ein S-Atom im Schwerpunkt hat. Jedes Ca-Atom berührt vier O-Atome, von denen ein jedes einem der 4 SO_4 -Tetraeder angehört. Ihre Schwerpunkte sind auf (001), wie die Ecken eines Trapezes angeordnet, dessen Schwerpunkt mit demjenigen des Ca-Atoms zusammenfällt. An den Enden einer auf (010) senkrecht stehenden Achse, die durch den Mittelpunkt des Ca-Atoms geht, befindet sich je ein W.-Molekül. Der Komplex bildet eine Art deformierten Oktaeder, da die vier O-Atome nicht völlig in einer Ebene, sondern in den Ecken eines stumpfen Bisphenoids liegen. Übereinstimmend mit WERNERS Theorie des Krystallwassers ist das W. mit dem Ca-Atom verbunden, so daß die chem. Formel des Gipses $(Ca \cdot 2 H_2O)SO_4$, bzw. $(Ca_2 \cdot 4 H_2O)(SO_4)_2$ lauten müßte, während für die Formel des Halbhydrates $(Ca_2 \cdot H_2O)(SO_4)_2$ angenommen werden kann, wobei der Mechanismus des W.-Austrittes noch nicht als geklärt angesehen werden kann. Zum Schluß werden die Strukturen von Gips u. Anhydrit miteinander verglichen. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristalchem. 71. 277—325. Aug. Rom, Ettore Onorato.) KLEVER.

W. H. Zachariasen, *Die Krystallstruktur von Kaliumchlorat*. (Vgl. C. 1929. I. 8.) Die röntgenograph. Unters. der Krystallstruktur der monoklinen, holoedr. $KClO_3$ -Kristalle ergaben für die Gitterkonstanten die Werte: $a = 4,647 \text{ \AA}$, $b = 5,585 \text{ \AA}$, $c = 7,085 \text{ \AA}$, $\beta = 109^\circ 38'$. Die Elementarzelle enthält 2 Moleküle $KClO_3$ u. als Raumgruppe konnte C^2_{2h} sichergestellt werden. Die aus diesen Daten berechnete D. beträgt 2,28. Die Atomanordnung u. die Parameter werden ausführlich diskutiert. Das K-Atom ist von 9 O-Atomen mit dem mittleren Abstand von $2,94 \text{ \AA}$ umgeben. Das Cl-Atom ist von 3 unsymmetr. angeordneten O-Atomen umgeben u. bildet mit ihnen die ClO_3 -Gruppe, welche durch die folgenden Atomabstände $Cl-O = 1,48 \text{ \AA}$; $O-O = 2,38 \text{ \AA}$ charakterisiert ist. Durch die angeführte Struktur werden die opt. Eigg., die Spaltbarkeit, die Zwillingsbildg. u. die Ähnlichkeit mit Calcit hinreichend erklärt. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristalchem. 71. 501—16. Sept. Oslo, p. t. Manchester.) KLEVER.

W. H. Zachariasen, *Die Krystallstruktur von Natriumchlorat*. (Vgl. vorst. Ref.) Nach der röntgenograph. Methode der absol. Intensitäten wurde die Struktur des $NaClO_3$ untersucht u. die Parameter genau bestimmt. Die Kristalle besitzen kub. tetarohedrale Symmetrie mit der Gitterkonstante $a = 6,570 \text{ \AA}$. Der Elementar-körper enthält 4 Moleküle $NaClO_3$ u. gehört der Raumgruppe T an. Die 4 Na-Atome befinden sich in der WYCKOFFSchen Position $4f$ mit dem Parameter u , die 4 Cl-Atome gleichfalls in der Position $4f$ mit dem Parameter v u. die 12 O-Atome in der allgemeinen Position mit dem Parameter xyz . Die Berechnung der Elektronenverteilung zeigt, daß das Cl als Cl^{+5} -Ion anwesend ist. Die Atomdimensionen wurden für $Na-O = 2,46 \text{ \AA}$ mit der Koordinationszahl 6 für Na, $Cl-O = 4,48 \text{ \AA}$ mit der Koordinationszahl 3 für Cl u. $O-O = 2,38 \text{ \AA}$ in der ClO_3 -Gruppe gefunden. Das Cl-Atom befindet sich außerhalb der Ebene der 3 O-Atome der ClO_3 -Gruppe. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristalchem. 71. 517—29. Sept. Oslo, z. Z. Manchester.) KLEVER.

M. A. Bredig und H. Möller, *Über den Krystallbau der Pikrinsäure*. Mit einem WEISSENBERG-BOEHMSchen Röntgenoniometer wurde die Raumgruppe der Pikrinsäure eindeutig zu C^6_{2v} bestimmt, das Translationsgitter ist das einfach primitive rhomb. Gitter. Die Elementarzelle enthält 8 Moleküle der Pikrinsäure. Die Analyse des Krystallbaues deutet auf unsymmetr. Mikrobausteine, in denen zwei durch Verdünnung unsymmetr. Moleküle $C_6H_3N_3O_7$, zu einem Bimolekül assoziiert sind. Der äußere Krystallhabitus, insbesondere die nach (010) tafelige u. nach (001) nadelige Ausbildung der Krystalle, ist durch die im Symmetriegerüst der Raumgruppe vorhandenen Schraubenachsen u. Gleitkomponenten gut verständlich. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristalchem. 71. 331—42. Aug. Karlsruhe, Techn. Hochschule.) KLEVER.

Harold P. Klug, Edward Mack jr. und F. C. Blake, *Die Krystallstruktur von m-Jodbenzoesäure*. Die mittels der Pulver-, LAUE- u. Drehkrystallmethode durchgeführte röntgenspektrograph. Krystallanalyse ergab für *m*-Jodbenzoesäure, F. 186,6 bis $186,8^\circ$, die Zugehörigkeit zur monoklin prismat. Klasse. Das Achsenverhältnis

ist in kleiner Abweichung von den Angaben von GROTH (Chem. Krystallographie, Leipzig 1906. Bd. 4. 166) $a : b : c = 1,352 : 1 : 5,5824$; $\beta = 91^\circ 29,5'$. Der Elementarkörper enthält 4 Moll. u. hat die Dimensionen: $a_0 = 6,206 \text{ \AA}$; $b_0 = 4,683 \text{ \AA}$; $c_0 = 26,14 \text{ \AA}$. Die Raumgruppe ist C_{2h}^8 . Die Moll. ordnen sich im Elementarkörper nach den Lagen $(0\ 0\ 0)$, $(\frac{1}{2}\ v\ \frac{1}{2})$, $(u\ \frac{1}{2}\ w)$, $(u + \frac{1}{2}, v + \frac{1}{2}, w + \frac{1}{2})$, wobei u, v, w fast gleich 0 u. v sehr nahe gleich $\frac{1}{10}$ ist. Ein aus Holzkugeln gebautes Mol.-Modell paßt gut zu dieser Anordnung u. läßt auch die Spaltflächen des Krystals erkennen. — Die Technik der LAUE-Photographien wurde durch die Verwendung von Filtern — hier eins solchen aus 0,0085 cm dicker Sn-Folie zur Abbildung der Wellenlängen unter $0,37 \text{ \AA}$ — erweitert. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 2880—88. Okt. Columbus, Ohio State Univ.)

BEHRLE.

P. Curie, *Über die Unveränderlichkeit der radioaktiven Konstanten*. Es wird von Verss. über die Unveränderlichkeit der radioaktiven Konstanten, die während mehrerer Jahre ausgeführt worden sind, berichtet. Die Aktivitätsmessungen werden nach der Kompensationsmethode ausgeführt. Zwecks größerer Meßgenauigkeit wird in den möglichen Fällen die γ -Strahlintensität bestimmt. Folgende Vers.-Reihen werden ausgeführt: 1. Ein mit RaEm gefülltes Röhrchen wird der durchdringenden Strahlung des Ra ausgesetzt; 2. die γ -Strahlung zweier Röhrchen, von denen das eine durch Pb geschützt ist, während das andere der Sonnenstrahlung über 8 Tage ausgesetzt ist, wird verglichen; 3. Bleche, auf denen Po niedergeschlagen worden ist, werden einer intensiven β -Strahlung ausgesetzt, um eine Reversibilität der Umwandlung von RaE in Po nachzuweisen; 4. werden Unterss. über die Bldg. von RaE u. Po aus RaD-Lsgg. angestellt u. 5. werden Bleche mit einem Nd. von Po der durchdringenden Strahlung des Ra ausgesetzt. Alle Verss. der Vff. lassen keine Abweichung von den radioakt. Umwandlungsgesetzen erkennen. (Journ. Physique Radium [6] 10. 329—36. Sept. Paris, Inst. d. Radium.)

G. SCHMIDT.

P. Curie, *Bemerkungen über die Arbeit von M. Bogoiavlensky*. Im Anschluß an die Messungen von BOGOJAVLENSKY (C. 1929. II. 829) wird auf Grund von eigenen Verss. der Vf. auf einige Punkte bei der Best. der Zerfallsgeschwindigkeit von Po unter verschiedenen Bedingungen hingewiesen. Als Anfangspunkt wird ein mittlerer Punkt, der aus den Meßreihen resultiert, gewählt. Ebenfalls muß auch der Einfluß des Transports der zu untersuchenden Präparate auf die Menge des Po u. seine Verteilung berücksichtigt werden. (Journ. Physique Radium [6] 10. 327—28. Sept. Paris, Inst. d. Radium.)

G. SCHMIDT.

M. Nahmias, *Bestimmung der α -Strahlung des aktiven Niederschlages des Aktiniums aus der Messung seiner β -Strahlung*. Ausführlichere Wiedergabe der bereits C. 1929. II. 129 referierten Arbeit. (Journ. Chim. physique 26. 319—26. 25/6. Paris, Inst. d. Radium.)

G. SCHMIDT.

Elliot Q. Adams, *Das Einfangen von Elektronen durch α -Teilchen*. Für die von DAVIS u. BARNES (C. 1929. II. 2530) gemachte Angabe, daß Elektronen von α -Teilchen nicht nur eingefangen werden, wenn das beschleunigende Potential den Elektronen gleiche Geschwindigkeit, wie sie die α -Teilchen besitzen, erteilt, sondern auch für eine Reihe bestimmter anderer Geschwindigkeiten, sucht Vf. einen Mechanismus zu geben. Beim Zusammenstoß zwischen He^+ -Ion u. Elektron entsteht ein α -Teilchen u. 2 Elektronen, die prakt. gegenüber dem Strom der α -Teilchen in Ruhe sind. Sie werden daher eingefangen, u. es bilden sich zwei He^+ -Ionen von hohem Quantenzustand. Diese können wieder mit Elektronen zusammenstoßen u. in α -Teilchen übergehen, wobei 4 Elektronen freierwerden, die nach Einfangen 4 He^+ -Ionen geben. Der Vorgang ist also kumulativ. Wenn mehr als die Hälfte der He^+ -Ionen in einen hohen Quantenzustand übergegangen sind, ohne einen ionisierenden Zusammenstoß zu erleiden, dann hört der Prozeß von selbst auf. Dies wird unter den Bedingungen des Verss. von DAVIS u. BARNES eintreten, wenn mindestens der Quantenzustand mit $n = 11$ erreicht ist. (Physical Rev. [2] 34. 537. 1/8. Nela Park, Cleveland, O. General Electric Co., Glühlampen-Abt.)

LORENZ.

Hermine Folmer, *Untersuchungen über die Ionisationswirkung von α -Strahlen in festen Dielektrics*. Vf. untersuchte die Ionisationswrkg. von α -Strahlen aus Po in Paraffin. Die Verss. wurden mit einem WULFSchen Elektrometer ausgeführt. Es scheint eine echte Ionisationswrkg. vorzuliegen. (Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proceedings 32. 759—69. 29/6. Groningen, Univ.)

WRESCHNER.

W. Linnik, *Über die Beugung der Röntgenstrahlen an einer sehr dünnen Krystallplatte*. Vf. stellt fest, daß die Wrkg. des zweidimensionalen Gitters weder die Beugung

von Elektronenwellen bei Durchgang durch sehr dünne Glimmerblättchen (KIKUCHI, C. 1929. II. 5), noch die Beugung von Röntgenstrahlen an zerspaltenem Glimmer (Vf., C. 1929. II. 1767) völlig erklärt. Eine genaue Ausmessung der Röntgenaufnahmen zeigt, daß die Flecken nicht genügend genau einem einfachen zweidimensionalen Gitter entsprechen. Die erhaltenen Effekte lassen sich erklären, wenn man bedenkt, daß die dünnen durch Erhitzung zerspaltenen Glimmerblättchen recht stark verbogen sind; die Röntgenstrahlen fallen auf eine große Anzahl dünner, miteinander verschiedene Winkel bildender Blättchen mit ungeordneter Orientierung ihrer Normalen. Der LAUE-Effekt ist dadurch vernichtet. — Das Beugungsbild einer Reihe dünner, alle möglichen Winkel miteinander bildender Blättchen muß ident. sein mit dem Beugungsbild, das erhalten wird, wenn eine Platte, deren Dicke gleich der Summe aller Blättchen ist, während der Aufnahme gleichmäßig gedreht wird. Vf. stellte folgenden Vers. an: Ein enges Röntgenstrahlbündel wird durch eine 0,15 mm dicke Glimmerplatte hindurchgeschickt. Diese Platte wird langsam um die Vertikalachse gedreht u. gleichzeitig schnellen Schwingungen um die Horizontalachse ausgesetzt. Die Plattennormale fällt stetig einen Raumwinkel von etwa 24° aus. Das so erhaltene Beugungsbild unterscheidet sich nur wenig von dem durch gespaltene Glimmerblättchen bewirkten Beugungsbild. — Die Methode, den Krystall um 2 Achsen zu drehen, ist gewissermaßen eine Entw. der Methode von SCHIEBOLD u. gestattet die Bestimmung der Anordnung von Moll. in der zur Strahlenrichtung senkrecht gelegenen Ebene. — Auch die Vers. von KIKUCHI (l. c.) sind ähnlich zu deuten: eine $0,1 \mu$ dicke Glimmerplatte läßt sich schwer ohne Deformation befestigen; um den LAUE-Effekt verschwinden u. ein quasi-zweidimensionales Gitter auftreten zu lassen, genügen für Strahlen kleiner Wellenlänge natürlich kleine Deformationen. (Vgl. auch W. L. BRAGG, C. 1929. II. 2297.) (Ztschr. Physik 57. 667—68. 3/10. Leningrad, Opt. Staatsinst.) LORENZ.

Georg Schanz, *Untersuchung der Wellenlängenabhängigkeit des Streustrahlungskoeffizienten nach einer integrierenden Meßmethode*. Vf. mißt mittels einer eingehend beschriebenen App. den Streustrahlungskoeffizienten für H_2 , Paraffin, C, Na, Mg, Al u. S in Abhängigkeit von der Härte der Röntgenstrahlen. Die Ergebnisse stehen in befriedigendem Einklang mit der Theorie. (Ztschr. Phys. 57. 669—91. 3/10. Göttingen, Chirurg. Univ.-Klinik, Lab. f. mediz. Physik.) LORENZ.

C. C. Kiess und T. L. de Bruin, *Das Bogenspektrum des Chlors und seine Struktur*. Vf. messen mehr als 200 Linien zwischen 4000 \AA u. 9900 \AA im Bogenspektrum des Cl_2 durch; letzteres wird durch unkondensierte Entladungen in einer das Gas bei niedrigem Druck enthaltenden GEISSLER-Röhre erzeugt. 62% dieser Linien werden zusammen mit den von TURNER im SCHUMANN-Gebiet vermessenen (C. 1926. II. 983) als Kombinationen zwischen Dublett- u. Quartettermen klassifiziert. Diese Terme haben als Grundzustand hauptsächlich den 3P -Zustand des Ions, die vom 1S u. 1D ausgehenden sind infolge der Schwäche der betreffenden Linien nicht ganz eindeutig einzuordnen. Aus den 9 sorienbildenden Termen ergibt sich der Abstand zwischen dem 2P_2 - (Grundzustand des neutralen Cl-Atoms) zum 3P_2 -Zustand (niedrigster Term des Cl^+) zu $104,991 \text{ cm}^{-1}$, was auf ein *Ionisierungspotential des neutralen Cl-Atoms* von $12,96 \text{ Volt}$ schließen läßt. (Bureau Standards Journ. Res. 2. 1117—36. Juni. Washington.) FRANKENBURGER.

L. A. Ramdas, *Das während seiner spontanen Verbrennung mit Chlor erregte Spektrum des Kaliums*. Die früher bereits kurz mitgeteilten Vers. (vgl. C. 1925. I. 2533) werden wiederholt. Die Ergebnisse u. Folgerungen decken sich mit den früher erhaltenen. (Indian Journ. Physics 3. 31—36. 1928. Indian Assoc. for Cultivation of Science.) KLEMM.

Darwin Vitale, *Beitrag zum Studium des Emissionsspektrums von Magnesium*. Als Strahlungsquelle verwendete Vf. einen ca. 5 cm langen Mg-Draht von $0,3\text{--}0,4 \text{ mm}$ Dicke, der in einen elektr. Stromkreis eingeschaltet war (110 Volt). Die besten Spektrographien wurden erhalten, wenn der Draht ca. 3 cm vom Spalt des Spektrographen entfernt war, ohne dazwischen geschaltete Linse. Eine auf diese Weise gewonnene Spektrographie ist der Arbeit beigegeben. (Rend. Accad. Scienze fisiche, mat., Napoli Serie 4a. 35. 155—57. Aug. Neapel, Univ.) WRESCHNER.

Władysław Kapuściński, *Über die Resonanzstrahlung des Silberdampfes*. Vorl. Mitt. Vf. erwähnt die Schwierigkeiten der Vers. über die Resonanzstrahlung von Cu, Ag u. Au u. gibt die Grundzüge der App. u. der Arbeitsweise an, mittels deren es ihm gelungen ist, Resonanzstrahlung bei Ag nachzuweisen ($3280,66 \text{ \AA}$ u. $3382,86 \text{ \AA}$ merklich bei einem Silberdampfdruck von etwa 10^{-4} mm bei 780° u . intensiv werdend

mit steigender Dampfdichte bei etwa 900°). Die Verss. worden fortgesetzt. (Bull. Int. Acad. Polon. Sciences Lettres Serie A. 1929. 284—86. Juni. Warschau, Inst. f. Exper. Phys. d. Univ.) GURIAN.

K. Wieland, *Bandenspektren der Quecksilber-, Cadmium- und Zinkhalogenide*. (Vgl. C. 1929. I. 1081.) Vf. untersucht die Verbindungsspektren von HgJ_2 , $HgBr_2$, $HgCl_2$, CdJ_2 , $CdBr_2$, $CdCl_2$; ZnJ_2 , $ZnBr_2$, $ZnCl_2$. Die Spektren werden bei hohen Temp. im Geißlerrohr erregt u. zwischen 7000 Å u. 2200 Å photographiert. — Die Banden werden in 3 Klassen nach folgenden Gesichtspunkten eingeteilt: Bandensysteme der Klasse I genügen den Bandkantengesetzen zweiatomiger Moll.; Bandensysteme der Klasse II tun dies nicht, befolgen aber gewisse Gesetzmäßigkeiten. Bei Bandensystemen der Klasse III lassen sich wegen allgemeiner Verwaschenheit keine Gesetzmäßigkeiten feststellen. — Klasse I: Die Bandensysteme lassen sich in Kantensystemen darstellen. Es handelt sich um die einwertigen Salze: Me-Halogenid. Die Bandensysteme genügen ferner der Isotopengleichung von MULLIKAN. Bei $HgCl$ u. $HgBr$ lassen sich die Bandenkanten für beide Isotopen wiedergeben (Cl 35,37; Br 79,81). Bei $HgBr$ wird außerdem der Hg-Isotopeneffekt nachgewiesen. $HgCl$ u. $HgBr$ zeigen nach Violett abschattierte Banden, während das entsprechende Spektrum von HgJ von einem nach rot abgeschattierten Bandensystem überlagert wird, wodurch die Einordnung unmöglich wird. Bei ZnJ läßt sich die Zn-Isotopie feststellen. $CdCl$, $ZnCl$ u. $ZnBr$ zeigen keine oder nur sehr schlecht ausgebildete Spektren der Klasse I. — Zu Klasse II gehörende, nach violett abschattierte Bandensysteme treten bei den Hg-Halogeniden, nach Rot abgeschattierte bei CdJ_2 auf. Die Bandensysteme zeigen eine 3-fache Struktur, die in Obergruppen, Untergruppen u. Einzelbanden besteht. Einordnung der Banden in ein räumliches Kantenschema scheint möglich zu sein. Gesetzmäßigkeiten können vor allem bei HgJ_2 u. CdJ_2 festgestellt werden; sie deuten darauf hin, daß es sich wahrscheinlich um Spektren 3-atomiger Moll. Me^{II} -Halogenide handelt. — Bandensysteme der Klasse III bestehen in weit ausgedehnten, teils in diffuse Banden aufgelösten, teils völlig kontinuierlich aussehenden Spektren; sie werden bei allen 9 untersuchten Salzen gefunden. Über die Träger läßt sich nichts aussagen. (Helv. phys. Acta 2. 46—94. Basel, Physikal. Inst. d. Univ.) LORENZ.

A. E. Gillam und **R. A. Morton**, *Die Absorptionsspektren in Tetrachlorkohlensstoff gelöster Halogene und Verbindungen zwischen Halogenen*. Vf. nehmen die Absorptionskurve der Lsgg. von Halogenen in CCl_4 u. ihren Gemischen im Bereich von 3000—6000 Å auf u. ziehen aus dem Unterschied des aus der Mischungsregel berechneten mit dem beobachteten Spektrum der Gemische einen Schluß auf die Existenz von chem. Verbb. Untersucht werden Cl , Br , J , ferner Gemische der Zus. $BrCl$, JCl , JBr , JCl_3 , JBr_3 u. $BrCl_3$. Die letzten drei zeigten dasselbe Spektrum wie die reinen Halogene; die ersten drei zeigen neue Banden, deren Maxima sicher festgelegt werden können. Die Annahme von zweiatomigen Verbb. wird dadurch gestützt. Bei den angewendeten Verdünnungen erscheint JCl fast gar nicht, JBr wenig, $BrCl$ stärker dissoziiert. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 124. 604—16. 1/7.) EISENSCHITZ.

E. Lederer und **A. Rieche**, *Die Ultraviolettabsorption des Hydroperoxyds und der einfachen Mono- und Dialkylperoxyde in Lösung*. (4. Mitt. über Alkylperoxyde.) (3. vgl. RIECHE u. HITZ, C. 1929. II. 2431.) Vf. geben zunächst eine kurze Übersicht über den Zusammenhang zwischen Mol.-Refr. u. Lichtabsorption (Näheres WOLF u. HERZFELD, Handbuch d. Physik XX, Kap. 10, Abschn. V, Leipzig 1928/29) u. die Verschiebung der Adsorption durch polare Lösungsmmm. Aufgabe der vorliegenden Unters. war es, die Einflüsse von Wasserstoffatomen u. Alkylgruppen auf die Adsorption der Peroxyd-Sauerstoffatome zu untersuchen u. Zusammenhänge mit der Mol.-Refraktion zu finden; es wurde daher die Adsorption von Lsgg. von H_2O_2 , $CH_3 \cdot O_2H$, $C_2H_5 \cdot O_2H$, $(CH_3)_2O_2$, $CH_3 \cdot O_2 \cdot C_2H_5$ u. $(C_2H_5)_2O_2$ in W. bzw. Hexan gemessen. Dabei ergab sich weitgehende Ähnlichkeit zwischen den einzelnen Gliedern der Reihe. Die erhaltenen Werte werden mit den entsprechenden der Reihe $HCOH$, $CH_3 \cdot COH$, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ usw. verglichen. Sowohl die Mol.-Refr. wie die Adsorption ergibt für das Octett der $C=O$ -Gruppe, daß Ersatz von H durch CH_3 am Chromophor selbst eine Verfestigung bewirkt; d. h. die Octett-Refr. fällt, die Lichtabsorption rückt um 55 Å (= 2 kcal) nach Ultraviolett. Wird dagegen in direkt benachbarten Octett H durch CH_3 ersetzt (z. B. $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 \rightarrow CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$) u. damit diese Nachbargruppe verfestigt, dann wird die $C=O$ -Gruppe aufgelockert. — Bei den HO_2H -Derivv. zeigten sich genau dieselben Erscheinungen wie bei den $H \cdot CO \cdot H$ -Derivv. — Bestimmte man die Adsorption in stark alkal. Lsg., d. h. also die der Ionen

O_2^{--} , $CH_3 \cdot O_2^-$ u. $C_2H_5 \cdot O_2^-$, so erhielt man Verschiebungen um 5000 cm^{-1} nach längeren Wellen; d. h. das O_2^{--} -Ion ist wesentlich mehr aufgelockert als HO_2H ; dem entspricht die bekannte Reihe O^{--} , OH^- , H_2O , in der die Mol.-Refr. ebenfalls fällt. — Nach diesen Ergebnissen kann in der Elektronenanordnung aller untersuchten Peroxyde kein prinzipieller Unterschied sein. Da die DE. von H_2O_2 wahrscheinlich größer ist als die von H_2O (vgl. CALVERT, Ann. Physik [4] 1 [1900]. 483), so dürften auch die übrigen Peroxyde polar sein. Vf. nehmen ein Modell an, in dem die beiden Sauerstoffkerne in gemeinsamer Elektronenhülle sitzen u. die Valenzrichtungen zu den Wasserstoffatomen bzw. Alkylgruppen um einen Winkel von etwa 70° von der O—O-Achse abweichen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2573—85. 9/10. Erlangen, Univ.)

KLEMM.

W. Czapska, Die Ramanspektren von ortho-, meta- und para-Xylol. Vf. untersucht in üblicher Anordnung die Ramanspektren von o-, m- u. p-Xylol. Einige Ramanlinien sind bei allen 3 Verbb. vorhanden ($\Delta\nu = 1373$ u. 2918). Die meisten Linien sind entweder dem o- u. m-, oder dem m- u. p-Xylol gemeinsam; es gibt aber keine Linien, die nur dem o- u. p-Xylol gemeinsam wären. (Compt. rend. Acad. Sciences 189. 32—33. 1/7.)

LORENZ.

Ch. Bouchet, Elliptische Polarisation, hervorgerufen durch Reflexion an der Oberfläche von wässrigen Fettsäurelösungen. In Fortsetzung früherer Unterss. (vgl. C. 1929. I. 1082) untersucht Vf. nunmehr die Elliptizität von Licht, das an der Oberfläche wss. Lsgg. der Fettsäuren C_8 — C_{10} reflektiert wurde. Methode usw. wie früher. — Werden die Werte für die Elliptizität gegen gleiche relative Sättigung aufgetragen, so ist der Kurvenverlauf bei den einzelnen Fettsäurelsgg. von C_3 — C_{10} ähnlich, sie fallen mit steigender Konz. ab, bis zu einem Grenzwert, der bei gesätt. Lsg. erreicht wird. Der Abfall ist am geringsten bei den niederen Fettsäuren, u. am größten bei der höchsten untersuchten Säure C_{10} . Dies zeigt an, daß die Adsorption in der Oberflächenschicht bei niedriger Konz. für die höheren Fettsäuren stärker ist als für die niedrigen Fettsäuren. — Der Raum, den jede Mol. auf der Oberfläche einnimmt, berechnet sich für jede Fettsäure gleich zu etwa $25 \cdot 10^{-16}\text{ cm}^2$, in gutem Einklang mit anderen Bestst. — Die Fettsäuren C_1 u. C_2 fügen sich in diese Ordnung nicht ein. (Compt. rend. Acad. Sciences 189. 43—45. 1/7.)

LORENZ.

Newton Harvey, Luminescenz während Elektrolyse. (Vgl. DUFFORD, C. 1929. I. 2144.) Luminescenz von Aminophthalhydrazid in verd. Alkali zeigt sich an jeder Anode während des Stromdurchgangs außerdem an Hg-Kathoden, an feuchten alkal. Al-, Zn-, Cd- u. Sn-Metalloberflächen, u. wenn eine O_2 -Gas- oder Luft-Gas-Flamme auf die Oberfläche der alkal. Fl. gerichtet wird. Diese Luminescenz entsteht durch akt. Sauerstoff. Luminescenz von Hydrazid tritt auch auf in Berührung mit oxydierendem P u. steht in Zusammenhang mit O_2 -Bldg. u. Zers. Vf. schlägt vor, Hydrazid als Reagens für akt. Sauerstoff zu verwenden. Eine Mischung von Oxyliciferin u. Luciferase kann als Reagens für akt. Wasserstoff dienen. Für Luminescenzerscheinungen, die mit Durchgang des elektr. Stromes zusammenhängen, wird die Bezeichnung *Galvanoluminescenz* vorgeschlagen. (Journ. physical Chem. 33. 1456 bis 1459. Okt. Princeton, Univ.)

WRESCHNER.

E. Montignie, Wirkung von ultravioletten Strahlen auf anorganische Verbindungen. II. Mitt. (I. vgl. C. 1929. II. 1897.) Vf. setzt seine Unterss. über den Einfluß ultravioletter Strahlen fort u. unterzieht folgende Verbb. einer 1-std. Bestrahlung: Lithiumoxyd, Lithiumcarbonat, Calciumcarbonat, -fluorid, -triphosphat, -oxalat, Bariumsulfat u. -carbonat, Strontiumsulfat u. -carbonat, Aluminiumhydroxyd, Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Nickelhydroxyd, Kupferoxyd, gelbes u. rotes Quecksilberoxyd, Quecksilberjodid, Bleichlorid u. -jodid, MnO_2 , Wismutcarbonat, Arsenik, Sb_2O_3 , Sb_2S_3 , U_3O_8 , Kaliumuranat, Thalliumchlorid u. -jodid. Nach 5—80-tägiger Berührung mit einer photograph. Platte erhielt Vf. mehr oder weniger scharfe Effekte. Eine Tabelle gibt die Berührungsdauer mit der Platte sowie den jeweiligen Einw.-Grad wieder. (Bull. Soc. chim. France [4] 45. 708—09. Aug.)

GURIAN.

G. Athanasiu, Einfluß der Temperatur auf die photogalvanischen elektromotorischen Kräfte. Vf. untersucht die Temp.-Abhängigkeit der photogalvan. EK. folgender Elektroden: Ag-AgJ, Ag-AgBr, Hg-Hg₂J₂, Cu-Cu₂Oxyd., Ag-Ag₂S. Die Verss. wurden mit monochromat. Licht angestellt, u. zwar wurde das Licht für jede Zelle so gewählt, daß der photogalvan. Effekt am größten war. Die Temp.-Abhängigkeit wurde zwischen 0 u. 40° gemessen. Die besten Resultate wurden erhalten, wenn man die Temp. von 15 — 20° bis zu 0° abfallen ließ. — Für alle angewendeten Elektroden findet Vf. eine

Zunahme der photogalvan. EK. bei Herabsetzung der Temp. Diese Zunahme ist groß bei Ag-AgJ (bei 13°: $43 \cdot 10^{-5}$ V, 1°: $81 \cdot 10^{-5}$ V), Ag-Ag₂S u. Cu-Cu₂Oxyd.; sie ist kleiner bei Ag-AgBr. Hg-Hg₂J₂ ergab keine übereinstimmenden Resultate. Für die Ag-Ag₂S-Zelle bestimmt Vf. noch die Abhängigkeit der photogalvan. EK. von der Wellenlänge bei verschiedenen Temp., bei größeren Wellenlängen ist die EK. größer. (Bei Temp., zwischen 18,5 u. 2,5° für die Wellenlängen 0,650 μ , 0,800 μ u. 1,000 μ ist das Verhältnis der EK. etwa 1:2:4, der Temp.-Koeffizient ist für die 3 Wellenlängen 1,67, 1,60 u. 1,68.) — Die große Temp.-Abhängigkeit der photogalvan. EK. zeigt die Unmöglichkeit, die photogalvan. Ströme mit einer äußeren lichtelekt. Emission zu identifizieren. Man muß die Vorgänge auf den belichteten Elektroden als reversible photochem. Rk. auffassen. Die Temp.-Abhängigkeit der photogalvan. EK. erklärt sich dann durch die verschiedene Temp.-Abhängigkeit der Rk.-Geschwindigkeit der photochem. Rk. u. der therm. Rk., die den durch das Licht zers. lichtempfindlichen Stoff zurückbildet (vgl. auch C. 1929. I. 2512). (Compt. rend. Acad. Sciences 189. 460—62. 23/9.) LORENZ.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

R. J. Clark, *Über die direkte Messung des elektrischen Momentes von Molekülen.* Vf. führt Messungen elektr. Momente nach der Molekularstrahlmethode aus. Vorvers. an Dämpfen von K, Na u. HgCl₂ erzielen kein sicheres Ergebnis. Für genauere Messungen wird eine Apparatur verwendet, in welcher das Feld zwischen einem Draht u. einem koaxialen Zylinder liegt, die senkrecht zur Strahlrichtung stehen. Die Berechnung des elektr. Moments aus der Ablenkung ist in diesem Falle leicht durchführbar. Messungen werden an As₂O₃ ausgeführt. — Die Frage der Orientierung der Dipolmoll. im Feld wird erörtert. Diejenigen Moll., deren Moment nicht genau senkrecht zum Felde steht (u. die daher nicht abgelenkt werden) erleiden einen Geschwindigkeitsverlust. Seine Messung würde eine neue Methode zur Best. der elektr. Dipolmomente liefern. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 124. 689—98. 1/7. Edinburg, Univ.)

EISENSCHITZ.

A. v. Hippel und J. Franck, *Der elektrische Durchschlag und Townsends Theorie.* Das Prinzip der TOWNSENDSchen Theorie schien gefährdet, da die Durchschlagszeiten zu etwa 10^{-7} sec. beobachtet wurden (vgl. ROGOWSKI, C. 1929. II. 1778). Vff. suchen nun zu zeigen, daß so kurze Übergangszeiten vom nichtleitenden in den stationären Zustand zu erwarten sind, falls der Raumladungsaufbau in erster Linie als Elektronenstoßphänomen angesehen wird, bei dem die Ionenbeweglichkeit nur eine sekundäre Rolle spielt. (Ztschr. Physik 57. 696—704. 3/10. Göttingen.) LORENZ.

H. Kallmann und B. Rosen, *Über den Durchgang von Ionen durch verdünnte Gase.* Bei der Methode, durch Elektronenstoß bedingte Ionisationsvorgänge mittels Massenspektrographen zu untersuchen, bestehen Fehlerquellen, die bisher nicht beachtet wurden. Zur Unterscheidung der primären u. sekundären Prozesse wird üblicherweise der Druck des untersuchten Gases geändert, u. zwar nicht nur an der Stelle, an der die Ionen gebildet werden, sondern auch in meist unkontrollierbarer Weise dort, wo sie das Magnetfeld durchlaufen. Beim Durchfliegen dieses Raumes werden die Ionen auch noch bei geringen Gasdrücken stark absorbiert, u. zwar werden die Molekülonen stärker absorbiert als die Atomionen. Dies wird darauf zurückgeführt, daß beim Durchgang durch das neutrale Gas die Ionen ihre Ladung an ein neutrales Gasteilchen abgeben. Diese Umladung tritt aber nur dann ein, wenn die Ionisierungsspannung des als Ion benutzten Gases möglichst nahe mit der des absorbierenden Gases zusammenfällt; am größten ist der Effekt, wenn beide Gase ident. sind (N₂⁺ in N₂, N₂⁺ in Ar, O₂⁺ in O₂ u. Ar⁺ in Ar starke Absorption; N⁺ in N₂, O⁺ in O₂, N₂⁺ u. Ar⁺ in Ne schwache Absorption). Der Wirkungsquerschnitt für Absorption durch Umladung allein ist unter Umständen größer als der für Absorption allein durch Streuung. Die Umladungen finden ohne merkliche Abnahme in einem Geschwindigkeitsbereich der Ionen von 50—1000 V statt. — Unter Berücksichtigung dieser selektiven Absorption lassen sich die Widersprüche in den früheren Ergebnissen der Ionenstrahlanalyse verstehen. (Naturwiss. 17. 709—10. 6/9. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. physikal. u. Elektrochemie.) LORENZ.

Teresa J. Dillon, *Die Beziehung zwischen Wasserstoffdruck und Drahtwiderstand in einer Röhre, die glühendes Wolfram enthält.* Vf. leitet ab, daß sich in einem elektr. Manometer bei konstantem Heizstrom die relative Verminderung des Widerstandes mit dem Druck ändert wie das Quadrat des Heizstromes. Diese Tatsache kann zur Best. des H₂-Druckes in einer Röhre durch Messung des W-Heizdrahtwiderstandes,

der sich infolge Verschwindens von H₂ ändert, verwendet werden. Die dauernde Zunahme des Widerstandes ist wahrscheinlich durch Einw. des H₂ auf das h. W bewirkt. Nach dem Gewichtsverlust des Heizdrahtes u. des H₂ scheint es sich um eine Verb. H₂W zu handeln. (Proceed. physical Soc., London 41. 546—56. 15/8. London, [R. F. H.] School of Medicine for Women, and King's Coll. of Houshold and Social Science.) LoR.

E. Briner und A. Rivier, *Untersuchungen über die chemische Wirkung elektrischer Entladungen. I. Einfluß der Natur der Elektroden auf die Darstellung von Stickoxyd im elektrischen Lichtbogen.* (Vgl. C. 1928. II. 802.) Aus der Auffassung der NO-Bldg. im Lichtbogen als im wesentlichen elektr. Prozeß leiten Vf. ab, daß ein Zusammenhang zwischen der Elektronenemission des Elektrodenmaterials (thermion. Emissionsvermögen bzw. Ionisationspotential der bzgl. Metalle) u. seiner Einw. auf die NO-Ausbeute bestehen müsse. Es sind zweckmäßig solche Stoffe zu wählen, die ein möglichst niedriges Losreißpotential aufweisen, weil damit die Energieausbeute der NO-Bldg. schon an sich verbessert wird. Unter diesen Gesichtspunkten worden die Erdalkalioxyde (einschließlich BeO u. MgO) u. ZnO auf Pt, BaO auch auf Cu, Ni, Fe, CaO auch auf Fe als Elektrodenmaterial bei der NO-Synthese untersucht, ferner Gemische von Erdalkalioxyden, Oxyde von Al, Fe, Zr, Th, Ce, Dd, Pr, La u. Y, Oxydgemisch von Th u. Ce (nach AUER) u. natürliche Alkalisilicate, alle auf Pt. Der vermutete Zusammenhang zwischen Elektronenemission u. Beeinflussung der Energieausbeute wird bestätigt; innerhalb einer Gruppe wird die Ausbeute durch Verb. der Elemente von höherem At.-Gew. stärker erhöht, von den einzelnen Gruppen zeigen die Alkali- u. Erdalkalioxyde die beste Wrkg. (Helv. chim. Acta 12. 881—93. 1/10. Genf, Lab. f. techn. u. theoret. Chemie.) R. K. MÜLLER.

Harold R. Laird, *Der Einfluß von Wasserstoff auf die glühelektrische Emission von Kalium.* In einer besonders beschriebenen Apparatur untersucht Vf. die glühelekt. Emission von K. Strommessungen bei konstanter Temp. nach mehrmaliger Dest. u. darauffolgender Verunreinigung mit H₂ führen zu dem Schluß, daß die häufig beobachteten hohen glühelekt. Ströme ($\geq 10^{-14}$ Amp./qcm bei 180°) durch Verunreinigung des K mit H₂ bewirkt wird (vgl. FREDENHAGEN, C. 1914. I. 605). — Die hohen Stromwerte gehorchen über ein begrenztes Temp.-Gebiet (150—210°) einer Gleichung vom RICHARDSON-Typ. Der Wert von 1,3 V für die Austrittsarbeit ist charakterist. für die mit H₂ verunreinigte K-Oberfläche. Vf. glaubt, daß dieser Wert einer Schicht von KH auf der K-Oberfläche zukommt, u. daß die Emission mehr chem. als lichtelekt. Natur ist, daß sie durch die Zers. des KH bewirkt ist. Für 100—110° wird die Austrittsarbeit zu 0,26 V gefunden. — Bedingung für die Messung des Sättigungsstromes ist ein gleichförmiges Feld. — Die Leitfähigkeit einer dünnen K-Schicht nimmt stark ab, wenn H₂ über das K geleitet wird. (Physical Rev. [2] 34. 463—73. 1/8. Madison, Univ. Wisconsin.) LORENZ.

J. M. Hyatt, *Die durch positive Cäsiumionen bestimmte Elektronenverteilung zwischen Anode und Gitter einer Dreielektrodenröhre.* Ähnlich wie in der in C. 1929. I. 1195 referierten Mitt. für eine zylindr. Anode bestimmt Vf. die Elektronenverteilung in einer Dreielektrodenröhre mit plattenförmiger Anode. — Die positive Ionenquelle war ein W-Draht bei 1200° absol. in der mit Cs-Dampf gefüllten Röhre (LANGMUIR u. KINGDON, C. 1925. I. 1044). Anodenstrom u. positiver Ionenstrom wurden für verschiedene negative Gitterpotentiale bei Anodenspannungen von +45 V bis —600 V gemessen. — Die Zahl der von dem Cs-bedeckten Gitter pro positives Ion emittierten Elektronen wächst gleichförmig von 0 bei 45 V bis zu 0,24 bei —600 Volt. — Das Verhältnis positiver Ionenstrom an der Anode zu positiver Ionenemission des Drahtes wächst bis zu 0,86, wenn das Verhältnis Anodenpotential zu Gitterpotential auf 0,75 ansteigt, u. bleibt dann konstant. Dies Verhältnis 0,86 entspricht dem Verhältnis von Gesamtoberfläche des Gitters zu wirksamer Oberfläche. Unter der Annahme, daß die Verteilung der Elektronen die gleiche wie die der positiven Ionen ist, läßt sich die Zahl der Elektronen, die Gitter u. Anode erreichen, aus den Gitterdimensionen berechnen, wenn die Anodenspannung mindestens 0,75-mal größer als das Gitterpotential ist. (Physical Rev. [2] 34. 486—92. 1/8. Schenectady, N. Y., Union-College.) LORENZ.

H. M. Dawson, *Interionische Kräfte und die Ionisation schwacher Elektrolyte.* Die DEBYE-HÜCKELsche Theorie u. die Ionenstärkehypothese von LEWIS u. RANDALL werden durch katalyt. Messungen experimentell geprüft. Die katalyt. Wirksamkeit des H-Ions erlaubt, aus Messungen von Rk.-Geschwindigkeiten exaktere Schlüsse auf seine thermodynam. Konz. zu ziehen als andere, z. B. Leitfähigkeitsmethoden.

Es werden die Hydrolyse von Äthylacetat u. die Jod-Aceton-Rk. untersucht. Für salzfreie Lsgg. schwacher Säuren ($138 \cdot 10^{-5} > K > 5,0 \cdot 10^{-2}$) wird der Effekt des elektr. Feldes kleiner gefunden, als es der Theorie sowohl von DEBYE u. HÜCKEL als auch von LEWIS u. RANDALL entspricht. Für die autokatalysierte Hydrolyse des Äthylacetats finden Vff., daß die Dissoziationskonstante unabhängig ist von der Ionenstärke des Rk.-Mediums. — Für salzhaltige Lsgg. schwacher Säuren wird eine qualitative Übereinstimmung mit der DEBYE-HÜCKEL-Theorie, jedoch eine Diskrepanz gegen die Ionenstärkehypothese festgestellt. (Proceed. Leeds philos. literary Soc. 1. 491—96. Juli. Leeds, Univ., Physical Chem. Dep.) J. LANGE.

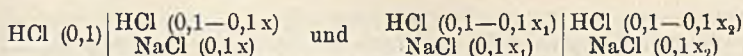
J. N. Brönsted, *Über Acidität und Ionenpotentiale*. Es wird auf Grund theoret. Überlegungen gezeigt, daß die Ionenpotentiale, die zur Begriffsbest. der Acidität unentbehrlich sind, nach den gewöhnlichen thermodynam. Methoden nicht bestimmbar sind. Es wird die Lsg. des Problems mit Hilfe des Begriffs der Elektroneneutralität diskutiert. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 143. 301—12. Sept. Kopenhagen, Phys.-chem. Lab. d. techn. Hochsch.) J. LANGE.

Millicent Taylor und **Edward William Sawyer**, *Die Überführung von Wasser und ihre Abhängigkeit von der Konzentration bei der Elektrolyse von Natriumchlorid-Lösungen*. Vff. verwenden als nichtelektrolyt. Bezugssubstanz für die Überführungsmessungen Harnstoff, dessen Analyse nach TAYLOR (C. 1929. I. 930) mit genügender Genauigkeit ausgeführt werden kann. Die Elektrodenräume mit AgCl-Kathode u. Ag-Anode sind durch 18 enge ($\frac{1}{8}$ " Quarrzröhrchen verbunden, die mit dem ganzen App. im Thermostaten auf 25° gehalten werden. Verss. mit Lsgg., die 0,5 Mol/l NaCl u. 0,1 Mol/l Harnstoff enthalten, ergeben im Mittel eine Überführung von 0,458 Äquivalenten W. u. 0,0162 Äquivalenten NaCl. Daraus ergeben sich die wahren Überführungszahlen T_{Na}^H 0,382₁ u. T_{Cl}^H 0,617₉ u. die HITTORFSCHEN Überführungszahlen T_{Na}^H 0,372₁ u. T_{Cl}^H 0,627₉. Die Zahl der pro Faraday überführten g.-Mol. W. (n_{W}) beträgt 1,08 (im Mittel von 1,054 u. 1,108), die transportierten Mengen W. zu Salz in g.-Mol. W. zu Salz ($n_{\text{W}}/n_{\text{S}}$) sind im Mittel 2,83. Da das W. zur Kathode überführt wird, ergibt sich, daß Na⁺ mehr W. mitführt als Cl⁻. Da die Beweglichkeit des Na⁺ durch erhöhte Konz. mehr beeinflußt wird als die des Cl⁻, wird sie u. damit die W.-Überführung auch durch den früher verwendeten Zucker mehr beeinträchtigt werden, woraus sich, abgesehen von der verschiedenen Normalität der Lsgg. die Unterschiede der Ergebnisse gegenüber denen von WASHBURN (Journ. Amer. chem. Soc. 31 [1909]. 322) erklären. Für die absol. Hydratation von Na⁺ u. Cl⁻ werden 16 bzw. 29 Mol berechnet unter der Annahme, daß bei konstanter Temp. Unabhängigkeit von der Konz. besteht. (Journ. chem. Soc., London 1929. 2095—2106. Sept. Bristol, Univ.) R. K. MÜLLER.

Herschel Hunt und **H. T. Briscoe**, *Die elektrische Leitfähigkeit organischer Säuren in Wasser, Alkoholen und Aceton und die Elektronenstruktur der Säuren*. (Vgl. C. 1929. I. 2147.) Die Leitfähigkeiten verschiedener organ. Säuren in Methyl-, Äthyl-, Propyl- u. Butylalkohol u. in Aceton wurden bei 30° gemessen. Die Leitfähigkeiten substituierter Benzoesäuren u. einiger ungesätt. zweibas. Säuren wurden in A. bestimmt. Die Ergebnisse wurden entsprechend der Elektronentheorie u. der üblichen Theorie der Mol.-Struktur interpretiert. (Journ. physical Chem. 33. 1495—1513. Okt. Indiana, Univ.) WRESCHNER.

Harry Lister Riley und **Nellie Ivy Fisher**, *Die elektrolytische Dissoziation einiger Metallmalonate*. Die Ionen von Cu, Zn u. Cd weichen stark von der Edelgasstruktur ab u. lassen daher eine weitgehende Lokalisierung der positiven Überschubladungen erwarten, ihre n. Malonate müssen starke Elektrolyte mit sehr unvollständiger Dissoziation darstellen; weniger gilt dies von Mg²⁺, das der Edelgasstruktur wesentlich näher kommt, Mg-Malonat muß stärker dissoziiert sein als Mg-Oxalat. Messungen der Leitfähigkeit nach der KOHLRAUSCHSCHEN Methode bei 25° an verschieden konz. Lsgg. der genannten Salze bestätigen die Erwartungen. Es werden bei einer Verd. von 800 folgende Werte für α gefunden: Mg-Malonat 0,790, Cd-Malonat ($\nu = 827,7$) 0,631, Zn-Malonat 0,485, Cu-Malonat 0,0668. (Journ. chem. Soc., London 1929. 2006—10. Sept. South Kensington, Imp. Coll. of Science and Techn.) R. K. MÜLLER.

Edgar Reynolds Smith, *Potentialdifferenzen an den Grenzflächen zwischen Lösungen gemischter einwertiger Chloride*. Die Potentialdifferenzen zwischen Fl.-Ketten vom Typ



werden gemessen; die Grenzfläche wird dabei von fließender Lsg. gebildet. Im Gegensatz zu Messungen mit stat. Grenzfläche ergibt diese Methode reproduzierbare Werte für die Potentialdifferenzen zwischen den Fl.-Gemischen, die sich gemäß der Formel:

$$E = R T / F \ln [1 - N_{\text{Na}}] - x_2 (N_{\text{H}} - N_{\text{Na}}) / (1 - N_{\text{Na}}) - x_1 (N_{\text{H}} - N_{\text{Na}})]$$

errechnen; x_1 u. x_2 bedeuten die Molenbrüche des NaCl, N_{Na} bzw. N_{H} sind die Kation-Überführungszahlen in den reinen Elektrolyten bei der gleichen Konz. wie der des betreffenden Gemisches. Für Komplexbildg. liegen keine Anzeichen vor. (Bureau Standards Journ. Res. 2. 1137—43. Juni. Washington.) FRANKENBURGER.

W. R. Cousins, *Spektroskopische und chemische Beiträge zu den Erscheinungen an der Grenze eines wäßrigen Elektrolyten gegen den Gasraum bei hindurchgehender Entladung*. In Fortsetzung der Arbeit von HABER u. KLEMM (C. 1914. II. 1090) werden wss. Lsgg. von H_2SO_4 , H_3PO_4 , NaOH oder AgNO_3 unter den dort beschriebenen Bedingungen elektrolysiert. Der Mechanismus der Bldg. von CAROScher Säure u. von Überschwefelsäure wird untersucht durch spektroskop. Analyse der im Gasraum zwischen Elektrode u. Elektrolyt entstehenden Zwischenprodd. Ist die „Gaselektrode“ als Kathode geschaltet, findet sich das Spektrum des OH u. des H, u. es bildet sich verhältnismäßig wenig Oxyssäure. Ist dagegen die Gaselektrode als Anode geschaltet, so treten neben den obengenannten Spektren noch stark das des O^+ u. schwächer das des O auf. Gleichzeitig bildet sich viel Oxyssäure, bis zu 500% der dem FARADAYSchen Gesetz entsprechenden Menge (gegen höchstens 170% vor der Umpolung). Vf. schließt aus diesen Ergebnissen, daß die Entstehung der Oxyssäure zum größten Teil durch Vorgänge bedingt ist, die mit der elektrolyt. Stromleitung nichts zu tun haben, sondern daß OH, O^+ usw. durch den Lichtbogen aus dem Wasserdampf im Gasraum entstehen. Die besonders große Abweichung vom FARADAYSchen Gesetz in der oben erwähnten Schaltung wird der zusätzlichen Wrkg. des hierbei entstehenden O^+ zugeschrieben. Dieses u. das OH aus dem Elektrolyten wandern wegen ihrer entgegengesetzten Ladungen beide zur Phasengrenzfläche u. sollen hier besonders wirksam oxydierende Zwischenprodd. geben. — In einer zweiten Versuchsreihe läßt Vf. mit H_2O -Dampf gesätt. O_2 durch einen Lichtbogen strömen (15 000 V pulsierende Gleichspannung, 0,2 Amp., Eisenelektroden). Ag wird im Abstand bis zu 1 cm vom Bogen noch geschwärzt. Hieraus u. aus der Strömungsgeschwindigkeit der Gase errechnet Vf. eine Lebensdauer der gebildeten O-Atome von weniger als $1/100$ Sek. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 4. 440—42. Aug. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. physikal. u. Elektrochem.) J. LANGE.

E. Liebreich und V. Duffek, *Über die Vorgänge bei der Abscheidung des Chroms aus Chromsäurelösungen*. In diesem zusammenfassenden Vortrag werden zunächst die Vorgänge an der Kathode eingehend beschrieben u. dann eine Reihe von Verss. mitgeteilt, die den Nachweis erbringen, daß die Metallabscheidung durch Entladung des Cr (II)-Ions erfolgt. Elektrolysiert man eine in einem U-Rohr mit H_2SO_4 schwach versetzte Chromsäure mit genügend hoher Stromdichte, so bildet sich ein von der darunter befindlichen Lsg. scharf abgegrenzter Kathodenraum aus. Während in ihm die Farbe zunächst schwarz ist, bleibt die Lsg. unterhalb der scharfen Grenze rot; mit der Zeit bildet sich an der Grenze eine farblose Zone von reiner H_2SO_4 aus. Die dunkle Farbe des Kathodenraums rührt von der Anwesenheit feinst verteilter Oxydpartikel her, die wohl Oxyde sind, die einer niedrigeren als der dreiwertigen Stufe angehören dürften. Allmählich verschwinden diese Teilchen — sie werden scheinbar zu Chromi-Chromaten oxydiert — u. die Lsg. färbt sich braungelb u. weiterhin gelbgrün, grün, blaugrün, blau u. schließlich farblos. Die Blaufärbung stellt sich besonders leicht bei Verwendung einer Chromanode ein. Die nähere Unters. dieser blau gefärbten Lsg. zeigt, daß zunächst das grüne in das violette Cr (III)-Sulfat u. dieses in das blaue Cr (II)-Sulfat übergeht. — Während der geschilderten verschiedenen Stadien der Kathodenfl. ändert sich auch das Aussehen des Metallnd. charakterist. Und zwar deuten Vff. die Vorgänge so: Solange sich Oxydteilchen im Kathodenraum befinden, bilden sich an vielen Stellen der Kathode „abgeschirmte“ Rk.-Räume, unter deren Schutz die Red. in der später angegebenen Weise vor sich geht. Infolge der großen Zahl von Keimen ist das Metall fein u. etwas pulvrig. Sind nur noch wenig Oxydteilchen vorhanden, wird der Nd. glatter. Sind alle Oxydteilchen verschwunden, so grenzt die Kathode unmittelbar an den Elektrolyten u. es kann solange nicht zu einer weiteren Metallabscheidung kommen, bis annähernd Neutralisation eingetreten

ist (Bldg. des violetten Sulfats); dann bildet sich im ganzen Kathodenraum Cr (II)-Salz u. das Metall scheidet sich in wohlausgebildeten Kryställchen ab. — War so wahrscheinlich gemacht, daß die Abscheidung über das 2-wertige Ion erfolgt, so handelte es sich doch um eine zeitliche Folge verschiedener Rkk., so daß noch der Nachweis zu führen war, daß unter gewissen Umständen die Blaufärbung schon bald nach dem Einschalten des Elektrolyten auftreten kann. Dies glückte durch Benutzung gelatinöser Lsgg. — Schließlich wird nachgewiesen, daß sich nicht nur im U-Rohr, sondern auch bei der Elektrolyse in einem gewöhnlichen Gefäß um die Kathode eine ähnliche Red.-Zone bildet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2527—38. 9/10. Berlin, Chem.-techn. Reichsanstalt.)

KLEMM.

R. W. Mitchell, *Die elektrochemische Oxydation von Toluol*. Da Vf. kein wasser-mischbares Lösungsm. für Toluol benutzt, besteht für ihn bei der elektrochem. Oxydation die größte Schwierigkeit darin, den Depolarisator (Toluol) in möglichst innige Berührung mit der Oxydationszone zu bringen. Bei geringer Depolarisation nämlich kann die Rk. nur langsam verlaufen, oder nur bei geringer Stromdichte; dadurch wieder wird die Reaktionszeit übermäßig lang, oder es ist eine übermäßig große Anode erforderlich. Ferner wird die Oberfläche der Emulsionskügelchen oder der Zwischenschicht zwischen den beiden Phasen (Toluol u. Elektrolyt) mit den ersten Oxydationsprodd. beladen, wodurch die Oxydation der inneren Schichten des Kügelchens verhindert wird. Daher ist für den guten Verlauf der Rk. eine möglichst weitgehende Dispersion des Depolarisators u. eine möglichst große Oxydationszone erforderlich.

Wenn die chem. Rkk. nur an der Elektrodenoberfläche vor sich gehen, ist die Reaktionszone zu beschränkt; es bildet sich hierbei auf der Elektrodenoberfläche eine dünne Schicht von Elektrolytfl., durch die der Depolarisator erst hindurchdiffundieren muß. Bei Abwesenheit eines Sauerstoffüberträgers schafft der in Freiheit gesetzte Sauerstoff außerdem ein so hohes Oxydationspotential, daß das Toluol unter Sprengung des Benzolringes zerstört u. bis zu CO_2 als Hauptprod. oxydiert wird. Bei Anwesenheit eines Sauerstoffüberträgers (Katalysators) aber, bei guter Diffusion u. bei gutem Umrühren ist die Oxydationszone nicht mehr lokalisiert; der Katalysator gibt seinen O an das Toluol ab u. wird bei der nächsten Berührung mit der Anode von neuem oxydiert; da aber die anorgan. Ionen des Katalysators einen höheren Diffusionsgrad u. eine größere Löslichkeit (wodurch eine größere Konz. möglich ist) besitzen als die Toluolkügelchen, kann dieser Cyclus schneller vor sich gehen als eine direkte Depolarisation.

Die elektrochem. Oxydation von Toluol wurde daher nach folgenden 4 Gesichtspunkten untersucht: 1. Der Einfluß des Dispersionsgrades durch Zugabe emulgierender Mittel; 2. der Einfluß der Berührung von Depolarisator mit der Anode durch Vergrößerung der Anodenoberfläche; 3. der Einfluß der Berührung der Anode mit dem Depolarisator durch Wasserlöslichmachung des Toluols mittels Sulfierung; 4. Einfluß der Oxydationszone durch Zugabe anorgan. Sauerstoffüberträger. — ad 1. Die Zugabe emulgierender Substanzen erwies sich als wirkungslos; dies wurde auch bestätigt bei Vers., bei denen die Oxydation nicht elektrochem., sondern durch Persulfat erfolgte. — ad 2. Auch hier waren die Ergebnisse negativ; weder eine Vergrößerung der Anodenoberfläche, noch eine Erhöhung der Elektrolytkonz. (bis zu 50% H_2SO_4) führte zu einer nennenswerten Ausbeute an Benzaldehyd oder Benzoesäure; dagegen trat reichliche Gasentw. auf. — ad 3. Wenn man einen Elektrolyt hat, der nur p-Toluolsulfonsäure in hoher Konz. enthält (10, 20 u. 40%), so entsteht neben anderen Prodd. p-Benzoesäure-sulfonsäure (Ausbeuten: 16,8, 19,1 u. 21,8% der aufgewandten Stromenergie). Wenn man die Elektrolyse aber längere Zeit fortsetzt, beginnt die entstandene p-Benzoesäure-sulfonsäure sich weiter zu oxydieren zu CO_2 unter Ringsprengung. Es ist daher nicht möglich, die elektrochem. Oxydation von Toluol auf dem Wege der Sulfierung, Oxydation u. Eliminierung der Sulfogruppe vorzunehmen. — ad 4. Sehr gut gelingt die Oxydation in Ggw. von Sauerstoffüberträgern. Manganosulfat wird in 55%ig. Schwefelsäure an einer Bleianode bei hoher Stromdichte zu Manganisulfat, $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$, oxydiert, dieses vermag nun Toluol zu Benzaldehyd zu oxydieren. Die Ausbeute wird wesentlich erhöht, wenn man das Benzaldehyd in statu nascendi durch Zusatz von Bisulfid fällt. Auch Chromsulfat wird unter denselben Bedingungen zu Chromsäure oxydiert, die ihrerseits Toluol zu Benzoesäure oxydiert. Bei Anwesenheit eines Sauerstoffüberträgers findet nur geringe Sauerstoffentw. statt. Vers., Toluol elektrochem. mit Hilfe von NaOCl u. Nickelhydroxyd zu oxydieren, führten zu einem negativen Ergebnis. (Trans. Amer. electrochem. Soc. 56. 17 Seiten. Sep.) AMMERL.

Kotarô Honda, *Über den Ursprung des Magnetismus gemäß dem Bau der Atome*. Gekürzte Wiedergabe der C. 1928. II. 130 ref. Arbeit. (Proceed. Imp. Acad., Tokyo 4. 12—15. 1928.) EISENSCHITZ.

Jean Becquerel, *Einführung in eine Theorie der magneto-optischen Erscheinungen in Krystallen*. Ausführliche Wiedergabe der C. 1929. II. 2024. ref. Arbeit. (Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proceedings 32. 749—58. Comm. Suppl. Nr. 68a. Juni. Leiden, Physikal. Labor.) WRESCHNER.

S. Bhagavantam, *Die magnetische Anisotropie von Naphthalinkrystallen*. (Vgl. C. 1929. II. 2314.) Es wurden aus A. gezüchtete Krystalle von Naphthalin verwendet. Aus der Orientierung des aufgehängten Krystalls im homogenen Magnetfeld wird die Lage der Achsen der magnet. Suszeptibilität bestimmt. Die Werte derselben ermittelt Vf. erstens aus der Ablenkung des Krystalls im inhomogenen Feld, zweitens nach einer Nullmethode durch Einbetten in eine Lsg. von $MnCl_2$. Der Vergleich mit den bekannten Brechungsindizes ergibt, daß die Achse größter magnet. Suszeptibilität, mit der Achse kleinster Brechung zusammenfällt. Damit erklärt Vf. die hohe positive magnet. Doppelbrechung der Naphthalinderivv. in fl. Zustand. Da Vf. in Analogie zu anderen arom. Ringsystemen annimmt, daß die größte Suszeptibilität senkrecht zur Ringebene orientiert ist, kann er die Lage der Naphthalinmoll. im Elementarkörper festlegen. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 124. 545—54. 1/7. Kalkutta, Labor. of the Indian Assoc. for the Cultivation of Science.) EISENSCHITZ.

T. L. Ibsbs, K. E. Grew und A. A. Hirst, *Thermische Diffusion bei niederen Temperaturen*. Nach einer ähnlichen Methode, wie früher die therm. Diffusion bei höheren Temp. bestimmt wurde (T. L. IBSBS, C. 1925. I. 1955), untersuchen Vff. nun die therm. Diffusion bei tiefen Temp. Die eine Seite der Apparatur wird auf 15° gehalten, während die andere auf Temp. bis zu -190° abgekühlt wird. Für Mischungen, deren ein Bestandteil leicht verflüssigt wird (H_2 -CO₂, H_2 -N₂O u. H_2 -C₂H₄), ist die Trennung der Bestandteile über das gesamte untersuchte Temp.-Gebiet proportional $\log T_1/T_2$; für Mischungen, die bei tieferen Temp. untersucht werden können (H_2 -N₂, H_2 -CO, H_2 -Ar), ist die Trennung zunächst ebenfalls proportional $\log T_1/T_2$, fällt aber bei tieferen Temp. unter diesen Wert ab. Dieses Abfallen nach tiefen Temp. ist bei der Mischung H_2 -Ar besonders ausgeprägt. — Weiter wird die therm. Diffusion bei verschiedenen Drucken gemessen. — An den Messungen läßt sich k_2 , das Verhältnis des Koeffizienten der therm. Diffusion zu dem der gewöhnlichen Diffusion, berechnen. k_2 ist für ein begrenztes Temp.-Gebiet (bis etwa -100°) bei allen Gasmischungen konstant. Bis zu diesem Wert läßt sich auch k_1 nach CHAPMAN (CHAPMAN u. HAINSWORTH, C. 1924. II. 2452) berechnen. Das Abfallen des k_2 -Wertes läßt sich am besten unter Zugrundelegen des LENNARD-JONESSchen Mol.-Modells erklären, d. h. unter Berücksichtigung von anziehenden u. abstoßenden Kräften, während nach CHAPMAN (l. c.) die Moll. als punktförmige Kraftzentren nur abstoßender Kräfte angesehen werden. Da bei N₂ die anziehenden Kräfte größer sind als bei H₂, ist die größere Abweichung der Mischungen, die N₂ enthalten, verständlich. — Das allgemeine Verh. von H_2 -O₂-Mischungen ist dem der H_2 -N₂- oder H_2 -Ar-Mischungen sehr ähnlich. Vff. schließen daraus, daß sich die chem. Kräfte (Affinität) u. die Kohäsionskräfte, obgleich beide gleichen Ursprungs, doch fundamental unterscheiden müssen. — Durch Red. des Druckes bis auf etwa $1/4$ at wird die therm. Diffusion nicht beeinflusst, wie theoret. zu erwarten war. (Proceed. physical Soc., London 41. 456—75. 15/8. Birmingham, Univ. Physikal. Abtlg.) LORENZ.

W. S. Kimball, *Entropie und Wahrscheinlichkeit*. Ausführliche Darst. der C. 1929. II. 2419 ref. Arbeit. (Journ. physical Chem. 33. 1558—78. Okt.) WRESCHNER.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

Willis J. Bray, *Aerosole-Wolken, Staub, Nebel und Rauch*. Zusammenfassende Arbeit unter besonderer Berücksichtigung der Veröffentlichungen von GIBBS. (Journ. chem. Education 6. 1486—96. Sept. Kirksville, Missouri, Lehrer-Seminar.) WRESCHNER.

E. Valkó und Norbert Weingarten, *Beiträge zur allgemeinen Kolloidchemie. XXIV. Kolloidsalzeleitfähigkeit und Kolloidionbeweglichkeit*. (XXIII. vgl. C. 1929. I. 209.) Die HITTOFFsche Methode liefert im Falle von Kolloiden nur dann die richtigen Mittelwerte der Kolloidionbeweglichkeit pro Ladung, wenn die Ladungs-, die M.- u. die Beweglichkeitsverteilung nicht in bestimmtem Sinne auseinandergehen, wenn z. B. nicht Ionen von hoher Beweglichkeit u. kleinem Äquivalentgew., auf welche

das Ergebnis der Überführungsanalyse in der gleichen Weise bezogen wird, in vergleichbaren Mengen in der Lsg. vorhanden sind. Die Abnahme der Kolloidionbeweglichkeit in einem Aluminiumhydroxydsol beim Austausch der Chlorgegenionen gegenüber Sulfationen wurde ermittelt u. mit der Abnahme der Leitfähigkeit verglichen. Die Änderung der Kolloidionbeweglichkeit in diesem Sol beim Versetzen mit HCl u. H₂SO₄ wurde ermittelt u. zusammen mit den übrigen elektrochem. Werten diskutiert. Die Zunahme der Kolloidionbeweglichkeit mit der Verdünnung wurde bestimmt. Es wurden Sole aus AlCl₃ durch unvollständiges Niederschlagen des Cl mit Ag₂O hergestellt u. elektrochem. charakterisiert. (Kolloid-Ztschr. 48. 1—10. Mai. Wien, Univ.)

WRESCHNER.

A. H. Nietz und R. H. Lambert, *Die Wirkung einiger Faktoren auf die Ringmethode zur Bestimmung der Oberflächenspannung.* (Vgl. NIETZ, C. 1928. II. 23.) Es wurde der Einfluß der Dimensionen des Ringes u. der Einfluß des Kontaktwinkels untersucht u. gezeigt, daß eine Beziehung besteht zwischen dem Zug auf den Ring u. dem Kontaktwinkel zwischen dem Ringmaterial u. der Fl. Es wurde die Formel aufgestellt: $F = 2 l T (1 + \cos \theta)^n$, dabei bedeutet T die Oberflächenspannung, F die Kraft in Dyn, die zur Losreißung des Ringes notwendig ist, l den Umfang des Ringes. Diese Gleichung ist nicht für alle Ringgrößen gültig. Es ist falsch, anzunehmen, daß die Ringmethode frei ist vom Einfluß des Kontaktwinkels, dieser Irrtum verschiedener Forscher ist wohl auf eine zufällig günstige Wahl von Ringmaterial u. Fl. zurückzuführen. (Journ. physical Chem. 33. 1460—67. Okt. Rochester, N. Y.) WRESCH.

L. de Caro und M. Laporta, *Oberflächenspannung von Proteinlösungen.* Es wurde die Oberflächenspannung von Serumalbumin- u. Ovalbuminlsgg. in möglichst geringen Konz. (0,3—0,01%) untersucht bei verschiedenem p_H im App. von DU NOÛY. Die Proteine verringern die Oberflächenspannung des W. nur, wenn sie sich im mol. dispersen Zustand befinden. Beim isoelekt. Punkt wird ein Minimum der Oberflächenspannung erreicht. (Rend. Accad. Scienze fisiche, mat., Napoli, Serie 4a. 35. 171. Aug.)

WRESCHNER.

Eugene L. Jewett, *Kataphorese von Bleisulfat.* Stellt man kolloide PbSO₄-Lsgg. aus verd. Lsgg. von Acetat u. überschüssiger H₂SO₄ dar, so sind sie negativ geladen, bei Überschuß von Pb-Salz positiv. Die Bedeutung der Kataphorese von PbSO₄ für den Akkumulator wird kurz diskutiert u. dann der LUCKOW-Prozeß besprochen, bei dem durch Elektrolyse einer Chromatlg., die Nitrat oder Chlorat enthält, mit Pb-Anode PbCrO₄ erhalten wird, das von der Elektrode abfällt u. so nicht zu PbO₂ oxydiert wird. BINDSCHEDLER u. LE BLANC (Ztschr. Elektrochem. 8 [1902]. 255) erklärten dies so, daß sich an der Anode ein chromatfreier Film von Pb⁺⁺ (als Chlorat bzw. Nitrat) bildet. Vf. dagegen meint, es bilden sich suspendierte Teilchen von PbCrO₄ + Pb⁺⁺, die durch Kataphorese von der Elektrode wegbewegt werden. In der Lsg. reagieren dann die überschüssigen Pb⁺⁺-Ionen mit der Chromatlg. Nach dieser Auffassung sollte Rühren fördernd sein, nach der von LE BLANC schädlich; Vf. fand, daß es vorteilhaft ist. — Schließlich wird die Bedeutung der Kataphorese für die elektrolyt. Pb-Best. erwähnt. (Journ. physical Chem. 33. 1024—26. Juli. Cornell Univ.)

KLEMM.

L. de Brouckère, *Über die Adsorption von Elektrolyten durch kristalline Oberflächen.* II. (Bull. Soc. chim. Belg. 33. 212—22. Juni. Brüssel, Univ., Fac. d. Sciences. — C. 1929. II. 844.)

PIETSCH-WILCKE.

H. Freundlich und L. L. Burgeß, *Über einen Fall von Adsorptionsrückgang.* Unter geeigneten Bedingungen aus Pb-Acetat- u. Na₂S-Lsgg. gefälltes PbS ändert seine spezif. Oberflächengröße sehr stark; am PbS anfänglich stark adsorbierte Farbstoffe werden daher im Laufe der Zeit an die Fl. zurückgegeben, es tritt ein Adsorptionsrückgang ein. Die Geschwindigkeit dieses Adsorptionsrückganges wurde verfolgt bei der Adsorption des bas. Farbstoffs *Rhodulinviolett* u. des sauren Farbstoffs *Echtsäureviolett*; bei ersterem wurde nur der Einfluß der Farbstoffkonz. untersucht, bei letzterem auch der Einfluß der Rührgeschwindigkeit u. der Temp. In allen Fällen war der zeitliche Verlauf „autokatalyt.“; auf eine Anfangskonz. des Farbstoffs von prakt. Null, die längere Zeit andauerte, folgte ein sehr rascher Anstieg der Farbstoffkonz. in der Lsg., die allmählich dem Endwert zustrebte. Beim Echtsäureviolett war die Geschwindigkeit des Adsorptionsrückganges von äußeren Umständen, wie Farbstoffkonz., Rührgeschwindigkeit u. Temp., nur wenig abhängig. Es wurde dieses damit gedeutet, daß man wahrscheinlich die Geschwindigkeit der Kristallisation des PbS verfolgte. Die Geschwindigkeit war beim Echtsäureviolett viel größer als beim Rhodulinviolett.

Auch dies ließ sich damit erklären, daß der nach MARC reichlicher adsorbierte Stoff die Krystallisationsgeschwindigkeit stärker hemmt als der schwächer adsorbierte. Die Kationen des bas. Farbstoffs Rhodulinviolett werden in der Tat von dem negativen PbS erheblich stärker adsorbiert als die Anionen des sauren Farbstoffs Echtsäureviolett. Es besteht ein Unterschied zwischen den Messungen der Vff. u. älteren Messungen des Adsorptionsrückganges an HgS- u. S-Flocken mit bas. Farbstoffen. Dieser Unterschied wird damit erklärt, daß man bei den älteren Messungen nicht von einem aus echter Lsg. ausgefallenen Adsorbens ausging, sondern von dem Sol, das zunächst durch den Farbstoff koaguliert wurde. Bei den älteren Verss. mißt man also nicht nur die Geschwindigkeit einer Krystallisation, sondern auch die einer Koagulation. (Ztschr. Elektrochem. 35. 362—66. Juni. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. physikal. u. Elektrochem.)

WRESCHNER.

C. M. Blow und P. Stamberger, *Der Einfluß der überschüssigen Flüssigkeitsmenge auf das Quellungsmaximum von Gummigelen*. Es wird gezeigt, daß der sogenannte „Bodenkörpereffekt“ im Falle von Gummi dadurch hervorgerufen wird, daß Gummi selbst in der äußeren Fl. vorhanden ist. Gummi quillt weniger, wenn die Fl. etwas gel. Gummi enthält. Der Effekt ist reversibel, wenn das gequollene Gel in ein Gummi enthaltendes Lösungsm. gebracht wird. Osmot. Aufnahme kann zur Erklärung dieses Vorganges herangezogen werden, bestimmte Schlüsse über den Mechanismus lassen sich aber nicht ziehen. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48. 681—94. 15/7. London, Univ.)

WRESCHNER.

B. Anorganische Chemie.

Hans Meerwein und Kurt Bodendorf, *Notiz über die Dichlorphosphorsäure*. Im Anschluß an die Mitteilungen von W. LANGE (C. 1929. I. 2517. 2626) über die Mono- u. Difluorphosphorsäure teilen Vff. einige Verss. mit, aus denen sich ergibt, daß bei der Hydrolyse von POCl_3 oder PCl_5 die Dichlorphosphorsäure, POCl_2OH , als Zwischenprod. entsteht. Digeriert man die genannten Stoffe mit Eiswasser, bis gerade vollständige Lsg. eingetreten ist, so zeigt die Titration der gebildeten HCl mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ - oder NaOH -Lsg., daß POCl_2OH entstanden ist. Die Hydrolyse geht dann langsam weiter, zur vollständigen Umsetzung in Phosphorsäure wird zweckmäßig erwärmt. Auch mit AgNO_3 wird Cl vollständig nur in der Hitze eliminiert. — Es gelang nicht, die Säure selbst oder eines ihrer Salze in reiner Form zu isolieren. Das Ba-Salz muß nach den Beobachtungen bei der Titration II. sein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1952—53. 18/9.)

KLEMM.

F. J. Dent und John William Cobb, *Das Gleichgewicht $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO}$* . Vff. leiten bei 800° über verschiedene C-Varietäten CO_2 , pumpen dieses mit dem gebildeten CO bis zum Druckausgleich um u. analysieren das Gasgemisch. Mit Na_2CO_3 imprägnierter Koks gibt anfangs ein Gasgleichgewicht mit 7,0% CO_2 , 93% CO, nach längerem Erhitzen 13,8% CO_2 ; in letzterem Falle scheint schon Graphitierung eingetreten zu sein. Graphit unter denselben Bedingungen ergibt ein Gas mit 13,45 bis 13,85% CO_2 . Mit Na_2CO_3 imprägnierte Cocosnußkohle gibt zuerst ein Gas mit 9,15, später mit 12,0% CO_2 , ein höherer CO_2 -Wert wird auch nach längerem Erhitzen auf 1000° nicht erreicht. Ohne Na_2CO_3 -Zusatz werden die Gleichgewichte langsamer erreicht, bei Koks wird so von beiden Seiten her ein Wert zwischen 12,2 u. 14,0% CO_2 eingabelt. Daraus, daß imprägnierter Koks zunächst ein Gas mit 7,0% CO_2 liefert, nach Vergasung bei 550° 9,2%₁₀₀, wird geschlossen, daß durch die Vergasung zunächst die aktivsten Anteile des Koks (ungesätt. Atome) entfernt werden; nach deren Verbrauch schreitet die Vergasung homogen fort unter weiterer Abnahme des Energieinhalts der Kohle. Die Ergebnisse werden gedeutet als Bestätigung des Unterschieds zwischen niedergeschlagener Graphit. Kohle u. Kohle, die aus einem vorgebildeten Skelett durch Abbau entsteht u. während des Abbaus auch eine „amorphe“ Stufe durchläuft. (Journ. chem. Soc., London 1929. 1903—12. Sept. Leeds, Univ.)

R. K. MÜLLER.

M. Nekritsch, *Über die Schmelzpunkte der leichtschmelzenden Alumo- und Boro-silicate*. (Vgl. KAI-CHING-LU, C. 1926. I. 1955.) Vff. prüfte diese Verss. nach u. fand Deformationstemp., die 60 — 165° höher lagen. Wahrscheinlich handelte es sich aber in allen Fällen nicht um eutekt. Schmelzen. Die wahren eutekt. Schmelztemp. liegen noch tiefer. (Sprechsaal 62. 699—700. 19/9.)

SALMANG.

W. Glud, K. V. Otto und H. Ritter, *Notiz über die Entstehung eines Carbids Fe_2C bei der Reduktion von Eisenoxyd mit Kohlenoxyd bei niedriger Temperatur*. Bei

der Red. von Fe-Oxyden mit CO tritt zunächst Übergang von F_2O_3 in Fe_3O_4 ein, die weitere Red. geht unter gleichzeitiger Carbiddbg. vor sich. Außerdem scheidet sich infolge der Kohlenoxydspaltung Kohlenstoff ab. Dementsprechend enthalten die „Kohlungskurven“, die die Aufnahme von C in die feste Phase mit wachsender Zeit darstellen, in den ersten Zeiteinheiten sowohl Carbiddbg. wie Kohlenstoffablagerung, in den letzten nur noch den zweiten Anteil; dem entspricht, daß die Kurven während der 2. Phase geradlinig verlaufen. Extrapoliert man dieses gerade Kurvenstück bis zur Zeit 0, so ergibt die Differenz der gefundenen gegen diese extrapolierte Kurve die C-Menge, die der Carbiddbg. entspricht. Bei mehreren Verss. ergab sich so die Formel des Carbids zu Fe_2C . Diese Formel wurde auch durch Verss. über die Verflüchtigung des Carbidkohlensstoffes mit H_2 bei 275° gestützt; die „Entkohlungskurven“ machen bei einer Kohlenstoffabgabe, die Fe_2C entspricht, halt. Wird erneut weniger C angelagert, so wird er nahezu gänzlich beim Behandeln mit H_2 wieder abgegeben; lagert man dagegen mehr an, als Fe_2C erfordert, so wird nur die dieser Formel entsprechende Menge abgegeben. Wird bei Verss. von F. FISCHER u. BAHR (Ges. Abhh. Kenntnis Kohle 8. 265) die Ablagerung elementaren Kohlenstoffs berücksichtigt, so zeigt sich auch hier die Existenz von Fe_2C , nicht von Fe_3C_4 . (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2483—85. 9/10.)

KLEMM.

Leonard Alfred Sayce, *Die Reaktion zwischen Eisen-(3)-oxyd und Schwefelwasserstoff bei Temperaturen zwischen 120 und 830°* . Vf. dehnt die Unters. von PEARSON u. ROBINSON (C. 1928. II. 634) über die Einw. von H_2S auf Fe_2O_3 auf höhere Temp., 120 — 830° , aus. Vor der Aufheizung u. während der Abkühlung wird mit H_2 gespült, die Einw. des H_2S dauert 3—5 Stdn. Die Möglichkeit von Rkk. nur an der Oberfläche u. der stark exotherme Charakter der Rk. beeinträchtigen die Genauigkeit der Verss. Zwischen 120 u. 450° entsteht in der Hauptsache, bei etwa 300° fast ausschließlich, FeS_2 als dunkelgelbes Pulver von metallähnlichem Aussehen wie Pyrit, nach der Gleichung $Fe_2O_3 + 4 H_2S \rightarrow 2 FeS_2 + 3 H_2O + H_2$. Zwischen 400 u. 500° tritt eine vollkommene Änderung in der Rk. ein, oberhalb 500° entsteht ein Gemisch von FeS u. Fe_2S_3 bzw. Fe_3S_4 , wobei mit steigender Temp. von 600° an FeS zu-, Fe_2S_3 abnimmt. In allen Fällen wird eine Bldg. von freiem S nicht beobachtet. (Journ. chem. Soc., London 1929. 2002—06. Sept. Newcastle/Tyne, Armstrong Coll.)

R. K. MÜLLER.

Robert Schwarz, *Beiträge zur Chemie des Germaniums*. I. Mitt. Wegen der Nachbarschaft von Si u. Ge im period. System untersucht Vf. einige Systeme GeO_2 - M_2O , um so zu einem Vergleich mit den Silicaten zu kommen. 1. GeO_2 - H_2O . Das durch Hydrolyse von $GeCl_4$ in Eiswasser gewonnene Dioxyd ist ein amorphes, wenig voluminöses Pulver, das nach der Filtration etwa 40% W. enthält. Im Gegensatz zur Kieselsäure hat es kaum Gelcharakter. Bei der isothermalen Entwässerung ergeben sich keine Diskontinuitäten; ein letzter Anteil von W., ungefähr 5 $GeO_2 \cdot H_2O$ entsprechend, wird sehr fest gehalten u. auch über P_2O_5 nicht abgegeben. Die Acetontrocknung führte zu dem gleichen Prod. Die Zers. von kristall. Na-Germanat ergab wegen der Löslichkeit des GeO_2 in W. u. Säure keine definierten Hydrate bzw. keine Pseudomorphose nach dem Germanatkrystall. 2. Therm. Analyse wurde bei den Systemen GeO_2 - Na_2O u. GeO_2 - Li_2O durchgeführt; abgesehen von den an GeO_2 sehr reichen Systemen zeigte sich wenig Neigung zur Unterkühlung. Es wurden festgestellt: Li_4GeO_4 (F. 1298°) u. Li_2GeO_3 (F. 1239°, $d_4^{21} = 3,53$, mittlere Lichtbrechung 1,70, strahlige Krystalle, vermutlich monoklin, starke Doppelbrechung). Im System Na_2O - GeO_2 ließen sich aus $Na_2CO_3 + GeO_2$ kohlenstofffreie Systeme mit einem Na: Ge-Verhältnis > 1 nicht erschmelzen. Nachgewiesen wurde daher nur Na_2GeO_3 (F. 1078°; $d_4^{22} = 3,31$, mittlere Lichtbrechung 1,59, sonst ähnlich dem Li-Salz). Für Digerminate wurde in beiden Systemen kein Anzeichen gefunden. 3. Betr. die Säurestärke der wss. GeO_2 -Lsg. wurde von ROTH u. SCHWARTZ (C. 1926. I. 1958) eine Dissoziationskonstante von $1,2 \cdot 10^{-7}$, $\frac{1}{3}$ von der der Kohlensäure, festgestellt, während K_3 für die dimolekulare Kieselsäure nach HAHN (C. 1929. I. 1970) viel kleiner ist ($2,3 \cdot 10^{-11}$). Auch bzgl. des Hydrolysengrades zeigte sich die Reihenfolge $Na_2CO_3 - Na_2GeO_3 - Na_2SiO_3$, wenn man nach steigendem Hydrolysengrad ordnet. Durch Umsetzung der Lsg. des Na_2GeO_3 mit dem entsprechenden Metallsalz wurde gewonnen: $BaGeO_3 \cdot 5 H_2O$ (wurde erst nach Stehen der Lsg. grobkristallin u. enthielt sofort nach der Fällung mehr GeO_2) u. $2 CuO \cdot GeO_2 \cdot H_2O$ von schön blaugrüner Farbe. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2477—83. 9/10. Frankfurt a. M., Univ.)

KLEMM.

T. R. Briggs, R. O. Mc Duffie und L. H. Willisford, *Germanium*. XXXI.

Legierungen von Germanium: Silber-Germanium. (XXX. vgl. DENNIS u. JUDY, C. 1929. II. 2031.) Die Best. des Diagramms Ge-Ag erfolgte durch therm. Analyse u. metallograph. Unters. Ge u. Ag bilden keine Verb., sondern ergeben ein einfaches eutekt. Diagramm. Das Eutektikum liegt bei 74 Atom-% Ag. Die eutekt. Temp. beträgt 650°. Während Ag in Ge nicht merklich l. ist, bildet Ge in Ag feste Lsgg., die gesätt. Lsg. enthält bei 650° 6—7 Atom-% Ge. — Für eine Reihe von Legierungen wurde der spezif. elektr. Widerstand bestimmt. Die Einzelkomponenten haben bekanntlich sehr verschiedene Leitfähigkeiten (Ge 13,3, Ag 607 000). Die Leitfähigkeit der Legierungen folgt nicht der Mischungsregel, sondern sie ist viel kleiner; offenbar wird der große Widerstand durch ein Netz von fein verteiltem Ge bestimmt, während die gute Leitfähigkeit des eingelagerten Ag keinen wesentlichen Beitrag liefert. Vergleicht man die Systeme Ag-Si, Ag-Ge u. Ag-Sn, so ergibt sich große Ähnlichkeit: Es finden sich nirgends Verb. (Ag_3Sn ist ganz unsicher!). Die Löslichkeit von Si in Ag ist 0, die von Ge 7, von Sn 26 Atom-%. Sehr wahrscheinlich lösen alle drei Elemente kein Ag. — Vff. hatten gehofft, daß der Zusatz von Ge das Anlaufen des Ag verhindern würde; Verss. von H. W. Gillett zeigten aber eher das Gegenteil. — Für den F. von Ge, das zur Entfernung von Oxyd 42-mal in H_2 umgeschmolzen war, fanden Vff. den verhältnismäßig niedrigen Wert 949° (Literaturwerte 958—959°). Eine sorgfältige Neubest. durch F. H. Roninger ergab $955 \pm 2,5^\circ$. (Journ. physical Chem. 33. 1080—96. Juli. Cornell-Univ.) KLEMM.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

M. Rakusin, *Über die relative Belastung der Anhydridmolekel bei den natürlichen Metallsalhydraten als Kriterium zur Klassifikation derselben, sowie zur Beurteilung ihrer Verwitterungsverhältnisse und Existenzbedingungen.* Für 160 natürliche Kristallhydrate wird die relative Belastung des Anhydridmol. mit W. in Prozenten angegeben. Das theoret. Minimum von 0% hat man in den Anhydriden, das Maximum von 100% im Eis, wo Eis u. Wasser gleiche Dampfspannung aufweisen. Alle Hydrate mit einer Belastung zwischen 0% u. 100% sind bei gewöhnlicher Temp. beständig u. verwittern nicht. Als sogen. „Perhydrate“ treten als natürliche Mineralien nur 4 auf, nämlich Soda (169,33%), Glaubersalz (126,76), Bittersalz (104,90) u. Bischofit (113,68). Vf. unterscheidet Verwitterungs- (Frig-) u. Verdampfungs- (Thermo-) Anhydride. Die ersteren können in der Natur nur oberhalb, die letzteren nur unterhalb der Hydrate lagern. (Ztrbl. Mineral., Geol. Paläont., Abt. A. 1929. 332—50.) ENSZLIN.

Clarence N. Fenner, *Die Krystallisation der Basalte.* Eingehende Behandlung der Differentiation basalt. Magmen allein u. unter dem Einfluß anderer Gesteine. (Amer. Journ. Science [SILLIMAN] [5] 18. 225—53. Sept. Washington, Carnegie Inst.) ENSZLIN.

Marie Kolaczowska, *Mikroskopische Untersuchung der Plagioklase der Andesite von Wzar nach einigen neuen Untersuchungsmethoden.* Opt. Unters. der Plagioklase. (Ztschr. Kristallogr. Kristallgeometr. Kristallphysik, Kristallchem. 72. 58—106. Sept. Warschau.) ENSZLIN.

Carl Hahne, *Die Zeitrechnung in der Geologie.* (Kohle u. Erz 26. 891. 11/10. Aachen, Techn. Hochsch.) ENSZLIN.

A. Eucken, *Die Bestimmung des Alters von Gesteinen mit Hilfe radioaktiver Methoden.* Beschreibung der Methoden zur Altersbest. der Gesteine, nämlich der He/U, Pb/U-Methode u. der Best. aus den pleochroit. Höfen. (Kohle u. Erz 26. 845—46. 11/10. Breslau, Techn. Hochsch.) ENSZLIN.

Yasumitsu Uzumasa, *Über das geologische Alter des Ishikawaits von Iwaki.* Aus dem Verhältnis Pb/U bestimmte Vf. das Alter dieses Minerals zu rund 30 Millionen Jahren, was aber mit der Altersbest. des Gesteins von SAKAKI (C. 1927. I. 1811) aus dem Geh. an He (90 Millionen Jahre) des Monazitsandes nicht sehr gut übereinstimmt. Die Best. des Pb erfolgte, da es sich um sehr geringe Mengen (0,069%) handelte, auf colorimetr. Wege. (Japan. Journ. Chem. 4. 11—14. Tokyo, Imp. Univ. Anorg. Labor.) ENSZLIN.

Yei-ichi Minami, *Die Analyse des Allanits von Hagata-Mura, Jyo Provinz.* Der Allanit hat die Lichtbrechung $\alpha_D = 1,748 \pm 0,003$, $\beta_D = 1,756 \pm 0,003$ u. $\gamma_D = 1,763 \pm 0,003$ bei sehr starkem Pleochroismus von licht bräunlichgelb über dunkelrotbraun nach gelbbraun. D. 3,8. Härte 5—6. Zus. Na_2O 0,06; K_2O 0,06; MgO 0,06; CaO 8,82; FeO 11,47; MnO 2,63; Fe_2O_3 3,58; Al_2O_3 15,45; $(La, Nd \text{ etc.})_2O_3$ 11,18;

(Y, Dy etc.)₂O₃ 2,92; Ce₂O₃ 8,87; SiO₂ 30,40; TiO₂ 0,47; ThO₂ 1,77; SnO₂ 0,66; H₂O 2,05 u. CO₂ 0,33. Jede Fraktion der Analyse wurde im Bogenspektrum untersucht. Von den Ceritorden sind neben den Linien des La die des Pr, Nd, Sm, Y, Er, Tm u. Yb festzustellen, während in der Yttererdenfraktion viele Linien des Y u. Dy zusammen mit solchen des Er, Ho, Tm u. Yb auftreten. Die Ce- u. Th-Fraktionen sind sehr rein. Der Mg-Nd. zeigt die stärkste Zn-Linie, während die Ca-Fraktion einige Hauptlinien des Sr erkennen läßt. Der Zinn-Nd. des Allanits ergibt viele Hauptlinien des Ge. Mit Hilfe des Absorptionsspektrums der Chloride der seltenen Erden wurden viele Absorptionsbanden des Nd u. Pr bestimmt beobachtet. Außerdem wurden noch einige schwache Banden des Er u. Ho festgestellt. (Japan. Journ. Chem. 4. 1—5. Tokyo, Imp. Univ.)

ENSZLIN.

Hidezō S. Tanakadate und Guido Carobbi, *Über ein neues Apatitlager in China*. Im ersten Teil der Arbeit gibt TANAKADATE eine geol. Beschreibung des neu entdeckten Apatitlagers am gelben Meer zwischen Tsingtau u. Shanghai. Der zweite Teil enthält die chem. u. physikal. Unters. des Gesteins von CAROBBI. Außerdem wurde eine spektrograph. Analyse der seltenen Erden ausgeführt. (Rend. Accad. Scienze fisiche, mat., Napoli Serie 4a. 35. 116—32. Okt. Sendai, Japan, Univ., u. Neapel, Univ.)

WRESCHNER.

W. R. Zartner, *Schwerspat mit Lamellenbau von Hüttenberg in Kärnten*. (Ztbl. Mineral., Geol. Paläont., Abt. A. 1929. 350—51. Prag.)

ENSZLIN.

Franz Angel, *Stubachit und Stubachitserpentin vom Ganzo (bei Kals in Osttirol)*. Ein Beitrag zum chemischen und physiographischen Studium von Serpentinmineralien. Am Ganzo wurde ein Stubachit- u. Stubachitserpentin-Vork. entdeckt. Im Dünnschliff lassen sich Erzsammlungen, hauptsächlich Magnetit, neben sekundären Roteisenstein, Olivinreste u. Pyroxenpseudomorphosen des Muttergesteins erkennen. Der Serpentin selbst besteht aus Erzschiefern u. Äderchen, Antigorit u. Chrysotil, Pennin, Tremolit, Titanit u. Carbonat. Der Diallag ist fast vollkommen in Bastit umgewandelt (Analyse). Von dem ganzen Gestein wurden Bauschanalysen u. fraktionierte Zers. mit HCl untersucht. Das Gestein war ursprünglich ein Pyroxenit mit reichlich Diallag u. wurde in Verlauf einer tiefenhydrotogenen Phase weitgehend umgewandelt. Hier bildete sich Villarsit, Bastit u. Maschenserpentin. Weiter durchlief es eine ältere zweistufige Tiefenzonenmetamorphose, welche eine vorkrystalline Verformung u. Durchbewegung gefolgt von der Bldg. groben Flächenantigorits u. Gitterserpentins bewirkte. In einer jüngeren Metamorphose entsteht Feinantigorit u. anschließend daran Tremolit. Stubachite sind Übergangsgesteine von bas. Tiefengesteinen nach Serpentinem, u. zwar stehen sie den letzteren bedeutend näher. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristalchem. 72. 1—41. Sept. Graz Mineralog.-Petrograph. Inst. d. Univ.)

ENSZLIN.

A. Ohnesorge, *Die Limonitlagerstätten von Alapajewsk und Bakal im Ural*. Die Limonitlagerstätten haben sehr große Vorräte an Eisenerzen, welche aber trotz des hohen Eisengeh. infolge der ungünstigen Lage z. Z. zum Teil nicht abbauwürdig sind. (Kohle u. Erz 26. 894—98. 11/10. Freiberg, Sa.)

ENSZLIN.

Duwensee, *Die oberschlesische Bleizinkerzagerstätte auf Grund der Ergebnisse der geologischen Untersuchung der Deutsch-Bleischarleygrube*. Neue Beweise für die epigenet. Bldg. der oberschles. Bleizinkerze werden beigebracht. Die Vererzung geschah in 3 Phasen. Zuerst entstand der „erzführende Dolomit“ durch Dolomitierung des oberen Wellenkalkes, wobei sich carbonat. Erze absetzten. Dann kam die sulfid. Vererzung bestimmter Dolomithorizonte unter Bldg. der „Erzlagen“, welche wiederum in verschiedene Unterphasen eingeteilt werden kann. Hiesher gehört auch die Bldg. des „Vitriollettens“. Als 3. Phase kommt die oxyd. Umwandlung der primären Lagerstätte unter Metallwegführung u. Umlagerung (Bldg. des roten Galmei, ein Gemenge von Galmei, Brauneisenstein n. Dolomitresten). Die primäre Vererzung fällt in die Zeit zwischen Trias u. Dogger. (Metall u. Erz 26. 481—92. Okt.)

ENSZLIN.

P. Krusch, *Über kolloidale Vorgänge bei der Entstehung der oberschlesischen Zink-Bleierzlagerstätten*. Bei den oberschles. Zink-Bleierzlagerstätten liegen primäre u. sekundäre Bildungsprozesse dicht nebeneinander. Die ältere, von aufsteigenden Lsgg. bewirkte Dolomitierung ging der Erzbldg. voraus, während die jüngere durch Oberflächenwasser bewirkte noch heute andauert. ZnS entstand erst erdig kolloid u. wurde langsam in Wurzit mit LIESEGANSCHER Schichtung verwandelt. Die Krystallisation dauert heute noch an. Der Markasit hatte wahrscheinlich ursprünglich Gelnatur u. ist gleichaltrig dem ZnS. Beide zeigen horizontale Schwundschläuche

als Eintrocknungserscheinungen. Bleiglanz tritt in mehreren Generationen auf, wovon die jüngere gangförmig ist, während die ältere mit den anderen Erzen zugleich gebildet ist u. mit denselben wechsellagert. Die Erzbdg. geschieht vorzugsweise durch azzendente Lsgg., welche auf Spalten aufsteigen u. heute Bleiglanz führen. Die Annahme der Entstehung der oberschles. Erze durch Ausflocken aus kolloidalen Lsgg. stößt auf keine Schwierigkeiten. (Ztschr. Dtsch. geol. Ges. 81. 169—70. 10/9.)

ENSZLIN.

Carl Moore, *Feldspat in Nordcarolina*. (Glass Ind. 10. 225. Sept. North State Feldspar Corp.)

SALMANG.

Felix Machatschki, *Mineralbildungen in den Phosphatablagerungen der Drachenhöhle bei Mitznitz (Steiermark)*. (Vgl. C. 1929. II. 2033.) Die „Phosphatnüsse“, äußerst leichte, poröse Knollen, welche im Kern rein weiß sind u. Schrumpfungerscheinungen zeigen, haben eine D. von 2,717 u. bestehen aus tertiärem Ca-Phosphat, Kollophan. Der W.-Geh. des letzteren schwankt sehr beträchtlich, wodurch sich die Unzahl der Namen für diese Substanz erklärt. Am besten ist es, man folgt dem Vorschlag von LACROIX u. bezeichnet alle natürlich vorkommenden tertiären Ca-Phosphate mit dem schwankenden Geh. an W. u. Carbonat (Sulfat u. Fluorid) als Kollophane. Der traubige Kollophan aus der Drachenhöhle hat einen höheren Carbonatgeh. Die krustenartigen Überzüge an den Devonkalkstücken bestehen vorzugsweise aus Kollophan. Die hellen Adern bestehen aus Variscit. Das lufttrockene Mineral wurde therm. entwässert, wobei trotz der Beimengungen einzelne Knickpunkte in der Kurve deutlich zu erkennen sind. Wahrscheinlich verliert der Variscit $2\text{AlPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ein Mol. H_2O unter 100° , zwei weitere zwischen 100 u. 120° u. ein letztes über 120° . Der Variscit ist amorph. (Ztbl. Mineral., Geol. Paläont., Abt. A. 1929. 321—32. Graz, Mineralog. Inst. d. Univ.)

ENSZLIN.

Hans Bode, *Über Nomenklaturfragen in der Kohlenpetrographie*. Die Begriffe Fusit, Vitrit u. Durit werden klargestellt u. umgrenzt u. verschiedene andere Bezeichnungen für die Bestandteile der Kohlen, wie Clarit, Vitrain u. andere, abgelehnt. Die Bezeichnungen Glanzkohle u. Mattkohle können für Vitrit n. Durit nicht benutzt werden, dagegen sind sie als makroskop. Kennzeichnung für Streifenkohlen mit verschiedenem Geh. an Vitrit- u. Duritstreifen sehr brauchbar. Eine streifige Glanzkohle ist eine Streifenkohle, die aus breiten Vitritstreifen mit dünneren Duritlagen besteht, eine streifige Mattkohle eine solche, bei der das Verhältnis der Vitrit- u. Duritstreifen umgekehrt ist. (Ztschr. Dtsch. geol. Ges. 81. 151—55. 10/9.)

ENSZLIN.

[russ.] P. Samjatın, Die Bogomolow-Gruppe der Kiesfundstellen im Ural. Moskau: Staatlicher technischer Verlag 1929. (62 S.) Ohne Preis.

D. Organische Chemie.

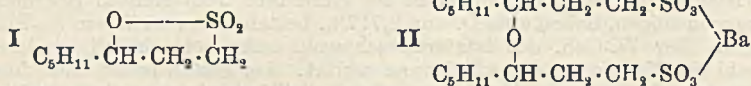
Charles A. Kraus, *Die anorganische Seite der organischen Chemie*. Zusammenfassender Vortrag über die charakterist. Eigg. u. Rkk. von Atomen, die mit C-Gruppen verbunden sind. Als Beispiele werden die organ. Sn-Verbb. angeführt. (Journ. chem. Education 6. 1478—85. Sept. Providence, Rhode Island, Brown Univ.) WRESCHNER.

Sam Lenher, *Intensiv getrocknetes Kohlenstofftetrachlorid*. In Fortsetzung der Verss. von LENHER u. DANIELS (C. 1928. II. 1967) u. im Widerspruch zu den Angaben von H. B. BAKER (C. 1928. II. 844) findet Vf. an CCl_4 , das sich 5 Jahre im Kontakt mit P_2O_5 im zugeschmolzenen Rohr bei Zimmertemp. befunden hatte, daß keine Änderung im Kp. oder dem nach der Methode von VICTOR MEYER bestimmten Mol.-Gew. eingetreten war, die dem intensiven Trocknen u. dem dadurch erhöhten Assoziationsgrad zugeschrieben werden kann. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 2948—50. Okt. Washington [Del.], DU PONT DE NEMOURS and Co.)

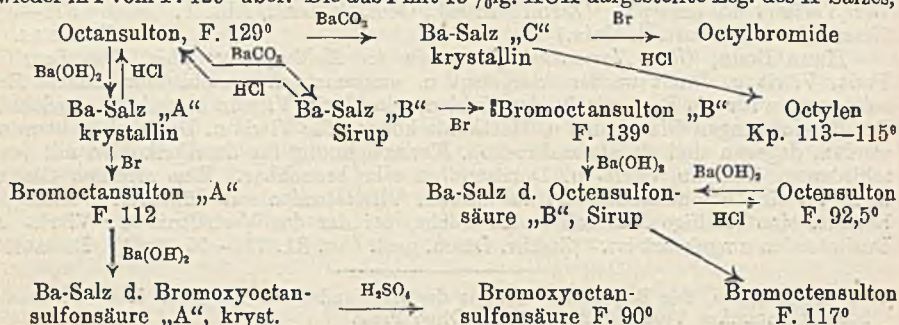
BEHRLE.

E. L. Baldeschwieler u. H. A. Cassar, *Ein neues Petroleum-Nebenprodukt: Octansulton*. Bei der Herst. von höheren sek. u. tert. aliph. Alkoholen in der Bayway Refinery der Standard Oil Co. of New Jersey werden die permanenten Gase von den Dest.-Apparaten durch einestärke H_2SO_4 -Lsg. geleitet, die die Olefine extrahiert. Die Säure wird dann mit W. verd., wobei Hydrolyse eintritt u. sich an der Oberfläche eine schwarze Fl. von sehr unangenehmem Geruch ansammelt. Diese wird abgetrennt u. scheidet beim Stehen ein schwarzes Material ab, das dann gepulvert u. mit Gasolin bis zur Entfernung des Geruchs ausgewaschen wird. Der Rückstand wird mit sd. 90%ig. Bzl. ausgezogen. Es hinterbleibt eine hellgraue M., die ca. 82% FeSO_4 enthält. Aus der

Bzl.-Lsg. werden durch Zufügen von 3 Voll. Gasolin feine Krystalle erhalten, die nach der Analyse u. den Rkk. unzweifelhaft ein *Octansulton*, $C_8H_{16}O_3S$, darstellen, dem Vff. die Struktur I zuweisen, bei der die Zus. der C_5H_{11} -Gruppe noch nicht ermittelt werden konnte. Es erwies sich nach der kryoskop. Mol.-Gew.-Best. in Bzl. als monomolekular. Es ist sehr stabil, hat einen sehr schwachen Camphergeruch besonders beim Erhitzen. F. 129°, sublimiert ohne Zers. beim Schmelzen in kleinen Mengen. Schmelzen von großen Quantitäten ergibt teilweise Zers. unter SO_2 -Abspaltung. Erhitzen mit verd. H_2SO_4 unter Druck oder Dest. über KOH liefert SO_2 u. ein Gemisch von isomeren Octanen u. Octylenen hauptsächlich vom Kp. 110—116°. Läßt sich mit Dampf dest., kommt aus h. W. in langen Prismat. Nadeln, die zum monoklinen System gehören. Mehr oder weniger l. in den organ. Lösungsm. (Tabelle), D_4^{20} 1,2973.



Das Verh. von Octansulton ist durchaus analog dem der Sultone in der aromat. u. Campherreihe. Eine Übersicht über die ausgeführten Rkk. gibt die beigefügte Tabelle. 4-std. Kochen von I mit wss. $Ba(OH)_2$ unter Rückfluß liefert das Ba-Salz des Anhydrids einer Oxyoctansulfonsäure (II), *Ba-Salz Typus „A“* des Octansultons, $C_{16}H_{32}O_7S_2Ba$, weiße Nadeln aus A. + Ä. Alle Vers., die hydratisierte Verb. zu erhalten, scheiterten. Aus dem Ba-Salz wurde mit Ag_2SO_4 hergestellt das Ag-Salz, $C_{16}H_{32}O_7S_2Ag_2$, aus I mit KOH das K-Salz, $C_{16}H_{32}O_7S_2K_2$. Das Ba-Salz geht mit H_2SO_4 wieder in I vom F. 129° über. Die aus I mit 15⁰/₁₀ig. KOH dargestellte Lsg. des K-Salzes,



Typus „A“, nimmt 2 Moll. Br_2 auf unter Bldg. von *Bromoctansulton „A“*, $C_8H_{15}O_3BrS$, Nadeln aus A., F. 112°. Ebenso entstand *Chloroctansulton „A“*, $C_8H_{15}O_3ClS$, F. 122,5°. Die Stellung der Halogenatome ist unbekannt, wahrscheinlich sind sie neben der SO_3H -Gruppe. Beim Rückflußkochen dieser halogenierten Octansultone mit starkem Alkali werden sie hydrolysiert zu gut krystallisierenden Salzen der Anhydride der Oxyhalogenoctansulfonsäuren. *Ba-Salz durch Hydrolyse des Bromoctansultons „A“*, $C_{16}H_{30}O_7 \cdot Br_2S_2Ba$, Krystalle aus A.; K-Salz, $C_{16}H_{30}O_7 \cdot Br_2S_2K_2$. — Die freie *Bromoxyoctansulfonsäure*, Krystalle aus Bzl., F. 90°, entsteht aus dem Ba-Salz über das Pb-Salz u. nachfolgende Behandlung mit H_2S . Sie ist außerordentlich ll. in W. u. zeigt keine Tendenz, das Sulton zurückzubilden.

Hydrolyse von I mit $BaCO_3$ in sd. W. (12—16 Stdn.) ergibt das *Ba-Salz Typus „B“* des Octansultons, einen Sirup. Etwa auftretende Krystalle sind vom Typus „C“ u. werden ausgelesen. Das Ba-Salz Typus „B“ absorbiert Halogen wie Typus „A“. — *Bromoctansulton „B“*, $C_8H_{15}O_3BrS$, Nadeln aus A., F. 139°. Daneben entsteht immer bromiertes Öl, das von dem zu einem bestimmten Prozentsatz vorhandenen Ba-Salz Typus „C“ herrührt. — *Chloroctansulton „B“*, $C_8H_{15}O_3ClS$, F. 118,5°. — Die halogenierten Sultone vom Typus „B“ sind isomer mit denen vom Typus „A“. Starkes wie schwaches Alkali spaltet das Halogen ab unter gleichzeitiger Hydrolyse des Sultoninges zu einem nicht krystallisierenden Salz. Behandlung des Sirups mit w. verd. Mineralsäuren liefert das ungesätt. Sulton. — *Octansulton*, $C_8H_{14}O_3S$, Nadeln aus verd. A., F. 92,5°. Die Doppelbindung befindet sich wahrscheinlich ebenso wie das ursprüngliche Halogenatom in β -Stellung. — Das Na-Salz des Octansultons in wss. alkal. Lsg. liefert mit Br_2 *Bromoctansulton*, $C_8H_{13}O_3BrS$, Krystalle aus A., F. 117°.

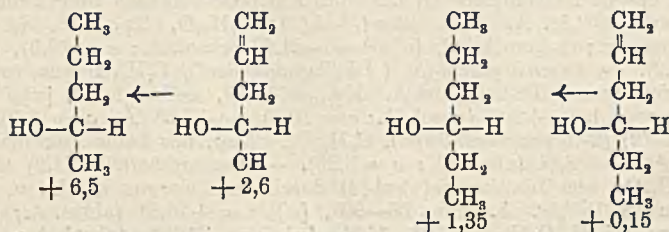
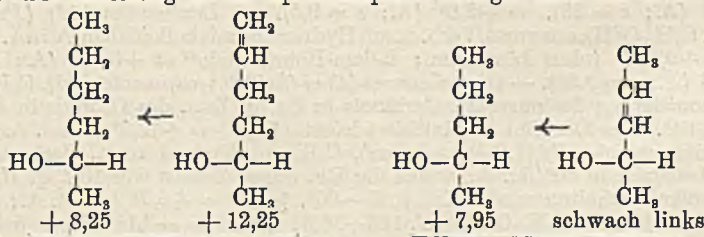
Langes Kochen von I mit $CaCO_3$ in W. liefert das Ca-Salz Typus „C“. Ebenso ent-

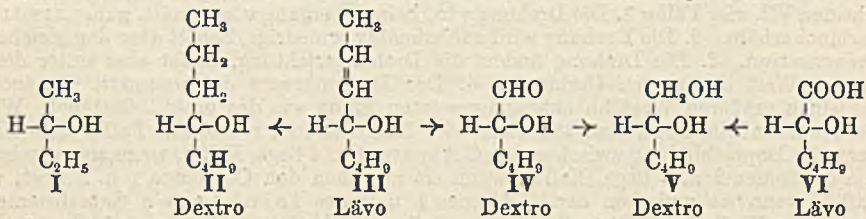
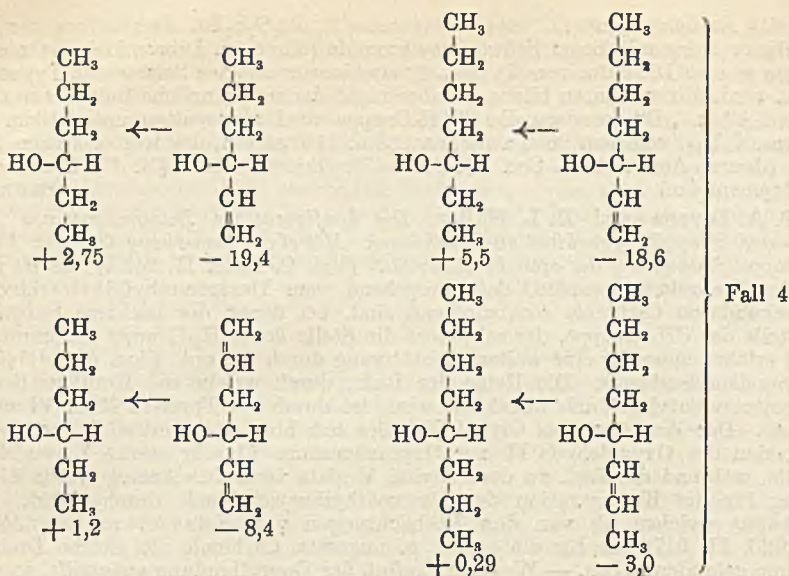
steht das *Ba-Salz Typus „C“ des Octansultons*, $C_{16}H_{32}O_7S_2Ba$. Behandlung der alkal. Lsg. dieser Salze mit Brom liefert Octylbromide (Mono- u. Dibromide), die nicht zu reinigen waren. Die Salze vom Typus „C“ sind isomer mit den Salzen vom Typus „A“. Mit w. verd. Mineralsäuren bilden sie aber nicht das ursprüngliche Sulton zurück wie Typus „A“ u. „B“, sondern die SO_3H -Gruppe wird abgespalten unter Bldg. eines *Octylens*, C_8H_{16} , von dem 96% zwischen 113 u. 115° sotten, der Rest zwischen 110 u. 113°. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 2969—78. Okt. Elizabeth [N. J.], Standard Oil Development Co.)

BEHRLE.

P. A. Levene und **H. L. Haller**, *Die konfigurativen Beziehungen von Äthylbutyl- und Propylbutylcarbinol zu Milchsäure. Mit einer Bemerkung über den Einfluß der Doppelbindung auf die optische Aktivität.* (Vgl. C. 1929. II. 2435.) Es ist früher die Regel abgeleitet worden, daß, ausgehend vom Dextromethyläthylcarbinol (I), alle sekundären Carbinole rechtsdrehend sind, bei denen der leichtere Substituent die Stelle der CH_3 -Gruppe, der schwerere die Stelle der C_2H_5 -Gruppe einnimmt. Die Regel erfährt nunmehr eine weitere Bestätigung durch die opt. Eigg. des *Äthylbutyl- u. Propylbutylcarbinols*. Die Reihe der Rkk., durch welche die Konfiguration des Dextropropylbutylcarbinols abgeleitet wird, ist durch die Formeln II u. VI wiedergegeben. Der Weg über das Glykol V erwies sich hier als erforderlich, weil bei der Oxydation des Oxyaldehyds IV zur Oxycarbonsäure VI sehr starke Racemisierung eintritt, während die Red. zu dem Glykol V glatt verläuft. Analog wurde die Ableitung für die Konfiguration des Dextroäthylbutylcarbinols durchgeführt. Diese Ergebnisse weichen ab von den Beobachtungen von KENYON u. SNELLGROVE (C. 1925. II. 917), die für die gesätt. u. ungesätt. Carbinole die gleiche Drehungsrichtung gefunden haben. — Was den Einfluß der Doppelbindung anbetrifft, so unterscheiden Vff. vier Fälle: 1. Die Drehung wird beim Übergang vom gesätt. zum ungesätt. Carbinol erhöht. 2. Die Drehung wird zahlenmäßig erniedrigt, behält aber den gleichen Drehungssinn. 3. Die Drehung ändert die Drehungsrichtung, bleibt aber unter dem numer. Wert des gesätt. Carbinols. 4. Der Drehungswert des ungesätt. Carbinols hat einen größeren Wert im entgegengesetzten Sinne wie das gesätt. Carbinol. Wie die Formeltabelle zeigt, sind sämtliche vier Möglichkeiten realisiert. Fall 1 tritt ein, wenn die Doppelbindung zwischen den C-Atomen 3 u. 4 liegt, Fall 2, wenn sie zwischen den C-Atomen 2 u. 3 liegt, Fall 3, wenn sie zwischen den C-Atomen 1 u. 2 liegt, u. Fall 4, wenn sie zwischen den C-Atomen 1 u. 2 des leichteren Substituenten liegt. Der Einfluß der Doppelbindung auf die opt. Aktivität hängt also 1. davon ab, ob die Doppelbindung im leichteren oder schwereren Substituenten steht, u. 2. von ihrer Entfernung vom asymm. C-Atom.

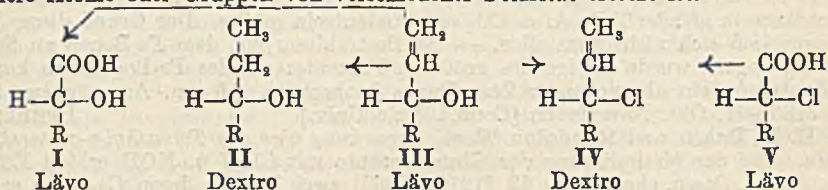
Versuche. *Octen-(2)-ol-(4)*, aus Crotonaldehyd u. Butylmagnesiumbromid, Kp.₂₀ 78°. Die Auflösung in die opt. Antipoden erfolgte über das *saure Phthalat*,



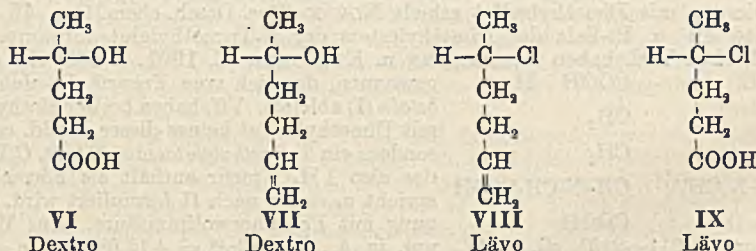


F. 104°, mittels Cinchonidin durch fraktionierte Krystallisation aus Aceton. Aus der am schwersten l. Fraktion wurde ein saures Phthalat von $[\alpha]_D^{21} = -7,7^\circ$ (absol. A.; $c = 17,6$) erhalten. *Lävoocten-(2)-ol-(4)*, $C_8H_{16}O$ (III), Kp.₂₆ 79°, $[\alpha]_D^{24} = -2,90^\circ$ (ohne Lösungsm.; 1-dcm-Rohr), $[\alpha]_D^{21} = +2,6^\circ$ (Ä.; $c = 19,4$), $= +5,2^\circ$ (Ä.; $c = 9,7$), $= -3,3^\circ$ (Ä.; $c = 19$), $= -2,6^\circ$ (Ä.; $c = 9,5$). — *Dextrooctanol-(4)* (*Propylbutylcarbinol*), $C_8H_{16}O$ (II), aus vorst. Verb. durch Hydrierung mit kolloidalem Pd in Ä. Kp.₂₀ 79°, $[\alpha]_D^{27} = +0,573^\circ$ (ohne Lösungsm.; 2-dcm-Rohr), $[\alpha]_D^{27} = +0,27^\circ$ (Ä.; $c = 7,86$), $= -0,14^\circ$ (Ä.; $c = 9,31$). — *Dextrohexanal-(1)-ol-(2)* (*2-Oxycapronaldehyd*), $C_6H_{12}O_2$ (IV), durch Ozonisierung des ungesätt. Carbinols in Eg. u. Zers. des Ozonids in Ä. mit Zn. Kp.₁ 60—64°. Das Destillat krystallisiert leicht. $[\alpha]_D^{24} = +19,9^\circ$ (absol. A.; $c = 8,8$). — *Dextrohexandiol-(1,2)* (*1,2-Dioxyhexan*), $C_6H_{12}O_2$ (V), aus vorst. Verb. durch Red. mit Na-Amalgam in 80%ig. A., wobei die Rk. durch Zusatz von 10%ig. H_2SO_4 stets schwach alkal. gehalten wird. Kp._{1,05} 85—90°, $[\alpha]_D^{25} = +5,7^\circ$ (absol. A.; $c = 10,9$). *Dinaphthylurethan*, $C_{28}H_{28}O_4N_2$, F. 165—168°, $[\alpha]_D^{25} = -7,1^\circ$ (Eg.; $c = 1,4$ — *Hepten-(1)-ol-(3)* (*Vinylbutylcarbinol*), aus Acrolein u. Butylmagnesiumbromid. *Saures Phthalat*, F. 66—67°. Auflösung in die opt. Antipoden mittels Strychnin u. Fraktionierung aus 90%ig. A. *Lävohexen-(1)-ol-(3)*, $C_7H_{14}O$, Kp.₂₀ 65°, $\alpha_D = -18,5^\circ$ (ohne Lösungsm.; 1-dcm-Rohr), $[\alpha]_D^{25} = -21,0^\circ$ (absol. A.; $c = 13,0$), $= -11,7^\circ$ (Ä.; $c = 12,2$). — *Dextroheptanol-(3)* (*Äthylbutylcarbinol*), $C_7H_{14}O$, aus vorst. Verb. durch Hydrierung mit Pt-Oxyd in Ä. Kp.₂₀ 66—67°, $n_D^{25} = 1,419$, $[\alpha]_D^{26} = +6,7^\circ$ (ohne Lösungsm.), $= +8,0^\circ$ (absol. A.; $c = 10,2$), $= +8,3^\circ$ (Ä.; $c = 12,0$). — *Lävohexanal-(1)-ol-(2)* (*2-Oxycapronaldehyd*), $C_6H_{12}O_2$, Sirup, der beim Abkühlen krystallisiert. $[\alpha]_D^{24} = -28,8^\circ$ (absol. A.; $c = 8,85$). — *Dextropentandiol-(1,2)* (*1,2-Dioxy-pentan*), $C_5H_{12}O_2$, aus Lävohexen-(1)-ol-(3) durch Ozonisierung in Eg. u. Red. mit Na-Amalgam in 15%ig. A. Kp.₂ 88—90°, $[\alpha]_D^{25} = +16,8^\circ$ (absol. A.; $c = 12,1$). *Phenylurethan*, $C_{15}H_{22}O_2N_2$, F. 108—110°, $[\alpha]_D^{25} = +16,2^\circ$ (absol. A.; $c = 3,64$). (Journ. biol. Chemistry 83. 579—89. Sept.) OHLE.

P. A. Levene und H. L. Haller, *Die konfigurativen Beziehungen der 2-, 3- und 4-substituierten aliphatischen Chlor- und Oxysäuren.* (Vgl. vorst. Ref.) Die früher aufgefundenen Regel, daß die 2-Chlor- u. -Oxysäuren der aliph. Reihe bei gleicher Konfiguration die Ebene des polarisierten Lichtes im gleichen Sinne drehen, wird an zwei neuen Beispielen, nämlich bei den 2-substituierten *Valerian-* u. *Capronsäuren* bestätigt. Der Gang der Beweisführung für die gleiche Konfiguration dieser Säuren wird durch die Formeln I—V wiedergegeben. Auch für diese Säuren trifft die Regel zu, daß die Drehungsänderung beim Übergang der nicht ionisierten Form in den Ionenzustand immer im gleichen Sinne erfolgt. — Bei den in Stellung 3 u. 4 substituierten Säuren der Fettreihe liegen die Verhältnisse dagegen wesentlich komplizierter. In dieser Arbeit wird gezeigt, daß die *Dextro-4-oxylvaleriansäure* die gleiche Konfiguration besitzt wie die *Lävo-4-chlorvaleriansäure*. Der Gang dieser Ableitung wird durch die Formeln VI—IX wiedergegeben. Ferner erfolgt hier die Drehungsänderung beim Übergang der undissoziierten Säure in den Ionenzustand bei der Oxysäure in entgegengesetztem Sinne wie bei der chlorierten Säure. Die beiden Säuren verhalten sich also ebenso wie die *Lävo-3-chlorbuttersäure* u. *Dextro-3-oxylbuttersäure*, u. stellen eine weitere Ausnahme von der Regel dar, daß bei gleicher Konfiguration die Drehungsänderung beim Übergang vom undissoziierten in den dissoziierten Zustand im gleichen Sinne erfolgt. Diese Regel scheint also nur Gültigkeit zu besitzen für die 3- u. 4-Oxysäuren unter sich, aber nicht mehr, wenn die OH-Gruppe durch andere Atome oder Gruppen von verschiedener Polarität ersetzt ist.



R = C₃H₇ und C₄H₉



Versuche. *Hexen-(1)-ol-(3)* (Vinylpropylcarbinol), aus Acrolein u. Propylmagnesiumbromid. Auflösung in die opt. Antipoden über das saure Phthalat u. Fraktionierung der Brucinsalze aus 50%_{ig}. A. *Lävohexen-(1)-ol-(3)*, C₆H₁₂O, Kp. 133—134°, [α]_D²⁵ = -23,4° (ohne Lösungsm.), = -11,7° (Ä.; c = 9,87), = -22,2° (absol. A.; c = 9,67). — *Dextro-3-chlorhexen-(1)*, C₆H₁₁Cl, aus vorst. Verb. in Pyridin mit PCl₃ bei 0° unter Schütteln. [α]_D²⁵ = +17,85 (ohne Lösungsm.; 1-dcm-Rohr), [α]_D²⁵ = +18,0° (absol. A.; c = 11,86), = +18,8° (Ä.; c = 9,86). — *Lävo-2-chlorvaleriansäure*, C₅H₉O₂Cl, aus vorst. Verb. durch Ozonisierung in Chlf. Weitere Verarbeitung wie früher beschrieben. Kp., 80—84°. [α]_D²⁵ = -11,6° (Ä.; c = 6,82), = -8,4° (50%_{ig}. A.; c = 8,62). Für das Na-Salz [α]_D²⁵ = -3,0° (50%_{ig}. A.; c = 6,04). — *Dextrohexanol-(3)* (Äthylpropylcarbinol), C₈H₁₈O, aus Lävovinylpropylcarbinol durch Hydrierung mit kolloidalem Pd in 75%_{ig}. Eg. Kp.₃₀ 130—132°. α_D²⁵ = +2,75° (ohne Lösungsm.; 1-dcm-Rohr), [α]_D³⁰ = +5,2° (Ä.; c = 13,1), = +4,1° (absol. A.; c = 10,9). — *Dextro-3-chlorhepten-(1)*, C₇H₁₃Cl, aus Lävohexen-(1)-ol-(3) mit PCl₃ in Pyridin. α_D²⁵ = +14,60° (ohne Lösungsm.; 1-dcm-Rohr), [α]_D²⁵ = +16,1° (Ä.; c = 6,10), = +16,2° (absol. A.; c = 6,06). — *Lävo-2-chlorcapronsäure*, C₆H₁₁O₂Cl, Kp., 80—95°, [α]_D³⁰ = -2,1° (Ä.; c = 10,3), [α]_D²⁵ = -1,8° (50%_{ig}. A.; c = 14,2). — *Dextrohexen-(1)-ol-(5)*, C₆H₁₂O, Kp. 138—139°, α_D²² = +12,25° (ohne Lösungsm.; 1-dcm-Rohr), [α]_D²¹ = +15,0° (absol. A.; c = 12,3), = +17,6° (Ä.; c = 12,8). — *Dextrohexanol-(2)* (Methylbutylcarbinol), C₆H₁₄O, durch katalyt. Hydrierung des

Hexen-(1)-ol-(5) in Ä. Kp. 136—138°. $\alpha_D^{22} = +8,25^{\circ}$ (ohne Lösungsm.; 1-dcm-Rohr), $[\alpha]_D^{25} = +14,1^{\circ}$ (Ä.; $c = 10,6$), $= +10,9^{\circ}$ (absol. A.; $c = 15,6$). — *Lävo-5-chlorhexen-(1)*, $C_6H_{11}Cl$, aus Dextrohexen-(1)-ol-(5) in Ä. u. in Ggw. von P nach demselben Verf., das bei der Chlorierung des Penten-(1)-ol-(4) beschrieben wurde (vgl. C. 1929. II. 284). Kp. 119—122°. $\alpha_D^{25} = -38,75^{\circ}$ (ohne Lösungsm.; 1-dcm-Rohr), $[\alpha]_D^{23} = -43,3^{\circ}$ (Ä.; $c = 8,08$), $= -43,7^{\circ}$ (absol. A.; $c = 9,84$). — *Lävo-4-chlorvaleriansäure*, $C_5H_9O_2Cl$, aus vorst. Verb. durch Ozonisierung in Chlf. usw. Kp. 95—100°. $[\alpha]_D^{22} = -40,9^{\circ}$ (Ä.; $c = 11,0$), $= -38,9^{\circ}$ (50%ig. A.; $c = 7,94$). Für das Na-Salz $[\alpha]_D^{22} = -27,4^{\circ}$ (50%ig. A.; $c = 5,17$). (Journ. biol. Chemistry 83. 591—600. Sept. New York, Rockefeller Inst. for Med. Res.)

OHLE.

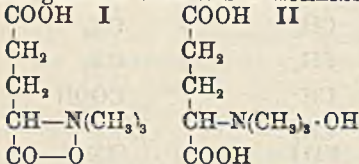
G. Richard Burns, *Photochemische Zersetzung von Milchsäure*. Bei Ultraviolettbestrahlung wird *Milchsäure* in wss. Lsg. bei Ausschluß von Luft bzw. O_2 nur von Wellenlängen zers., die kürzer sind als 2500 Å. Da die Hauptmenge der Strahlung eines Quarz-Hg-bogens in 5 Wellenlängen zwischen 2330 u. 2500 Å absorbiert wird, treten mehrere Zers.-Rkk. gleichzeitig auf. Die Hauptprodd. der Zers. waren A. u. CO_2 . Gesätt. u. ungesätt. KW-stoffe, sowie CO bildeten ca. 9% der gasförmigen Rk.-Prodd. Die Bldg. von Acetaldehyd konnte nicht nachgewiesen werden, er müßte also in weniger als 1% der gesamten Zers.-Prodd. entstanden sein. Das Verhältnis zwischen der absorbierten Energie u. der gebildeten CO_2 entspricht einer Quantenausbeute von ca. 0,65 Mol. pro Quantum, für A. beträgt dasselbe Verhältnis etwa 0,77 Mol. Es wurde um 19% mehr A. in der Lsg. ermittelt, als der Menge entsprach, die bei einer Zers. von Milchsäure in gleiche Teile A. u. CO_2 entstanden sein müßte. Der Grund dieser Diskrepanz ließ sich nicht feststellen. — Bei Bestrahlung mit dem Fe-Bogen an Stelle des Hg-Bogens wurde infolge des größeren Prozentsatzes des Fe-Bogens an kurzen Wellenlängen ein abweichender Zers.-Typus beobachtet. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 3165—71. Okt. New Haven [Conn.], Yale Univ.)

BEHRLE.

H. D. Dakin und Randolph West, *Bemerkung über das Trimethyl- α -glutarsäurebetain*. Bei der Methylierung der Glutaminsäure mit CH_3J u. KOH erhielt ENGLAND (Ber. Dtsch. chem. Ges. 43 [1910]. 2662) zwei Prodd., deren Cu-Salze er als Deriv. der N-Dimethylglutaminsäure u. ihres Dimethylesters auffaßte. Bei der Methylierung mit Dimethylsulfat erhielt NOVÁK (Ber. Dtsch. chem. Ges. 45 [1912]. 834) das Au- u. Pt-Salz des Dimethylesters der N-Trimethylglutaminsäure. Nach dem gleichen Verf. haben ACKERMANN u. KUTSCHER (C. 1921. I. 543) ein Au-Salz gewonnen, das sich vom Trimethyl- α -glutarsäurebetain (I) ableitet. Vff. haben bei der Methylierung mit Dimethylsulfat keines dieser Prodd. erhalten, sondern ein Trimethylglutarsäurebetain, $C_8H_{17}O_5N$, das also 1 H_2O mehr enthält als Formel I entspricht u. daher nach II formuliert wird. Reinigung mit Phosphorwolframsäure. Aus W. Prismen vom F. 211—213°, sll. in W., unl. in A., Ä. $[\alpha]_D^{20} = +12,0^{\circ}$ (W.; $c = 17,0$). Die Säure ist scharf als einbas. Säure titrierbar (Indicator Phenolphthalein). Die *Strychnin*-, *Brucin*-, *Cinchonin*- u. *Chininsalze* sind kristallin., aber meistens sll. Das *Pikrat* ist gleichfalls ll., ebenso die *Ag*-, *Ba*- u. *Hg-Salze*. Das *Phosphorwolframat* kristallisiert aus verd. H_2SO_4 in langen Nadeln. *Phosphormolybdat*, dünne goldige Platten. KJ_3 gibt mit der Säure in verd. H_2SO_4 ein schwarzbraunes Öl, das sich allmählich in lange Nadeln verwandelt. *Hydrochlorid*, *Perchlorat* u. *Chromat* sind sll. in W. *Au-Salz*, $C_8H_{15}O_4N \cdot HAuCl_4$, aus W. lange dünne Nadeln mit Kristallwasser. Wasserfrei F. 139—140°, wahrscheinlich ident. mit dem Au-Salz von ACKERMANN u. KUTSCHER. — *Pt-Salz*, $(C_8H_{15}O_4N)_2 \cdot H_2PtCl_6$, aus absol. A. Nadeln vom F. 204 bis 205°. — Trimethyl- α -glutarsäurebetain gibt bei der Dest. mit Zn-Staub nur eine schwache Pyrrolrk. Beim Erhitzen mit konz. KOH wird wenig oder kein Trimethylamin gebildet, ebensowenig Glutaconsäure. (Journ. biol. Chemistry 83. 773—76. Sept. New York, Univ.)

OHLE.

Albert L. Raymond und P. A. Levene, *Synthetische Hexosephosphate und ihre Phenylhydrazinderivate*. Zum Vergleich ihres chem. Verh. mit den Hexosephosphorsäuren biolog. Herkunft stellen Vff. auf synthet. Wege einige Phosphorsäureester der Glucose u. Fructose dar, einerseits durch direkte Phosphorylierung der freien Zucker, andererseits auf dem Umwege über ihre Acetonverbb. Der durch direkte Phosphorylierung der Glucose gewonnene Phosphorsäureester gibt kein kristallisiertes Hydrazon oder Osazon u. ist verschieden von dem über Diacetonglucose bereiteten Phosphor-



säureester. Dieser gibt gleichfalls kein Hydrazon, spaltet aber beim Erhitzen mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lsg. H_3PO_4 , ab unter Bildg. des *Osazons eines Anhydrozuckers*, das ident. ist mit dem aus α -Diacetonfructose über den *Fructose-3-phosphorsäureester* erhaltenen Osazon (vgl. C. 1929. II. 413). Der aus β -Diacetonfructose gewonnene *Fructose-1-phosphorsäureester* gibt ein *Diphenylhydrazinsalz des Hydrazons*, aber mit Phenylhydrazin bei 100° unter Abspaltung von H_3PO_4 , Glucosazon. Ebenso verhält sich der durch direkte Phosphorylierung der Fructose erhaltene Phosphorsäureester, der also den Phosphorsäurerest gleichfalls in Stellung 1 trägt u. verschieden ist von dem NEUBERG-Ester.

Versuche. Für die Phosphorylierung der Glucose u. Fructose mit $POCl_3$ in Pyridin werden verbesserte Arbeitsvorschriften gegeben, ebenso für die Phosphorylierung der Acetonzucker. Isolierung als Ba-Salze. Die Abspaltung der Acetongruppen erfolgt bei der Diacetonglucosephosphorsäure u. der β -Diacetonfructosephosphorsäure mit $\frac{1}{2}$ -n. HCl, bei der α -Diacetonfructosephosphorsäure mit $\frac{1}{2}$ -n. HCl bei $38-40^\circ$. — *Osazon der Anhydrohexose aus Glucose-3-phosphorsäure*, $C_{18}H_{20}O_8N_4$, aus verd. Eg., dann aus wss. Isopropylalkohol dünne kanariengelbe Nadeln vom F. $165-159^\circ$, $[\alpha]_D^{25} = -146^\circ$. *Diphenylhydrazinsalz des Hydrazons der Fructose-3-phosphorsäure*, $C_{21}H_{25}O_8N_6P$, F. $96-98^\circ$, Zers. $123-125^\circ$, $[\alpha]_D^{25} = -50,6^\circ \rightarrow -35,0^\circ$ (Pyridin- CH_3OH 1:1; $c = 2,50$). — *Anhydrohexosazon aus Fructose-3-phosphorsäure*, $C_{18}H_{20}O_8N_4$, aus Pyridin + W., dann aus CH_3OH kanariengelbe Nadelchen vom F. $165-168^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = -138^\circ$ (Pyridin- CH_3OH 1:1; $c = 0,8$). *Phenylhydrazinsalz des Hydrazons der Fructose-1-phosphorsäure*, $C_{18}H_{27}O_8N_4P$, schm. nicht, färbt sich bei $93-95^\circ$ braun u. sintert unter Schwarzfärbung bei $107-110^\circ$ zusammen. $[\alpha]_D^{25} = -15,0^\circ \rightarrow -33,6^\circ$ (Pyridin- CH_3OH 1:1; $c = 2,5$). (Journ. biol. Chemistry 83. 619-30. Sept. New York, Rockefeller Inst. for Med. Res.)

OHLE.

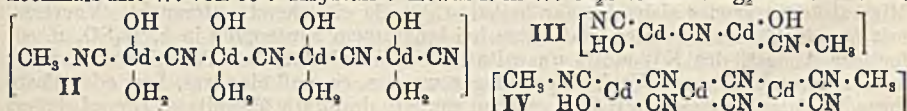
Amé Pictet und Hans Vogel, *Die Zuckeranhydride und ihre Verwendung zur Synthese von Disacchariden*. Zusammenfassende Darst. der Arbeiten über Zuckeranhydride u. ihre Verwendung zur Synthese von Disacchariden, unter besonderer Berücksichtigung der Unterss. der Vff. (Fortschr. Chem. Physik u. physikal. Chem. 20. Nr. 4. 1-56. Genf, Univ.)

OHLE.

Paul Wengraf, *Parallellreaktionen von Stärke und Cellulose*. Vf. bespricht in einem Vortrag die Analogie im Verh. von Cellulose u. Stärke gegen Alkalien, bei der Ätherifizierung, im Verh. bei der Acetylierung, bei der Einw. von CS_2 auf die mit Alkali vorbehandelten Prodd., weiter die Einw. von Formaldehyd auf Stärke u. das abweichende Verh. von Cellulose u. Stärke gegenüber Kupferoxydammoniak. (Melliands Textilber. 10. 805-06. Okt.)

BRAUNS.

Franz Hölzl, *Die Alkylierung der Tetra- und Tricyanocadmiumsäure*. Nach Verss. mit **Sepp Kirchmayr**. Die Unters. sollte zur Entscheidung der Frage beitragen, ob *HCN* in komplexen Cyaniden als Nitril $HC:N$ oder als Isonitril $C:NH$ gebunden ist (vgl. ENKLAAR, C. 1924. I. 2758. 1926. I. 1798. II. 559). Durch Einw. von CH_3J auf Silbertricyanocadmoat wurden mehrkernige Derivv. der Tricyanocadmiumsäure gewonnen, in denen die einzelnen Kernatome durch einfache Cyanobrücken verbunden sind. Die Verb. bilden sich durch Einw. von W. auf primär entstandenes Dicyanomethylisonitrilcadmium, wobei das Isonitril teilweise abgegeben wird. W. bewirkt weiter Austausch von ungeschütztem CN gegen OH ; diese Hydrolyse verläuft stufenweise. In diesen Hydrolysaten hat Cd die KZ. 3; sie nehmen leicht W. auf u. gehen in Verb. mit der KZ. 4 über, die sich andererseits leicht wieder in Verb. mit der KZ. 3 zurückverwandeln lassen. — Die Alkylierung von Kaliumtricyanocadmoat mit Dimethylsulfat liefert 3- u. 6-kernige Alkylierungsprodd., in denen die Kerne durch doppelte Cyanobrücken verbunden sind. Die Zentralatome sind vierzählig; die Verb. neigen nicht zur Aufnahme weiterer Addenden, W. wirkt auf sie in gleicher Weise ein wie die Methylierungsprodd. des Silbertricyanocadmoats. In allen Fällen wurden also Isonitrilderivv. erhalten. — *Silbertricyanocadmoat*, $Ag[Cd(CN)_3]$ (I). Man fällt $K_2[Cd(CN)_4]$ mit $AgNO_3$ in W., behandelt den Nd. mit W., filtriert vom zurückbleibenden $AgCN$ ab u. behandelt die beim Abkühlen sich ausscheidenden Krystalle nochmals mit W. von 60° . Krystalle. Etwas l. in W. H_2S scheidet Ag_2S aus. — *Verb.*



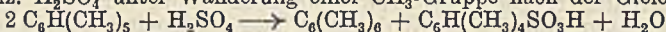
$Cd_4C_6H_{15}O_8N_5$ (II). Aus I u. CH_3J bei 10-tägiger Einw. im Dunkeln bei gewöhnlicher Temp. Gelbliche Krystalle aus wss. Methanol. Riecht stark nach Isonitril, besonders beim Erwärmen. Gibt im Vakuum über P_2O_5 4 H_2O ab. Die wss. Lsg. reagiert schwach alkal. — Verb. $Cd_2C_4H_5O_2N_3$ (III). Aus I u. CH_3J bei mehrwöchiger Einw. Gelblich-weiße Krystalle aus Methanol. Ll. in W. u. A. mit alkal. Rk. Riecht beim Erwärmen nach Isonitril. — Bei 8-tägiger Einw. von Dimethylsulfat auf $K_2[Cd(CN)_4]$ entstehen ein methylsulfathaltiges Prod. $[Cd(CNCH_3)_3$ oder $4]$ $(SO_4CH_3)_2$ (?), das sich nicht weiter reinigen ließ, u. eine Verb. $Cd_3C_9H_7ON_7$ (IV) (braune Krystalle aus Methanol, sl. in W. mit schwach alkal. Rk.); wird die Rk. in gesätt. wss. Lsg. vorgenommen, so erhält man eine Verb. $Cd_4C_{13}H_4ON_{12}$, die 11 CN-Gruppen, 1 Mol. CH_3NC u. 1 OH-Gruppe enthält; Vf. entscheidet sich nicht endgültig für eine der 3 diskutierten Formeln. Rotbraune Krystalle aus Methanol. Reagiert in W. alkal. Gibt beim Erwärmen Isonitril. — I reagiert mit C_2H_5J bei gewöhnlicher Temp. nicht, bei 50° unter Zers. (Monatsh. Chem. 51. 397—419. Mai. Graz, Univ.)

OSTERTAG.

James M. Davidson und Alexander Lowy, *Reaktionen von Vinylchlorid und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid*. Vf. untersuchen die schon früher studierte (vgl. z. B. BÖESEKEN u. BASTET, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 32 [1913]. 184) Rk. von Vinylchlorid mit Bzl. (+ $AlCl_3$) unter verschiedenen Bedingungen. Bei einem typ. Vers. wurden 50 g wasserfreies $AlCl_3$ in 300 ccm Bzl. gerührt, bis das $AlCl_3$ fein verteilt war, $CH_2=CHCl$ -Gas eingeleitet unter Innehaltung einer Temp. von $0-5^\circ$, bis 90 g Gas zugefügt waren. Dann wurde in Eis gegossen, mit HCl angesäuert, die fluoreszierende braune obere Schicht abgetrennt, mit W. gewaschen u. mit Dampf dest. Es wurde erhalten α, α -Diphenyläthan neben weniger Äthylbenzol, sehr wenig 9,10-Dimethyl-9,10-dihydroanthracen u. einem dunkelgrünen Harz, das in Lsg. rötliche Fluoreszenz zeigte. Das Harz war ll. in Bzl., Aceton u. Eg., wl. in A., unl. in W., Säuren u. Alkalien. Oxydation mit CrO_3 in Eg. lieferte Anthrachinon, das Harz gehört also zum Anthracen-typus, es enthält auch kein Chlor. Intermediär entsteht wohl α -Phenyl- α -chloräthan, aber nicht Styrol, da dies nach besonderen Vers. unter den Rk.-Bedingungen verharzt, weshalb es auch unter den Rk.-Prodd. fehlte. Erhöhung der $AlCl_3$ -Menge bei niedriger Temp. erhöht die Ausbeute an asym. Diphenyläthan. Die Mengen an 9,10-Dimethyl-dihydroanthracen steigen an bei höherer Temp. oder bei Grw. von Jod. Zufügen von Hg erhöht die Äthylbenzolbildung u. vermindert stark die Harzmenge. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 2978—82. Okt. Univ. of Pittsburgh, Penn.)

BEHRLE.

Lee Irvin Smith und Albert R. Lux, *Untersuchungen über die Polymethylbenzole*. I. Eine Untersuchung der Jacobsenreaktion mit Pentamethylbenzol und die Darstellung von Prehnitol. Vf. überprüfen unter verschiedenen Rk.-Bedingungen die Rk. von JACOBSEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 20 [1887]. 896), bei der sich Pentamethylbenzol mittels konz. H_2SO_4 unter Wanderung einer CH_3 -Gruppe nach der Gleichung:



in Hexamethylbenzol u. Prehnitol, welches als Sulfonsäure erscheint, umlagert. Die Gleichung ist im wesentlichen zutreffend, wenn auch beträchtliche Mengen teeriger Nebenprodd. auftreten.

Bei der JACOBSEN-Rk. wurden 3 Variable — Menge der zugefügten H_2SO_4 , Dauer der Rk. u. Temp. — untersucht. Das Optimum ergibt nach Hydrolyse der Sulfonsäure eine Ausbeute von ca. 65% des angewandten Pentamethylbenzols an Prehnitol (1,2,3,4-Tetramethylbenzol), was zur Darst. dieses schwer zugänglichen KW-stoffs benutzt werden kann. Man erhitzt $\frac{1}{2}$ Mol. (74 g) Pentamethylbenzol auf 65° u. gibt zu dem entstandenen Öl unter starkem Rühren 200 ccm konz. H_2SO_4 von Zimmertemp. Der entstandene Brei aus weißen Krystallen u. rötlicher Fl. wird etwa 24 Stdn. stehen gelassen, auf 0° in einem Eis-Kochsalzbad abgekühlt u. 165—200 g zerkleinertes Eis in 3 Portionen unter starkem Rühren zugefügt. Der Nd., der sich aus der so verd. H_2SO_4 abscheidet, besteht aus Prehnitolsulfonsäure, Hexamethylbenzol u. teerigen Prodd., die durch Ausziehen mit k. W. u. über das Ca- u. Na-Salz der Sulfonsäure voneinander getrennt werden. Die Ausbeute an Hexamethylbenzol ist über 70%. Etwas weniger als $\frac{1}{3}$ des ursprünglichen Pentamethylbenzols geht als Teer verloren. — Die schon von mehreren Autoren bearbeitete Hydrolyse der Prehnitolsulfonsäure durch Mineralsäuren erwies sich als sehr heikel u. wurde eingehend untersucht. Vorvers. mit Durolsulfonsäure zeigten, daß diese bei langsamem Eintropfen in h. H_2SO_4 u. sofortiger Abdest. des KW-stoffs quantitativ Durol lieferte. Bei Prehnitolsulfonsäure muß ein komplizierteres Verf. eingeschlagen werden, es muß eine wss. Lsg. oder Paste ihres Na-Salzes langsam in H_2SO_4 gegeben werden, durch die überhitzter Dampf strömt

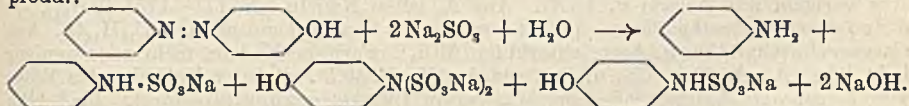
u. deren Temp. durch ein äußeres Bad auf 145—150° gehalten wird. Durchschnittliche Ausbeute an Prehnitol 80%, oft auch 90%. — Der erste Schritt der JACOBSEN-Rk. ist wohl eine Sulfonierung u. erst die entstandene Sulfonsäure lagert sich um, was daraus hervorgeht, daß eine Probe von *Pentamethylbenzolsulfonsäure* bei langem Stehen in einem Exsiccator über H₂SO₄ wahrscheinlich unreines Hexamethylbenzol neben Pentamethylbenzol u. einem Sulfonsäuregemisch lieferte. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 2994—3000. Okt.)

BEHRLE.

Lee Irvin Smith und F. H. Mac Dougall, *Untersuchungen über die Polymethylbenzole*. II. Die Schmelzpunkte der Tetramethylbenzole und der Penta- und Hexamethylbenzole und das Gefrierpunktdiagramm von Mischungen von Durol und IsoduroI. (I. vgl. vorst. Ref.) Das verwendete Durol (1,2,4,5-Tetramethylbenzol) wurde hergestellt nach SMITH u. DOBROVOLNY (C. 1926. II. 561) u. hatte nach mehrmaligem Umkrystallisieren F. 79,3—79,7°. — Mehrfach umkrystallisiertes *Pentamethylbenzol* hatte den F. 52,2—53,1°, *Hexamethylbenzol* F. 164,3—164,8°. — *Brommesitylen* (2-Brom-1,3,5-trimethylbenzol). Aus Mesitylen mit Br₂ in CCl₄ unter Vermeidung von Sonnenlicht. Zur Entfernung von in der Seitenkette bromierten Verbb. muß mit NaOC₂H₅ in Ä. 1—2 Stdn. ausgekocht werden, so daß das Prod. bei 24-std. Stehen mit alkoh. AgNO₃ keinen Ag-Nd. ergibt. F. —1 bis +1°, Kp.₁₆₋₁₇ 105—107°, Kp.₁₄ 102,5—103,5°. — *IsoduroI* (1,2,3,5-Tetramethylbenzol). Aus Brommesitylen mit Mg in Ä. u. nachfolgendem Zufügen von Dimethylsulfat in Ä. Ausbeute etwas über 60%, wobei ein Teil Mesitylen regeneriert wird. Kp.₁₇ 84,6—84,7°, F. —24,2 ± 0,1°. — *Prehnitol* wurde sowohl durch Dest. wie über Bromprehnitol wie über das *Pikrat* (Krystalle aus PAc., F. 89,5—90,5°; bei längerem Stehen steigt der F. infolge Abspaltung von Prehnitol, was die höheren FF. von TÖHL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 21 [1888]. 905) u. SCHULTZ u. WÜRTH (C. 1905. I. 1443) erklärt) gereinigt. Kp.₆₋₅ 75,0—75,5° (korr.). F. —6,9° (unkorr.). — Mittels eines App., der im wesentlichen dem Typus der BECKMANNschen Gefrierpunktsbest. entsprach, wurden die korrigierten Gefrierpunkte bestimmt von Durol zu 79,28 ± 0,05°; IsoduroI —24,0 ± 0,1°; Prehnitol —6,40 ± 0,05°; Pentamethylbenzol 54,0 ± 0,01° u. Hexamethylbenzol 164,8 ± 0,1°. — In derselben Art wurde das Gefrierpunktdiagramm des Systems Durol-IsoduroI aufgenommen. Aus den erhaltenen Werten ließen sich die molare latente Schmelzwärme von Durol zu 5022 cal. u. die von IsoduroI zu etwa 2550 cal. errechnen. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 3001—08. Okt. Minneapolis, Univ. of Minnesota.)

BEHRLE.

Karl H. Engel, *Eine Spaltung von Azofarbstoffen mittels Sulfiten*. Vf. fand als neue typ. Rk. für *Monoazofarbstoffe*, daß sie mit 2 Moll. eines neutralen Sulfiten reagieren u. in der Lsg. Spaltung zu einem primären Amin u. den Salzen von N-Sulfon- u. N-Disulfonsäuren erleiden. So liefert z. B. *4-Oxyazobenzol* folgende primären Spaltprodd.:



Von rund 40 untersuchten Monoazofarbstoffen, die mit (NH₄)₂SO₃, Na₂SO₃ oder K₂SO₃ behandelt wurden, reagierten die meisten nach obigem Schema. In wenigen Fällen wurden nur 2 Spaltprodd. erhalten, so lieferte z. B. *2,4-Dioxyazobenzol* nur das ursprüngliche prim. Amin (Anilin) u. die N-Disulfonsäure der sek. Komponente, also von Aminoresorcin. Ausführlich sind in der Arbeit nur mitgeteilt die quantitativ durchgeführte Spaltung von *4-Oxyazobenzol* u. *4'-Oxyazobenzolsulfonsäure-4* unter verschiedenen Rk.-Bedingungen.

Die Verss. wurden so durchgeführt, daß eine gewogene Menge Farbstoff mit gemessenen Voll. Sulfitlsg. in geschlossenen Gefäßen meist bei 90—95° erhitzt wurde, bis der Farbstoff gel. u. entfärbt war (Dauer bei 90—95° bei Oxyazobenzol 78 Stdn.). Die prim. Amine wie Anilin wurden durch Extraktion oder Dest. abgetrennt, während die N-Sulfonsäuren infolge ihrer außerordentlichen Löslichkeit u. Empfindlichkeit nicht isoliert werden konnten. Bei Zugabe von Mineralsäuren lieferten die freien N-Sulfonsäuren prim. Amine oder die Sulfonsäuren prim. aromat. Amine. — 1 Mol. *4-Oxyazobenzol* ergab primär 0,78 Mol. freies *Anilin* u. 0,22 Mol. *Anilin-N-sulfonsäure*, während die sek. Farbstoffkomponente 0,78 Mol. *4-Aminophenol-N-disulfonsäure* u. 0,22 Mol. *4-Aminophenol-N-monosulfonsäure* ergab. Die Hydrolyse bzw. intramolekulare Umlagerung der N-Sulfonsäuren mit sd. wss. HCl bildete aus der *Anilin-N-*

sulfonsäure freies Anilin, so daß die prim. Farbstoffkomponente quantitativ wieder erhalten wurde. Die sek. Farbstoffkomponente ergab 0,54 Mol. der unl. 1-Amino-4-phenol-5-sulfonsäure, $C_6H_4O_2NS$, u. 0,46 Mol. des sauren Schwefelsäureesters des 1-Amino-4-phenols, $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot SO_3H$, der überraschend widerstandsfähig war gegen die hydrolyt. Wrkg. von Mineralsäuren u. infolge der außerordentlich großen Löslichkeit nicht in reiner Form isoliert wurde. Er wurde daher quantitativ abgeschieden als unl. Azofarbstoff mit 1-Naphthylamin als sek. Komponente, $C_{16}H_{13}O_4N_2S$. Spaltung von Oxyazobenzol mit wss. $(NH_4)_2S$ bei 130—135° war in 15 Stdn. beendet u. lieferte ungefähr dieselben Ergebnisse. — Die Spaltung des Na-Salzes der 4-Oxyazobenzol-sulfonsäure-4 mit Sulfit bei 90—93°, wie auch bei 140—145° lieferte quantitativ die prim. Komponente Sulfanilsäure neben ca. 0,54 Mol. 1-Amino-4-phenol-5-sulfonsäure u. 0,54 Mol. saurem Schwefelsäureester des 1-Amino-4-phenols pro Mol. Farbstoff. — Die vom Vf. gegebene Erklärung des Rk.-Verlaufes gründet sich auf die Annahme funktioneller Unterschiede zwischen den beiden N-Atomen der Azogruppe. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 2986—94. Okt. Pennsylvania State Coll.) BEHRELE.

Marston T. Bogert und Israel Goldstein, Geruch und Molekularstruktur. Derivate des 5-Acetylcarvacrylmethyläthers und einige andere 1,2,4,5-tetrasubstituierte Benzole. Um den Einfluß von Substituenten in 5-Stellung auf den starken u. beständigen arom. Geruch des Carvacrylmethyläthers zu untersuchen, haben Vf. eine Anzahl von solchen Deriv. synthetisiert. Mit Ausnahme des Carvacrylläthers, der einen scharfen arom. Geruch zeigte, erwiesen sich die hergestellten Verbb. als prakt. geruchlos.

Versuche. 2-Isopropyl-5-methylacetophenon (Acetylcymol). Aus p-Cymol u. Acetylchlorid nach FRIEDEL-CRAFTS. Gelbes Öl. Kp.₇₆₀ 244,5—248° (korr.). — Carvacrylacetat. Durch Kochen von Carvacrol mit Acetanhydrid. Blaßgelbes Öl, Kp.₇₆₀ 245° (korr.), arom. Geruch. Umlagerung zum 3-Methyl-4-oxy-6-isopropylacetophenon blieb erfolglos. — Carvacrylmethyläther. Farblose Fl. von angenehmem arom. Geruch. Kp. 216° (korr.). — Carvacrylläther, $C_{13}H_{16}O$. Durch Kochen von Carvacrol mit Allylbromid, K_2CO_3 u. Aceton. Nach Verd. mit W. u. Extraktion mit Ä. schwachgelbes Öl von scharfem, arom. Geruch. Kp.₂₃ 132—133° (korr.). — Carvacryl-p-toluolsulfonat, $C_{17}H_{20}O_3S$. Aus Carvacrol mit p-Toluolsulfochlorid in NaOH-Lsg. Aus A. farblose Nadeln, F. 43,5° (korr.). — 2-Isopropyl-4-oxy-5-methylbenzaldehyd. Aus W. farblose Blättchen, F. 96° (unkorr.). — 2-Isopropyl-4-oxy-5-methylzimtsäure (Methylisopropyl-p-cumarsäure), $C_{13}H_{16}O_3$. Aus vorigem durch Erhitzen mit Acetanhydrid u. Na-Acetat. Nadeln, F. 166—167° (korr.). — 2-Isopropyl-4-methoxy-5-methylbenzaldehyd (Methylisopropylanisaldehyd). Aus Carvacrylmethyläther nach GATTERMANN-KOCH. Blaßgelbes, geruchloses Öl, Kp. 275° (unkorr.). — 2-Isopropyl-4-methoxy-5-methylbenzalacetone (Methylisopropylanisalacetone), $C_{15}H_{20}O_2$. Aus vorigem mit Aceton u. KOH. Aus A. gelbe Nadeln, F. 174—175° (korr.). — 5-Acetylcarvacrylmethyläther (3-Methyl-4-methoxy-6-isopropylacetophenon), $C_{13}H_{16}O_2$. Aus Carvacrylmethyläther u. Acetylchlorid (+ $AlCl_3$). Farblose Nadeln, mehr oder weniger l. in PÄe., Ä., Bzl., CS_2 u. Eg., swl. in W. F. 40,5°. Bei der Kalischmelze Bldg. von 2-Isopropyl-4-methoxy-5-methylbenzoesäure (Methylisopropylanissäure). Blaßgelbe Blättchen, F. 155,5—156° (korr.). Oxim, $C_{13}H_{16}O_2N$. Blättchen, F. 131° (korr.). — 5-Acetylaminocarvacrylmethyläther (3-Methyl-4-methoxy-6-isopropylacetanilid). Aus dem Oxim mit PCl_5 in Ä. Farblose Krystalle, F. 140° (korr.). — 5-Cinnamoylcarvacrylmethyläther (2-Methoxy-4-isopropyl-5-cinnamoyltoluol), $C_{20}H_{22}O_2$. Aus 5-Acetylaminocarvacrylmethyläther u. Benzaldehyd in KOH bei 0—5°. Aus A. gelbe Nadeln, F. 72—73°. Oxim, $C_{20}H_{22}O_2N$. Geruchlose Nadeln, F. 201—202° (korr.). — 2-Isopropyl-4-methoxy-5-methylphenylstyrylcarbinol, $C_{20}H_{21}O_2$. Durch Red. des vorigen mit Na in A. Geruchlose Blättchen, F. 54—55° (korr.). — 5-Cinnamoylcarvacrylmethylätherdibromid, $C_{20}H_{22}O_2Br_2$. Aus dem Äther mit Br in CCl_4 . Blättchen, Zers. bei 175° (korr.). — 5-Benzoylcarvacrylmethyläther, $C_{18}H_{20}O_2$. Aus A. geruchlose Blättchen, F. 55°, Kp.₂₃ 218—221° (korr.). — 2-Isopropyl-4-methoxy-5-methylbenzhydrol, $C_{18}H_{22}O_2$. Aus vorigem mit Na in A. Aus A. geruchlose Blättchen, F. 113—114° (korr.). (Amer. Perfumer essential Oil Rev. 23. 524—26. 1928. Columbia Univ.)

POETSCH.

I. Postowski, Über die Möglichkeit, Krystallviolett aus Oxalchlorid und Dimethylanilin darzustellen. (Ann. Inst. polytechn. Ural. 6 [1927]. 347—50. [russ.]. — C. 1927. II. 2183.)

GOINKIS.

Herbert Henry Hodgson und Joseph Nixon, Die Reimer-Tiemannreaktion mit m-Fluorphenol und die Nitrierung des 4-Fluor-2-oxy- und 2-Fluor-4-oxybenzaldehyds.

(Vgl. C. 1929. I. 2975.) Das Verhältnis von o- zu p-Oxyaldehyd bei der REIMER-TIEMANN-Rk. des m-Fluorphenols ist 0,87, die Nitrierung des Fluoroxybenzaldehyds verlangt gegenüber den Cl-Derivv. drastischere Bedingungen. Die Na-Derivv. der 4-Halogen-2-oxybenzaldehyde sind gelb u. wl. in W., die entsprechenden Verb. der 2-Halogen-4-oxyaldehyde farblos u. ll. Die Nitrierung der 4-Fluor-2-oxy- u. 2-Fluor-4-oxybenzaldehyde gibt das 5-Nitroderiv. Während die 4-Fluor-2-methoxybenzoesäure mit HJ leicht entmethyliert wird, ist die isomere 2-Fluor-4-methoxybenzoesäure nicht zu verseifen.

Versuche. 4-Fluor-2-oxybenzaldehyd, $C_7H_5O_2F$, aus A., F. 69°, flüchtig mit Wasserdampf, ll. in W., Na-Deriv., wl. in W., Oxim, $C_7H_5O_2NF$, aus A., F. 125°, p-Nitrophenylhydrazon, $C_{13}H_{10}O_3N_3F$, aus Eg., F. 248°, Semicarbazon, $C_8H_8O_2N_3F$, aus Eg. F. 236°. 2-Fluor-4-oxybenzaldehyd, aus Eg. F. 171°, p-Nitrophenylhydrazon, F. 261°. Oxim, aus A. F. 151°, Semicarbazon, aus A. F. 238°, Benzozol, $C_{11}H_7O_3F$, F. 63°. Durch Mononitrierung 4-Fluor-5-nitro-2-oxybenzaldehyd, $C_7H_5O_4NF$, aus A. F. 120°, Phenylhydrazon, F. 173° (Zers.), p-Nitrophenylhydrazon, aus A., F. 340° (Zers.). Durch Diniterung 4-Fluor-3,5-dinitro-2-oxybenzaldehyd, $C_7H_3O_6N_2F$, aus Bzl., F. 165°, Phenylhydrazon, F. 221°, p-Nitrophenylhydrazon, F. 254° (Zers.). Analog 2-Fluor-5-nitro-4-oxybenzaldehyd, aus A., F. 126°, Phenylhydrazon, F. 153°, p-Nitrophenylhydrazon, F. 270° (Zers.), Semicarbazon, F. 258° (Zers.), Oxim, F. 132°; 2-Fluor-3,5-dinitro-4-oxybenzaldehyd, aus Eg. u. Bzl., F. 138°, Phenylhydrazon, F. 212°, p-Nitrophenylhydrazon, F. 260° (Zers.). Aus m-Fluorphenol durch Sulfierung in Oleum, Monobromierung der Disulfosäure u. Wasserdampfdest. 3-Fluor-2-bromphenol, C_6H_4OFBr , Kp.₈₀ 123°. Hieraus nach REIMER-TIEMANN 4-Fluor-3-brom-2-oxybenzaldehyd, $C_7H_4O_2FBr$, farblose Fl., kein Erstarren bis -20°, Phenylhydrazon, F. 138°, p-Nitrophenylhydrazon, F. 215°, 2-Fluor-3-brom-4-oxybenzaldehyd, F. 106°, Phenylhydrazon, F. 85°, p-Nitrophenylhydrazon, F. 258° (Zers.), Oxim, F. 148°, Semicarbazon, F. 210°. Durch Nitrierung in Eg. bei 100° 4-Fluor-3-brom-5-nitro-2-oxybenzaldehyd, $C_8H_5O_4NFB$, aus Eg., F. 151°, Phenylhydrazon, F. 193°, p-Nitrophenylhydrazon, F. 270° (Zers.), 4-Fluor-5-brom-2-oxybenzaldehyd, aus PAe., F. 81°, Phenylhydrazon, F. 166°, p-Nitrophenylhydrazon, F. 242°. Durch Nitrierung obiger Verb. 4-Fluor-5-brom-3-nitro-2-oxybenzaldehyd, aus verd. A., F. 115°, Phenylhydrazon, F. 215°, p-Nitrophenylhydrazon, F. 258°. Durch Nitrierung 2-Fluor-3-brom-5-nitro-4-oxybenzaldehyd, aus Eg., F. 111°. Durch Methylierung mit Dimethylsulfat in Xylol 4-Fluor-2-methoxybenzaldehyd, $C_8H_7O_2F$, aus PAe., F. 53°, p-Nitrophenylhydrazon, F. 213°, Oxim, F. 128°, Semicarbazon, F. 162°, 4-Fluor-2-methoxybenzoesäure, $C_8H_7O_3F$, aus W., F. 136°. Analog 2-Fluor-4-methoxybenzaldehyd, aus Eg., F. 47°, Phenylhydrazon, F. 101°, p-Nitrophenylhydrazon, F. 217°, Oxim, F. 95°, Semicarbazon, F. 228°, 2-Fluor-4-methoxybenzoesäure, aus W., F. 192°. Durch Entmethylierung mit HJ 4-Fluor-2-oxybenzoesäure, $C_7H_5O_3F$, aus W., F. 186°. (Journ. chem. Soc., London 1929. 1632—39. Aug.)

TAUBE.

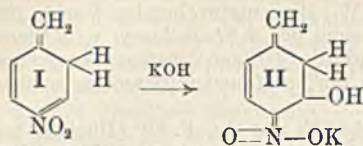
Herbert Henry Hodgson und Thomas Alfred Jenkinson, *Der Einfluß von Substituenten auf die Reimer-Tiemann-Reaktion*. II. (I. vgl. C. 1929. I. 2975.) Nachstehend sind die Verhältnisse von ortho zu para bei der REIMER-TIEMANN-Rk. mit Bromoform (a) u. Chloroform (b) zusammengestellt: Phenol: a = 0,44; b = 0,6; o-Kresol: a = 0,37; b = 0,48; o-Chlorphenol: a = 0,71; b = 1,6; o-Bromphenol: a = 0,65, b = 1,25; o-Jodphenol: a = 0,65, b = 1,07; Salicylsäure: a = 0,05, b = 0,06; m-Kresol: a = 0,85, b = 0,46; m-Chlorphenol: a = 0,84, b = 0,71; m-Bromphenol: a = 0,77, b = 0,72; m-Jodphenol: a = 0,84, b = 0,78. Für Jodoform ergibt sich bei Phenol u. seinen o-Halogenderivv. ein Verhältnis von 0,2—0,3. (Journ. chem. Soc., London 1929. 1639—42. Aug. Huddersfield, Techn. Coll.)

TAUBE.

James C. Andrews, *Notiz über eine bisher noch nicht beschriebene Form von Tyrosinkristallen*. Während sich das Tyrosin beim isoelektr. Punkt in feinen Nadelchen abscheidet, bilden sich bei schwach saurer Rk. (beim Umschlagspunkt von Kongorot) gut ausgebildete kurze Prismen, die jedoch die gleichen Eigg. besitzen wie die feinen Nadelchen. F. 289° (Zers.) (für beide Formen am selben Thermometer gleichzeitig genommen). $[\alpha]_D^{25} = -9,5$ bis $-10,0$. Auch der N-Geh. ist für beide Formen gleich. Die von George L. Keenan ausgeführte kristallograph. Unters. ergab für die Prismen die gleichen Brechungsindices u. dasselbe Verh. im polarisierten Licht wie für die Nadeln. Photographien der an Asparaginsäure erinnernden prismat. Krystalle im Original. (Journ. biol. Chemistry 83. 353—55. Aug. Philadelphia [Pennsylvania], Univ.)

OHLE.

A. Plissow, *Der Mechanismus der Bildung von Dibenzylderivaten aus Nitrotoluolen und deren Derivaten unter dem Einfluß von alkoholischen Alkalien*. Zur Bldg. von Stilbenderivv. aus Nitrotoluolen mit alkoh. Alkalien nimmt Vf. die Bldg. einer

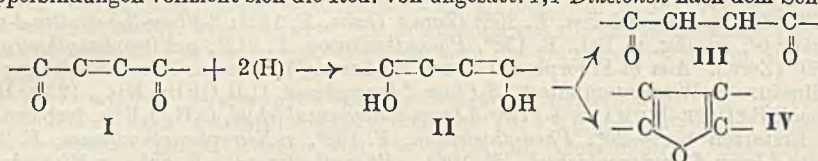


tautomeren Verb. I an, die mit KOH II bildet u. dann in einer komplizierten Reaktionsfolge über die Nitrosoverb. schließlich zum Dinitrostilben führt. Die Annahme derartiger chinoider Nitrosalze als Zwischenstufe wird durch die Tatsache gestützt, daß m-Nitrotoluole keine Dibenzylderivv. zu bilden vermögen. Bei

erhöhten Temp. kann die Rk. der Nitrotoluole mit alkoh. Alkalien ohne Bldg. von Stilbenderivv. verlaufen, wogegen dann vermutlich Azoverbb. entstehen. Das Auftreten der intensiven roten u. blauen Färbungen wird ebenfalls an Hand der chinoiden Konst. erklärt. (Ukrain. chem. Journ. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal] 4. 241—79.)

TAUBE.

Robert E. Lutz, *1,6-Addition von Wasserstoff an ungesättigte 1,4-Diketone*. Nach der THIELEschen Theorie der Addition von H_2 an mit O endigende konjugierte Doppelbindungen vollzieht sich die Red. von ungesätt. 1,4-Diketonen nach dem Schema:



Dieser Verlauf als 1,6-Addition von H_2 unter Bldg. des bisher noch nicht isolierten u. wahrscheinlich überhaupt nicht isolierbaren Dienols (II) wird vom Vf. dadurch bestätigt, daß er den experimentellen Nachweis führt, daß die gesätt. 1,4-Diketone (III) nicht die primären Intermediärprodd. darstellen, u. daß diese gesätt. 1,4-Diketone u. die Furane (IV) unabhängige Endprodd. der Red. sind. Bei 6 ungesätt. Diketonen wurden verschiedene Rk.-Bedingungen aufgefunden, bei denen hauptsächlich oder ausschließlich die entsprechenden Furane entstehen. In diesen 6 Fällen wurden auch die entsprechenden gesätt. 1,4-Diketone hergestellt u. ident. reduzierenden Bedingungen unterworfen. In allen Fällen wurde sehr wenig oder gar kein Furan gebildet u. in den meisten Fällen die gesätt. 1,4-Diketone ganz oder teilweise zurückgehalten.

d,*l*-1,2-Bis-[4'-chlorbenzoyl]-1,2-dibromäthan, $C_{18}H_{10}O_2Cl_2Br_2$. Aus trans-1,2-Bis-[4'-chlorbenzoyl]-äthylen mit Br_2 in Chlf. bei 60° nach der C. 1927. I. 723 beschriebenen Methode. Krystalle aus A. vom F. 124,5°. Ist in A. besser l. als das in gleicher Menge entstehende Mesoisomere (vgl. C. 1925. II. 32). Die Konfigurationen entsprechen denen der Dihalide des Dibenzoyläthylens (vgl. C. 1927. II. 56). — 1,2-Bis-[4'-chlorbenzoyl]-1-methoxyäthylen, $C_{17}H_{12}O_3Cl_2$. Aus vorigem mit 2 Äquivalenten $NaOCH_3$ (vgl. C. 1925. II. 32). Krystalle aus A., F. 130°, l. in h. A. u. k. Chlf., Bzl. u. Aceton, unl. in k. A. u. PAe. — 1,2-Dibenzoyl-1-phenoxyäthylen, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : C(OC_6H_5)CO \cdot C_6H_5$. Aus 1,2-Dibenzoyl-1,2-dibromäthan mit Na in A. u. Phenol in Verbesserung des C. 1925. II. 32 beschriebenen Verf. — Mit p-Kresol entstand entsprechend 1,2-Dibenzoyl-1-[4'-methylphenoxy]-äthylen; mit Resorcinmonomethyläther 1,2-Dibenzoyl-1-[3'-methoxyphenoxy]-äthylen, $C_{23}H_{18}O_4$, Krystalle aus A., F. 110°; mit m-Kresol eine Mischung zweier Stereoisomere, das niedrigschmelzende 1,2-Dibenzoyl-1-[3'-methylphenoxy]-äthylen, $C_{23}H_{18}O_4$, Nadeln oder Prismen aus A., F. 95°, neben dem bekannten (C. 1925. II. 32) hochschmelzenden Isomeren vom F. 103°. Red. beider Isomere mit $CrCl_2$ oder Zn + Eg. oder $Na_2S_2O_4$ lieferte fast quantitativ 1,2-Dibenzoyl-1-[3'-methylphenoxy]-äthan, mit Zn u. Eg. wurde in einem Fall auch eine Spur 1,2-Dibenzoyläthan erhalten.

Darst. der Red.-Prodd. 1,2-Dibenzoyl-1-methoxyäthan, $C_{17}H_{16}O_3$ (V), Krystalle aus PAe., F. 48,5—49°. Aus 1,2-Dibenzoyl-1-methoxyäthylen mit $Na_2S_2O_4$ in sd. wss. A. (40 Min.) neben wenig 2,5-Diphenyl-3-methoxyfuran. Therm. Zers. von V bei 210—215° (20 Min.) lieferte 1,2-Dibenzoyläthylen u. CH_3OH . — 2,5-Bis-[4'-chlorphenyl]-3-methoxyfuran, $C_{17}H_{12}O_3Cl_2$. Aus 1,2-Bis-[4'-chlorbenzoyl]-1-methoxyäthylen (VI) mit Zn-Staub in Eg. + Acetanhydrid. Krystalle aus A., F. 114°. — 1,2-Bis-[4'-chlorbenzoyl]-1-methoxyäthan, $C_{17}H_{14}O_3Cl_2$. Aus VI mit $Na_2S_2O_4$ in sd. wss. A. (20 Min.). Krystalle aus CH_3OH , F. 61,5°. L. in h. Lg., PAe. u. A., ebenso in k. Eg., Bzl., Chlf. u. Ä. Gibt mit Acetanhydrid + etwas H_2SO_4 in geringer Ausbeute das

obige Furan, liefert bei der therm. Zers. bei 200° 1,2-Bis-[4'-chlorbenzoyl]-äthylen u. CH_3OH . — 2,5-Bis-[4'-brombenzoyl]-3-methoxyfuran, $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Br}_2$. Aus 1,2-Bis-[4'-brombenzoyl]-1-methoxyäthylen (VII) mit Zn-Staub in Eg. Nadeln aus A., F. 113°. — 1,2-Bis-[4'-brombenzoyl]-1-methoxyäthan, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{Br}_2$. Aus VII mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in sd. wss. A. Krystalle aus CH_3OH , F. 72°. Zers. bei 210—220° ergab 1,2-Bis-[4'-brombenzoyl]-äthylen u. CH_3OH . — 1,2-Dibenzoyl-1-phenoxyäthan, $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (VIII). Aus 1,2-Dibenzoyl-1-phenoxyäthylen mit CrCl_2 oder $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, weniger gut mit Zn in Eg. Krystalle aus A., F. 120°. Zers. bei 270° lieferte 1,2-Dibenzoyläthylen u. Phenol. — 2,5-Diphenyl-3-phenoxyfuran, $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Aus VIII mit Acetanhydrid u. etwas H_2SO_4 . Krystalle aus A., F. 91°. — 1,2-Dibenzoyl-1-[4'-methylphenoxy]-äthan, $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (IX). Aus 1,2-Dibenzoyl-1-[4'-methylphenoxy]-äthylen mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ oder Zn + Eg. in fast quantitativer Ausbeute. Krystalle aus A., F. 108,5°. — 2,5-Diphenyl-3-[4'-methylphenoxy]-furan, $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Aus IX mit Acetanhydrid + etwas H_2SO_4 . Krystalle aus A., F. 113°.

Eine Tabelle verzeichnet die Ausbeuten an entsprechenden Äthanen bzw. Furanen bei der Einw. reduzierender Agenzien auf die 6 ungesätt. Diketone, wie auch die Prodd. der Einw. der Reduktionsmittel auf die entsprechenden gesätt. 1,4-Diketone. Es wurde untersucht die Red. von 1,2-Dibenzoyl-1-phenyläthylen (1,2-Dibenzoylstyrol) mit Zn + Eg. bzw. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, von 1,2-Dibenzoyl-1-methoxyäthylen (X) mit Zn + Eg. bzw. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ bzw. CrCl_2 in A., von 1,2-Bis-[4'-chlorbenzoyl]-1-methoxyäthylen (VI) mit Zn + Eg. bzw. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, von VII mit Zn + Eg. bzw. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ bzw. CrCl_2 , von 1,2-Dibenzoyl-1-phenoxyäthylen mit Zn + Eg. u. von 1,2-Dibenzoyl-1-[4'-methylphenoxy]-äthylen mit Zn + Eg. unter verschiedenen Rk.-Verhältnissen. Die Ausbeute an 2,3,5-Triphenylfuran gegenüber der an 1,2-Dibenzoyl-1-phenyläthan aus 1,2-Dibenzoylstyrol hängt von den Rk.-Bedingungen u. dem Lösungsm. ab, sie ist am größten in sd. Eg. (Zn), am kleinsten in sd. wss. A. ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$). — Die Methoxyverb. VI, VII u. X, Ar·CO·CH: C(OCH₃)CO·Ar, ergaben mit Zn + Eg. die entsprechenden Methoxyfurane, in vielen Vers. wurden auch die entsprechenden Methoxyäthane Ar·CO·CH₂·CH(OCH₃)CO·Ar erhalten. Die Methoxyäthane lieferten unter denselben Red.-Bedingungen wie bei den ungesätt. Verb. zum Teil die entsprechenden Furane, aber es wurde eine Reihe von Red.-Bedingungen gefunden, unter denen die ungesätt. 1,4-Diketone die Furane ergaben, während die entsprechenden Methoxyäthane nicht merklich zu Furanen dehydratisiert wurden. In vielen Vers., besonders solchen in Eg., wurden auch unter Methoxylabspaltung kleine Mengen der entsprechenden Dibenzoyläthane Ar·CO·CH₂·CH₂·CO·Ar erhalten (Tabelle). — Die Aryloxydibenzoyläthylene $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{OAr})\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ sind leicht reduzierbar, aber gewöhnlich nur zu den entsprechenden Dibenzoylaroxyäthanen. Mit Zn in sd. Eg. u. Acetanhydrid entstehen aber daneben noch die Furane; unter diesen Bedingungen sind die Aryloxyäthane vollkommen stabil. — Red. von Benzoyl-[trimethylacetyl]-styrol, also bei Ersatz eines Benzoyls des 1,2-Dibenzoylstyrols durch Trimethylacetyl, mit Zn in Eg. + Acetanhydrid liefert fast quantitativ Benzoyl-[trimethylacetyl]-phenyläthan (Desylpinakolin) (BOON, Journ. chem. Soc., London 97 [1910]. 1258) ohne Furanldg. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 3008—23. Okt. Univ. of Virginia.)

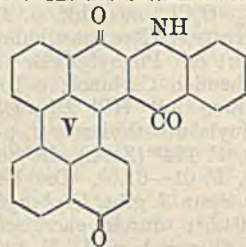
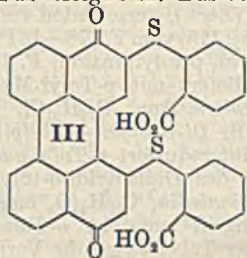
BEHRLE.

Harold H. Hatt, Die Bildung von Pinakolen bei der Umsetzung von Carbonsäureestern mit Grignardverbindungen. (Vgl. C. 1927. II. 425.) α -Naphthoesäureäthylester gibt mit Phenyl-MgBr neben Diphenyl- α -naphthylcarbinol Diphenyldi- α -naphthylpinakol, $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{O}_2$, aus Chlf. u. A. F. 199°. Aus o-Anissäuremethylester entsteht mit Phenyl-MgBr lediglich Diphenyl-o-anisylcarbinol vom F. 128—129°. Analog aus o-Brombenzoesäureester *symm.*-2,2'-Dibrombenzpinakol, $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Br}_2$, aus Chlf. u. Aceton F. 166° neben dem entsprechenden Carbinol. Aus o-Chlorbenzoesäureester *symm.*-2,2'-Dichlorbenzpinakol, $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Cl}_2$, aus Chlf. u. A., F. 164° (Zers.), verschieden von dem Dichlorbenzpinakol von KOOPAL (Rec. trav. chim. 34 [1915]. 115) vom F. 178—181°. p-Toluylsäureäthylester reagiert mit Phenyl-MgBr zu Diphenyldi-p-tolylpinakol, F. 162—163° neben dem entsprechenden Carbinol; o-Tolylester liefert mit p-Tolyl-MgBr u. nachfolgender Behandlung mit HCl Di-p-tolyl-o-tolylchlormethan, $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{Cl}$, aus PAe., F. 106°. Aus o-Toluylsäureäthylester u. p-Tolyl-MgBr Di-p-tolyl-di-o-tolylpinakol, $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_2$, aus Chlf. u. A., F. 174° (Zers.). Die Schmelze gibt reduziert p-Tolyl-o-tolylcarbinol, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}$, aus PAe., F. 61—61,5°. Die Umlagerung des Diphenyldi-o-tolylpinakols in sd. Eg. mit einer Spur J gibt Diphenyldi-o-tolylpinakolin, $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}$, aus A. mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ F. 93,5 bis 94,5°; durch energischeren Eingriff entsteht o-Toluylidiphenyl-o-tolylmethan, $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}$, aus A. u. A., F. 129°. In einer Tabelle sind die Verhältniszahlen von Pinakol

u. Carbinol bei der Umsetzung der einzelnen Ester zusammengestellt. (Journ. chem. Soc., London 1929. 1623—32. Aug. Southampton, Univ. Coll.) TAUBE.

Alfred Pongratz und Franz Griengl, *Über Verbrennungswärmen des Perylens und einiger seiner Derivate.* (XXVI. Mitt.) *Untersuchungen über Perylen und seine Derivate.* (XXV. vgl. C. 1929. II. 741.) Es werden nuncmehr auch die Verbrennungswärmen (= VW.) einiger Perylenderiv., die sich in der Zus. um je 2 CH₂-Gruppen unterscheiden, ermittelt u. zwar des 3,9-Diacetylperylens (I), 3,9-Dipropionylperylens (II) u. 3,9-Dibutrylperylens (III), sowie des 3,9-Dibenzoylperylens (IV) u. des 3,9-Di-*o*-toluylperylens (V), ferner von 2 isomeren Verbb., des 3,10-Perylenchinons (VI) u. 1,12-Perylenchinons (VII). Gearbeitet wurde mit der von W. A. ROTH (C. 1924. II. 2189) beschriebenen Mikroausführungsform der BERTHELOTSCHENS Bombe unter Verwendung von Benzoesäure (KAHLBAUM) u. Naphthalin (MERCK) als Eichungsubstanzen bei einem O₂-Druck von 30 Atm., einer mittleren Calorimeterwassertemp. von 16,5° u. einem mittleren Gewicht von 0,14 g der feinst gepulverten, absol. trockenen Substanz unter Vernachlässigung der Korrekturen für den Wärmewert der gebildeten HNO₃ u. der elektr. Zündung u. Berücksichtigung der durch den verbrannten Fe-Draht gebildeten Wärmemenge u. einer Strahlungskorrektur. Die Umrechnung der erhaltenen VW. auf 15° cal. erfolgte nach den Zahlen von JAEGER (Berl. Sitz.-Ber. 1915, 424). Aus den erhaltenen Werten (Tabellen) ergibt sich eine Differenz der molaren VW. von 2 × 149,5 zwischen I u. II, von 2 × 157,9 zwischen II u. III u. von 2 × 167,5 kcal. zwischen IV u. V; sohin ist in den homologen Reihen keine Konstanz des Unterschiedes der VW. vorhanden, die von der Zahl der C-Atome u. ihrer Anordnung im Mol. abhängen. Die Differenz der VW. zwischen VI u. VII von 54,4 kcal. kann durch verschiedene Verteilung der Bindungen erklärt werden. Bei Auffassung des Perylens als eines Naphthalinderiv. ergibt eine Energiebilanz nach dem Vorbild von FAJANS (C. 1920. I. 812) bzw. STEIGER (C. 1920. I. 856) für den Ausdruck $z - \frac{2}{3} y$ (z = Bildungswärme von fl. CO₂, — im Original steht irrtümlich W. — aus 1 g-Atom atomarem C u. mol. O₂, y = Bildungswärme einer aromat. C—H-Bindung) den Wert 96,6 kcal. Da dieser Ausdruck nach den Unterss. von FAJANS u. STEIGER (l. c.) für viele aromat. KW-stoffe im Mittel 100,4 kcal., für Graphit 94,3 kcal. beträgt, kann angenommen werden, daß bei steigender 6-Ringzahl aromat. KW-stoffe bei gleichzeitig dichter Packung sich der Wert des Ausdrucks $z - \frac{2}{3} y$ dem für Graphit nähert. Allerdings tritt der Abfall dieses Ausdrucks in der Reihe Bzl., Diphenyl, Naphthalin u. Phenanthren nicht ein, was vermutlich auf die lineare Anordnung der 6-Ringe zurückzuführen sein dürfte. (Monatsh. Chem. 53/54. 256—62. Okt. Graz, Univ.) HERZOG.

Alois Zinke und Hans Kolmayr, *Untersuchungen über Perylen und seine Derivate.* (XXVII. Mitt.) (XXVI. vgl. vorst. Ref.) Vff. streben die Darst. von Thioxanthonen bzw. Acridonen der Perylenreihe an, in denen die heterocycl. Ringe an den Stellen 1,2- bzw. 11,12- angegliedert sind, in Anlehnung an die Acridon- bzw. Thioxanthonsynthese (vgl. HOUBEN, Das Anthracen u. die Anthrachinone, Leipzig 1929, 672, 689). In den als Ausgangsprod. dienenden *Dihalogenperylen-3,10-chinonen* (I) sitzen die Halogenatome entweder in 2,11-, 1,12- oder 2,12-Stellung des *Perylen-3,10-chinons* (II). Bei Einw. von *Thiosalicylsäure* auf I bildet sich die *Perylen-3,10-chinondi-(*o*-phenylmercaptancarbonsäure)* (III) (willkürlich gewählte Stellung der Substituenten), die aber bei Vers. des Ringschlusses (PCl₅ in Nitroblz. oder Verbacken mit AlCl₃) nur amorphe, nicht verküpbare Prodd. liefert. Dagegen führt die Einw. von *Anthranilsäure* auf I zu einer *Perylen-3,10-chinonmonanilido-*o*-carbonsäure* (IV), deren Ringschluß zum *Monoacridon* (V, Stellung des Substituenten willkürlich gewählt) führt. IV u. V sind halogenfrei, es dürfte daher nach angeführten Analogiefällen zu schließen ein Ersatz des einen Br-Atoms durch H erfolgt sein. Das verschiedene Verh. der beiden Halogeno



(Cl oder Br) in I bei Einw. von Anthranilsäure spricht für die unsymm. 2,12-Stellung der Halogene. Einw. von Cl oder Br auf III führt unter Abspaltung der Thiosalicylsäurereste zur Rückbildg. von I.

Versuche. *Perylen-3,10-chinondi-(o-phenylmercaptancarbonsäure)*, $C_{34}H_{18}O_8S_2$ (III). 3,5-std. Erhitzen gleicher Teile von I (Cl- oder Br-Verb.), Thiosalicylsäure u. K_2CO_3 in Amylalkohol unter Rückfluß auf 150° (Ölbad). Heiß absaugen u. mit Amylalkohol waschen; l. in W. u. verd. Alkalien, wl. in Nitrobzl. u. Anilin mit roter Farbe. Krystallbüschel aus viel Nitrobzl. — Einw. von Br auf III in Nitrobzl. am sd. W.-Bad (1 Stde.). Das mit Nitrobzl. u. A. gewaschene u. aus ersterem umkrystallisierte Rk.-Prod. erweist sich als *Dibromperylen-3,10-chinon*, $C_{20}H_8O_2Br_2$. Zum *Dichlor-3,10-perylenchinon*, $C_{20}H_8O_2Cl_2$, führt die analoge Einw. von gasförmigem Cl auf III. — *Perylen-3,10-chinonmonoanilido-o-carbonsäure*, $C_{27}H_{15}O_4N$ (IV). 1,5-std. Erhitzen von I (Cl- oder Br-Verb.), Anthranilsäure, K_2CO_3 u. Cu-Pulver in sd. Nitrobzl. Das nach Erkalten abgesaugte Rk.-Prod. wird mit A. gewaschen, mit verd. HCl ausgekocht, in NH_3 gel. u. mit HCl gefällt. Violetschwarzes, in Alkalien tiefgrün (+ Hydrosulfit rot) l. in den meisten organ. Solventien nur wl., amorphes Pulver, das aus einem Nitrobzl.-Xylolgemisch (2:1) ungelöst wird. — *Monoacridon* $C_{27}H_{15}O_3N$ (V). Einstd. Erhitzen von IV mit der 50-fachen Menge konz. H_2SO_4 am sd. W.-Bad; nach Erkalten Fällung mit W. u. Umlösen des gewaschenen u. getrockneten Prod. aus viel Nitrobzl. Prismat. Nadeln, l. in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe; die nicht verküpbare Verb. ändert ihre Farbe bei Behandlung mit h. verd. Lauge u. Hydrosulfit nach grün. (Monatsh. Chem. 53/54. 361—66. Okt. Graz, Univ.)

HERZOG.

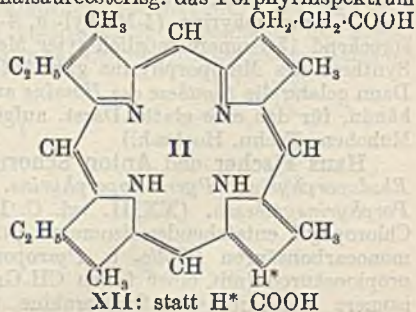
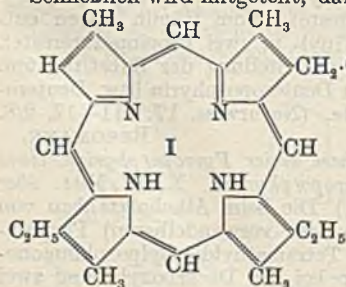
W. R. Kirner und **G. Holmes Richter**, *α -Furfurylchlorid und seine Derivate*. II. (I. vgl. C. 1928. II. 893.) *α -Furfurylchlorid* (I) wird in einige teils neue, teils bekannte, aber bisher schwer zugängliche Verbb. übergeführt. — *α -Furfurylmalonester*, $C_{11}H_{16}O_5$. Aus I u. Malonester. Kp.₄ 125,5—127°. D.₂₀⁴ 1,109 99. $n_D^{20} = 1,4591$. — *Äthyl- α -furfurylmalonester*. Aus Furfurylmalonester u. C_2H_5J . Kp.₅ 135,5—136,5°. — *α -Furfurylbarbitursäure*, $C_9H_8O_4N_2$. Aus Furfurylmalonester, $NaOC_2H_5$ u. Harnstoff. F. 186,5—187,5°. Ist gegen Mineralsäuren empfindlich. — *Äthyl- α -furfurylbarbitursäure*, $C_{11}H_{12}O_4N_2$. Aus Äthyl- α -furfurylmalonester. F. 144,5—145°. — *α -Furfurylacetessigester*, $C_{11}H_{14}O_4$. Aus I u. Acetessigester. Kp.₄ 111,0—111,5°. D.₂₀⁴ 1,103 66. $n_D^{20} = 1,4718$. Hat hypnot. Wrkg. — *2- α -Furfurylessigsäure*, *3- α -Furylpropionsäure*. Aus α -Furfurylacetessigester u. sehr konz. Alkali. Krystalle aus W. F. 56,5—58°. Als Nebenprod. *α -Furfurylacetone* (*Semicarbazone*, F. 140—141°). — *α -Furylacetoneitril*, C_8H_8ON . Aus I u. konz. wss. NaCN-Lsg. bei 70°. Schwer zu reinigen. Süß riechende Fl. Kp.₂₇ 74—75°. D.₂₀⁴ 1,046 27. $n_D^{20} = 1,4833$. — *α -Furylessigsäure*, $C_8H_8O_4$. Aus dem Nitril mit 25%ig. KOH. F. 108,5—109,5°. — *α -Furfurylthiocyanat*, C_8H_8OSN . Aus I u. NaSCN in Aceton. Kp.₂₇ 111,5—112,5°; Kp.₂ 66—67°. D.₂₀⁴ 1,187 09. $n_D^{20} = 1,5614$. — *α -Furfurylmercaptan*, C_8H_8OS . Aus I durch Kondensation mit Thioharnstoff u. Hydrolyse des Rk.-Prod. Riecht durchdringend. Kp.₆₅ 84°. D.₂₀⁴ 1,131 86. $n_D^{20} = 1,5329$. — *α -Furfuryläthylsulfid*, $C_7H_{10}OS$. Aus der Na-Verb. des Mercaptans u. C_2H_5Br in A. Riecht stechend. Kp.₂₈ 90,5—91°. D.₂₀⁴ 1,049 58. $n_D^{20} = 1,5140$. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 3131—35. Okt. Houston [Texas], Rice Inst.) OST.

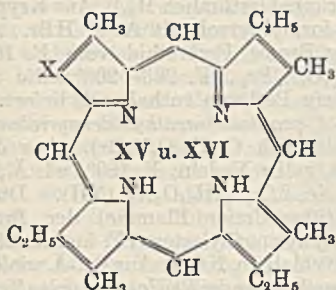
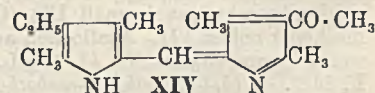
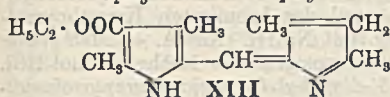
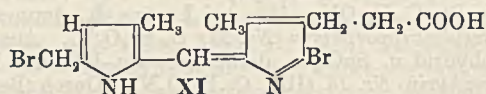
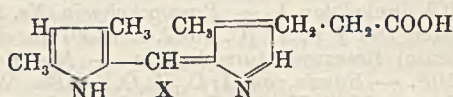
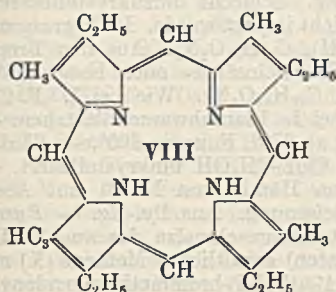
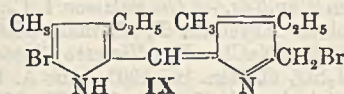
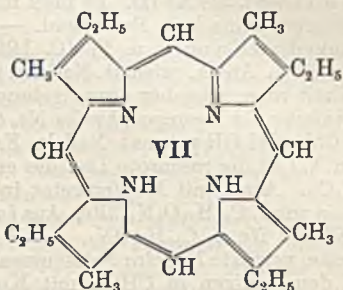
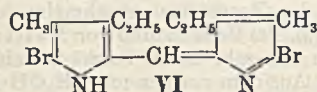
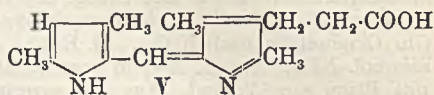
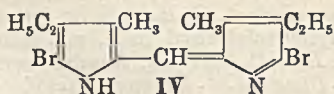
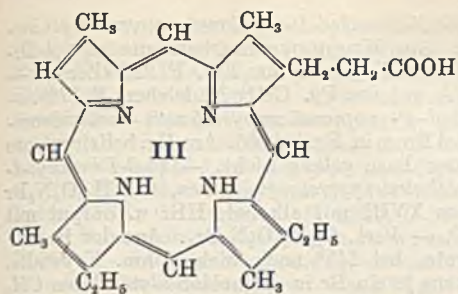
H. Fischer, *Synthese des Hämins*. Im Anschluß an die durchgeführte Synthese des Hämins gibt Vf. einen histor.-krit. Überblick über die geleistete Arbeit: Abbaurkk. des Hämins, Synthesen der Eg.-HJ-Red.-Prodd., Häminformeln, Synthesen der *Porphyrine* (insbesondere aus kernbromierten Dipyrromethenen u. methylbromierten Dipyrromethenen), vor allem der vier Ätio- (4-Methyl- u. 4-Äthylgruppen) u. der vier Koproporphyrine (4-Methyl- u. 4-Propionsäurereste). Vom Hämin waren entsprechend 15 Isomere möglich (vier Methyl-, zwei Vinyl- u. zwei Propionsäurereste). Synthese des Mesoporphyrins gab Aufklärung über die Stellung der Substituenten. Dann gelang die *Synthese des Hämins* ausgehend vom Deuteroporphyrin bzw. Deuterohämin, für das eine glatte Darst. aufgefunden wurde. (Naturwiss. 17. 611—17. 2/8. München, Techn. Hochsch.)

BERGMANN.

Hans Fischer und **Anton Schormüller**, *Synthese dreier Pyrroporphyrine, eines Rhodoporphyrins, Pyrroätioporphyryns, sowie Deuteroporphyrins*. XXIV. Mitt. über *Porphyrynsynthesen*. (XXIII. vgl. C. 1929. II. 809.) Die beim Alkoholatabbau von Chlorophyll entstehenden isomeren (u. leicht ineinander verwandelbaren) Porphinmonocarbonsäuren *Phyllo-* u. *Pyrroporphyrin* sind Tetramethyldiäthylporphinmonocarbonsäuren (mit einer freien CH-Gruppe), da sie bei der Decarboxylierung zwei isomere Tetramethyltriäthylporphine („Ätioporphyryne“) liefern. Die Anordnung

der Seitenketten sollte synthet. aufgeklärt werden. Zu diesem Zweck wurden von den 24 möglichen Tetramethyldiäthylporphinmonopropionsäuren (Isomerentafel s. Orig.) drei synthetisiert, u. zwar die mit Nummer 6, 21 u. 18 bezeichneten (I, II, III), wobei infolge der Anwesenheit negativer Substituenten u. freier Methingruppen erwartungsgemäß Schwierigkeiten auftraten. I wurde aus (5-Brom-4-äthyl-3-methylpyrryl)-(5'-brom-4'-äthyl-3'-methylpyrrolenyl)-methenbromhydrat (gemäß IV) u. (5,3-Dimethylpyrryl)-(5',3'-dimethyl-4'-propionsäurepyrrolenyl)-methenbromhydrat (gemäß V) gewonnen, stimmte in Salzsäurezahl u. spektroskop. mit analyt. Pyrroporphyrin überein, jedoch erniedrigte der Ester des letzteren den F. des Esters von I. Konz. H_2SO_4 führt I in ein Rhodin, C_2H_5ONa in ein Chlorin über, die gleichfalls mit den analogen Derivv. des analyt. Prod. spektroskop. ident. waren. — II ließ sich glatt aus V u. (5-Brom-4-methyl-3-äthylpyrryl)-(5'-brom-4'-methyl-3'-äthylpyrrolenyl)-methenbromhydrat (gemäß VI) aufbauen; es wurde auf demselben Wege wie I als isomer mit analyt. Pyrroporphyrin erwiesen. — Bei den weiteren synthet. Verss. wurde die Tatsache berücksichtigt, daß bisher in der Natur nur Derivv. aufgefunden wurden, die sich von den als Nr. 1 u. 3 bezeichneten Ätioporphyrienen (hier VII u. VIII) ableiten; allerdings mußte infolge des unsymm. Baues der hierhergehörigen Pyrroporphyrine eine neue synthet. Methode herangezogen werden, die für Pyrroporphyrin 18 (III) auf folgendes herauskommt: Kombiniert man IX mit sich selbst — was bei Rkk. mit IX eintreten m u —, so erhält man VII. Kombiniert man es mit dem s a u r e n Methen X, so wird neben VII III entstehen, das mit NaOH leicht abgetrennt werden kann. Das ist in der Tat der Fall. Aber auch III war nicht ident. mit dem analyt. Pyrroporphyrin. — Aus X u. seinem Bromderiv. (XI) entsteht durch Kondensation ein Deuteroporphyrin, das in der Isomerietafel der Deuteroporphyriene (ident. mit der Mesoporphyriene, die nur zwei C_2H_5 -Gruppen mehr enthalten, vgl. C. 1928. I. 528) Nr. 5 besitzt u. spektroskop. mit Deuteroporphyrin Nr. 9 (C. 1929. I. 87) ident. ist. — *Rhodoporphyriene*, die kerncarboxylierte Pyrroporphine darstellen (C. 1929. II. 1691), muß es 24 geben. Das Rhodoporphyrin Nr. 21 (XII) konnte aus IV u. dem V entsprechenden (5,3-Dimethyl-4-carbäthoxyppryl)-(5',3'-dimethyl-4'-propionsäurepyrrolenyl)-methenbromhydrat (gemäß XIII) synthetisiert werden, nachdem letzteres mit 2 Moll. Brom zu einem Perbromid umgewandelt worden war. Die Perbromidbildg. ist hier offenbar durch den Carbäthoxyrest bedingt. Auffallenderweise unterschied sich XII von dem aus Chlorophyll erhältlichen Rhodoporphyrin bei aller Ähnlichkeit durch eine geringe Rotverschiebung des ersten Spektralstreifens; da aber aus XII durch Brenzrk., sowie durch alkoh. Kali das Pyrroporphyrin II entsteht, welches ja mit analyt. spektr. ident. ist, kann der Unterschied nur auf eine besondere relative Stellung der beiden Carboxyle zurückzuführen sein, wie sie auch die ungewöhnliche Verschiedenheit von Uroporphyrin n. Isourporphyrin bedingt. — In analoger Weise konnte aus VI u. (3,5-Dimethyl-4-äthylpyrryl)-(3',5'-dimethyl-4'-acetylpyrrolenyl)-methenbromhydrat (gemäß XIV), besonders wenn man das Perbromid des letzteren benutzt, 2-Acetyl-1,4,6,7-tetramethyl-3,5,8-triäthylporphin (XV) u. entsprechend der 2-Carbäthoxykörper (XVI) synthetisiert werden. Beide zeigen eine starke Rotverschiebung, besonders des ersten Streifens, ebenso wie das Rhodoporphyrin XII. Im Gegensatz zu diesen Ringsynthesen negativ substituierter Porphyrine erhält man nach KÜSTER u. KOPPENHÖFER (C. 1927. II. 2506) keinen „porphyrinähnlichen“ Stoff. — Weiterhin wurde synthet. das 1,4,6,7-Tetramethyl-2,3,8-triäthylporphin (XVII), also ein Pyrroätioporphyrin, dargestellt, das spektroskop. u. in der Salzsäurezahl mit den analyt. Pyrroätioporphyrienen ident. war. — Schließlich wird mitgeteilt, daß z. B. in Phthalsäureesterisg. das Porphyrinspektrum

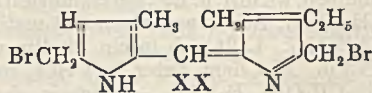
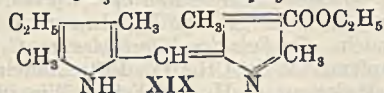
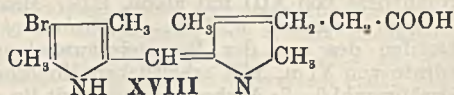




XV: X = CO·CH₃

XVI: X = COOC₂H₅

XVII = II, jedoch statt CH₃·CH₂·
COOH: C₂H₅



sich bei Erwärmung von 10° um 0,34 m μ reversibel verschiebt; zugleich wird der zweite Streifen (im Grün) verwaschen, u. bei 200° tritt das Rhodinspektrum auf. Dasselbe gilt für die sauren u. alkal. Lsgg. der Porphyrine. Auch bei Anthrachinonfarbstoffen wird in der Hitze das dreibandige Spektrum reversibel in ein einbandiges umgewandelt.

Versuche. (5,3-Dimethylpyrryl)-(5',3'-dimethyl-4'-propionsäurepyrrolenyl)-methenbromhydrat, $C_{16}H_{21}O_2N_2Br$ (gemäß V). Aus Kryptopyrrolcarbonsäure u. 2,4-Dimethylpyrrolaldehyd in A. mit HBr. Gelbrote Krystalle aus Eg., F. 223 (Zers.). — Freie Base, $C_{16}H_{20}O_2N_2$. Aus dem vorigen in A. mit wss. Py. Gelbe Nadelchen, F. 172°. — (5,3-Dimethyl-4-brompyrryl)-(5',3'-dimethyl-4'-propionsäurepyrrolenyl)-methenbromhydrat, $C_{16}H_{20}O_2N_2Br_2$ (XVIII). Aus V u. 1 Mol Brom in Eg. bei 50°. Aus Eg. hellziegelrote Nadeln, F. 228—230°. Die Darst. der freien Base gelang nicht. — (5,3-Dimethyl-4-brompyrryl)-(5',3'-dimethyl-4'-propionsäureäthylesterpyrrolenyl)-methen, $C_{18}H_{23}O_2N_2Br$ (im Original irrtümlich C_{19} -D. Ref.). Aus XVIII mit alkohol. HBr u. darauf mit alkohol. NH_3 . Aus A. Nadeln vom F. 106°. — Verb. $C_{16}H_{19}O_2N_2Br_3$. Aus der Base V mit Brom am W.-Bad. Aus Eg. carminrote, bei 245° noch nicht schm. Krystalle. Viel leichter l. als XVIII. Es muß mindestens je ein Br in die beiden α -ständigen CH_3 eingetreten sein; kein Perbromid. — Pyrroporphyrin Nr. 6 (I), $C_{31}H_{34}O_2N_4$. Aus den Bromhydraten von V u. IV (C. 1928. I. 528) in der Bernsteinsäuremelze. Ausbeute 15%. Aus Ä. prismat. Nadeln; Salzsäurezahl 1,5. Bei Verwendung von XVIII statt V erhält man nebenher etwas gebromtes Porphyrin von sehr hoher Salzsäurezahl. — Methylester des Pyrroporphyrins Nr. 6, $C_{32}H_{36}O_2N_4$. Aus dem vorigen mit $CH_3OH \cdot HCl$. Aus Chlf.- CH_3OH prismat. Nadeln. F. 228°; Salzsäurezahl 2,5. Gibt mit Grignardlsg. u. dann NH_4Cl die rosarote Lsg. des entsprechenden Phyllins. — Cu-Salz von I, $C_{31}H_{32}O_2N_4Cu$. Aus I mit Kupferacetat in Eg. Rotviolette Krystalle, F. oberhalb 300°. — Hämין von I, $C_{31}H_{32}O_2N_4ClFe$. Aus I mit Ferroacetat u. NaCl in Eg. Violette Blättchen. — Rhodin Nr. 6, $C_{31}H_{32}ON_4$. Aus I mit konz. H_2SO_4 80 Min. bei 100°. Aus Ä. blauviolette, verfilzte Nadeln; Salzsäurezahl 4. — Cu-Salz des Rhodins Nr. 6, $C_{31}H_{30}ON_4Cu$. Aus dem vorigen in $CHCl_3$ mit Kupferacetat in Eg. Schlecht umzukrystallisieren. Mit C_2H_5ONa in Py. entsteht aus I das Chlorin, das nicht isoliert wurde. In Ä. grasgrün, in HCl dunkelblau l. — Pyrroporphyrin Nr. 21 (II), $C_{31}H_{34}O_2N_4$. Aus den Bromhydraten von V u. VI (C. 1927. I. 2430) in der Bernsteinsäure- oder besser (15% Ausbeute) Brenzweinsäureschmelze. — Methylester, $C_{32}H_{36}O_2N_4$. Wie bei I. F. 218 bis 219°. — Hämין von II, $C_{31}H_{32}O_2N_4ClFe$. Wie bei I. Blauschwarze Blättchen. — Cu-Salz von II, $C_{31}H_{32}O_2N_4Cu$. Wie bei I. Sinterung ab 270°, F. gegen 300°. — Rhodin Nr. 21, $C_{31}H_{32}ON_4$. Wie bei I. Aus Ä., dann aus Chlf.- CH_3OH umkrystallisiert. — Acetylpyrroporphyrin Nr. 21, $C_{33}H_{36}O_3N_4$. Aus dem Hämין von Nr. 21 mit Acetanhydrid u. $SnCl_4$ u. darauf mit Eg.-HBr zur Enteisung. Aus Py.-Eg. — Pyrroporphyrin Nr. 18 (III), $C_{31}H_{34}O_2N_4$. Durch Bernsteinsäureschmelze des aus 2,4-Dimethylpyrrolaldehyd u. Opsyrrylcarbonsäure (s. unten) erhältlichen Methens (X) mit dem (3-Äthyl-4-methyl-5-brompyrryl)-(3'-methyl-4'-äthyl-5'-brommethylpyrrolenyl)-methenbromhydrat (gemäß IX) (Chlf.-löslicher Anteil des bromierten Kryptopyrrolmethens) neben VII. Ausflocken aus der äth. Lsg. mit NaOH. Aus Ä. — Methylester von Pyrroporphyrin Nr. 18, $C_{32}H_{36}O_2N_4$. Aus dem vorigen mit Methylalkohol-HCl. F. 248°. — (5,3-Dimethyl-4-carbäthoxypyrryl)-(5',3'-dimethyl-4'-propionsäurepyrrolenyl)-methenbromhydrat, $C_{19}H_{25}O_4N_2Br$ (gemäß XIII, im Original irrtümlich H_{24}). Aus Kryptopyrrolcarbonsäure u. 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-5-formylpyrrol mit A. u. HBr. Aus Eg. F. 205°. Beim Bromieren (von 1 g mit 1 g Brom) Perbromid vom F. 164°, nach Umkrystallisieren aus Aceton Verb. $C_{19}H_{23}O_4N_2Br_2$, F. 203—206°, die mit 2 Mol. Brom in sd. Eg. eine Verb. vom F. 219° (kein Perbromid enthaltend) liefert. — (5,3-Dimethyl-4-carbäthoxypyrryl)-(5',3'-dimethyl-4'-propionsäureäthylesterpyrrolenyl)-methenbromhydrat, $C_{21}H_{29}O_4N_2Br$ (im Original fälschlich $C_{20}H_{24}O_4N_2Br$). Aus dem Bromhydrat von XIII mit alkoh. HBr. Haarfeine, gelbe Nadeln, F. 169°, wl. Ä., A. Die freie Base hat F. 100°. — Rhodoporphyrin Nr. 21, $C_{32}H_{34}O_4N_4$ (XII). Durch Verseifen des aus der Bernsteinsäureschmelze (über freier Flamme) der Bromhydrate von VI u. XIII erhältlichen Monorhodoporphyrinäthylesters (F. aus Ä. 290°; Salzsäurezahl 6—7; Ausbeute 4—6%) mit Py. u. methylalkoh. KOH. Aus Py.-Ä. violette Rhomben, wl. in Ä. u. Eg., Salzsäurezahl 3,5—4. — Dimethylester des Rhodoporphyrins Nr. 21, $C_{34}H_{38}O_4N_4$. Aus dem vorigen mit methylalkoh. HCl. Aus Ä. lange Nadeln vom F. 218°, HCl-Zahl 7. Läßt sich in ein Phyllin verwandeln. Cu-Salz des Dimethylesters, $C_{34}H_{36}O_4N_4Cu$. Aus dem Ester in $CHCl_3$ mit Kupferacetat in CH_3OH . Rote Nadeln aus Chlf.- CH_3OH , F. 239°. — Hämין des Dimethylesters, $C_{34}H_{36}O_4N_4FeCl$. Wie üblich. F. 306°. — 2-Acetyl-1,4,6,7-tetramethyl-3,5,8-triäthylporphyrin, $C_{32}H_{36}ON_4$ (XV). Aus den Bromhydraten von VI u. XIV mit Bernsteinsäure über freier Flamme neben etwas Ätioporphyrin u. einem Porphyrin mit hoher HCl-Zahl. Aus Eg.-Ä. derbe gekreuzte Prismen, F. oberhalb 290°. Ausbeute 2—3% d. Th. — (3,5-Dimethyl-4-äthylpyrryl)-

(3',5'-dimethyl-4'-acetylpyrrolenyl)-methenbromhydrat, $C_{17}H_{23}ON_2Br$ (gemäß XIV). Aus Kryptopyrrolaldehyd u. 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol in A. mit HBr. F. 237° u. Zers. — Freie Base XIV, $C_{17}H_{22}ON_2$. Aus dem Bromhydrat in A. mit wss. NH_3 . Hellgelbe Blättchen vom F. 159°. — Perbromidbromhydrat von XIV, $C_{17}H_{22}ON_2Br_3$. Aus dem Bromhydrat von XIV mit Brom in Eg. Gelbrote Blättchen vom F. 203° (Zers.), gibt mit Aceton Bromaceton; die freie Base daraus ist ident. mit XIV. — 2-Carbäthoxy-1,4,6,7-tetramethyl-3,5,8-triäthylporphin, $C_{33}H_{38}O_2N_4$ (XVI). Aus dem Bromhydrat von VI u. (3,5-Dimethyl-4-äthylpyrrol)-(3',5'-dimethyl-4-carbäthoxy-pyrrolenyl)-methenbromhydrat (XIX) [letzteres vgl. C. 1927. I. 2430, jedoch mit HBr: F. 203° Zers.; gibt mit 2 Mol. Brom zinnoberrote Nadeln eines Perbromids vom F. 145° (Zers.)] wie XV. Aus Ä. F. 264°. — 2-Carbomethoxy-1,4,6,7-tetramethyl-3,5,8-triäthylporphin, $C_{32}H_{36}O_2N_4$. Durch Verestern des Verseifungsprod. von XVI mit $CH_3OH-HCl$. Aus Ä. F. 262°, HCl-Zahl 8,5. Löst sich in 20%ig. HCl blautrot zum Chlorhydrat. — 1,4,6,7-Tetramethyl-2,3,8-triäthylporphin, $C_{30}H_{34}N_4$ (XVII). Durch Bernsteinsäureschmelze des Bromhydrats von VI mit (3-Methyl-5-brommethylpyrrol)-(3'-methyl-4'-äthyl-5'-brommethylpyrrolenyl)-methenbromhydrat (XX). Gekreuzte Nadeln aus Chlf.- CH_3OH . HCl-Zahl 2,5. L. in Chlf., Eg., CH_3OH . Bromierung in Eg. liefert ein Prod. von der HCl-Zahl 10. — (3-Methyl-4-propionsäurepyrrolenyl)-(3',5'-dimethylpyrrol)-methenbromhydrat, $C_{15}H_{19}O_2N_2Br$ (gemäß X, im Original irrtümlich H_{18} u. falscher Name). Aus Opsopyrrolcarbonsäure u. Dimethylpyrrolaldehyd mit A. u. HBr. Rote Nadeln aus Eg., F. 220—221 (Zers.). — (3-Methyl-4-propionsäure-5-brompyrrolenyl)-(3'-methyl-5'-brommethylpyrrol)-methenbromhydrat, $C_{15}H_{17}O_2N_2Br_3$ (gemäß XI). Aus dem vorigen mit Brom in Eg. Ziegelrote Prismen, F. oberhalb 280°. — Deuteroporphyrin Nr. 5, $C_{30}H_{30}O_4N_4$. Aus den Bromhydraten von X u. XI in der Bernsteinsäureschmelze. — Dimethylester des Deuteroporphyrens Nr. 5, $C_{32}H_{34}O_4N_4$. Aus dem vorigen mit sd. $CH_3OH-HCl$. Derbe Spieße aus Py.-Ä. F. 300°. — Cu-Salz des Dimethylesters, $C_{32}H_{32}O_4N_4Cu$. Aus dem Ester in Chlf. mit Kupferacetat in CH_3OH . Nadeln vom F. 281°. — Häm in des Dimethylesters, $C_{32}H_{32}O_4N_4ClFe$. Darst. wie üblich. Rotbraune Blättchen. Die ausführlichen spektroskop. Daten müssen im Original nachgelesen werden. (LIEBIG Ann. 473. 211—49. 20/8. München, Techn. Hochsch.)

BERGMANN.

Hans Fischer und Rudolf Bäuml, Über Phäo- und Phyllythiopyrporphyrine. VII. Mitt. Zur Kenntnis der Chlorophylle. (VI. vgl. C. 1929. II. 1695.) Porphinpolypropionsäuren kommen für die Konst. des Chlorophylls nicht — wie früher angenommen — in Betracht, da die synthet. Porphintri- u. -tetracarbonsäuren viel beständiger sind. Andererseits sind aber doch sauerstoffreiche Porphyrine interessant, da Phylloerythrin — ein Porphyrin, $C_{29}H_{36}O_6N_4$ (C. 1925. I. 2020) — das biol., wahrscheinlich reaktiv aus Chlorophyll (in der Galle) gebildet wird, noch so viel Sauerstoff wie Chlorophyll enthält, wenn Phytol u. CH_3OH abgezogen werden. Es wurden daher Chlorophyll u. seine Derivv. milde reduziert, wobei prächtig kristallisierende Porphyrine erhalten wurden; jedoch werden auch hier durch geringfügige Eingriffe scheinbar weitgehende Veränderungen hervorgerufen, wie z. B. nicht Chlorin e aus dem spektroskop. ganz ähnlichen Phäophorbid a entsteht, sondern ein anderes Chlorin, das 8 O enthält u. viel stabiler ist als Chlorin e. Vielleicht bildet Chlorin e verschiedene Hydrate, was die bisherigen auseinandergehenden Analysenbefunde erklären würde. — Die Reduktionen wurden mit Eg.-HJ ausgeführt. Phäophorbid a, $C_{35}H_{36}O_6N_4$, wird mit verd. Eg.-HJ in Phäoporphyrin a, $C_{33}H_{36}O_4N_4$ (I) übergeführt, (der Index an den Buchstaben bezeichnet die Anzahl der O-Atome). Ob nebenher $HCOOH$ abgespalten wird, muß noch untersucht werden. 6 Sauerstoffatome stehen jedenfalls für beide Verbb. fest, ebenso für Methylphäophorbid a. — Veresterung von I mit Diazomethan führt zu einem Abbauprod. $C_{31}H_{36}O_2N_4$ (?), mit Methylalkohol-HCl zu einem Ester mit 5 O-Atomen, der mit Kupferacetat weiteren Sauerstoffverlust erlitt, ebenso bei der sauren Verseifung (zu β -Phäoporphyrin a, $C_{33}H_{36}O_4N_4$); ein ähnlicher Abbau wird an I durch Umkrystallisieren aus Py.-Eg. durchgeführt — es bildet sich Phäoporphyrin a, $C_{32}^{(33)}H_{36}O_4N_4$, sehr ähnlich, vielleicht ident. mit β -Phäoporphyrin a, und isomer mit Rhodoporphyrin. — Im Gegensatz zu Phäophorbid a u. b gibt I beim alkal. Abbau nur Rhodo- u. Pyrroporphyrin, nicht Phyllo- u. Verdokörper. Offenbar wird im Phäophorbid a mit HJ die Phyllokonst. ausgeschieden — Phylloporphyrin gibt ebenso wie Rhodoporphyrin mit HJ demgemäß glatt Pyrroporphyrin —; sie wird aber leicht auch wieder gebildet, da Phäoporphyrin a, u. der β -Körper Phyllo-, Pyrro- u. Rhodoporphyrin geben. Vielleicht ist die Phyllokonfiguration überhaupt im Chlorophyll nicht primär. — Das mit den beschriebenen Por-

phyrynen spektroskop. ident. *Phylloerythrin* (II), das keinen F. besitzt, gibt mit CH_3OH -HCl u. mit Diazomethan schön krystall. Ester — enthält also noch freie Carboxylgruppen! —, die, trotzdem sie keine Depression zeigen, verschieden sind. Alkal. Abbau führt auch II in Rhodo- u. Pyrroporphyrin über, Umkrystallisieren aus Py.-Eg. in ein Porphyrin $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{O}_3\text{N}_4$, (*Phyllerythoporpherin*), das beim alkal. Abbau auch Phylloporphyrin gibt. II gibt beim Salzsäureabbau u. bei der Überführung in das Cu-Deriv., $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{O}_3\text{N}_4\text{Cu}$, Präparate mit vermindertem O-Geh., aus dem mit konz. H_2SO_4 ein neues *Porphyrin* $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{N}_4$ entsteht. — Chlorin *e* gibt mit HJ ein Porphyrin mit 5 O-Atomen, verschieden von dem aus Phäophorbid erhaltenen; ebenso gibt zwar letzteres ein Eisensalz (Umlagerung?), Chlorin *e* aber nicht. Weiter gibt Phäophorbid *a* bei 100 bis 110° 1 CO_2 , ab — bei 150° tritt bereits totale Zers. ein! — mit $70\frac{1}{2}\%$ ig. H_2SO_4 etwas mehr als 1 CO_2 ; Essigsäure trat dabei nicht auf, so daß Phäophorbid keine Acetylgruppen enthält. Es gibt, mit Hydrazinhydrat abgebaut, Pyro-, bei katalyt. Hydrierung in A. auffallend reichlich Phylloporphyrin, mit methylalkoh. KOH im Silberkolben gekocht je nach den Bedingungen Pyro-, Phyllo-, Rhodo- u. Verdoporphyrin oder nur Rhodoporphyrin neben Chlorin. — Phäophorbid *a* hat 4,3, *b* 6 akt. H-Atome (offenbar sind OH-Gruppen eingetreten!), Chlorin *e* 4, Rhodin *g* 5, Phäoporphyrin *a*₃, *a*₁ u. Phylloerythrin 6, Phyllerythoporphyrin 4,3. Die synthet. Chlorine enthalten keinen akt. Wasserstoff u. sind auch — im Gegensatz zu den analyt. — autoxydabel (zu Porphyrinen). Das weist wie auch die therm. Instabilität auf α -ständige Oxygruppen hin.

Versuche. *Phäophorbid a*, $\text{C}_{35}\text{H}_{38}\text{O}_6\text{N}_4$. Darst. nach WILLSTÄTTER. Reinigung durch Umextrahieren aus Ä. oder Krystallisieren aus A. oder CH_3OH . Aus A. schwarzblaue Rhomben. Zers. unscharf 190 – 200° . — *Phäophorbid b* bildete, aus Ä. umextrahiert, kleine rhomb. Täfelchen, Zers.-Punkt unscharf 215 – 225° , Formel unbestimmt. — *Methylphäophorbid a*, $\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{O}_6\text{N}_4$. Aus acetonischen Phäophorbid *a* u. äth. Diazomethan; aus Aceton- CH_3OH kleine Blättchen, Zers.-Punkt 208° . — *Eisensalz aus Phäophorbid a*, $\text{C}_{35}\text{H}_{38}\text{O}_7\text{N}_4\text{ClFe}$. Aus Phäophorbid *a* mit FeCl_3 u. Na-Acetat oder Ferroacetat u. NaCl in Eg. Leuchtend grüne Täfelchen aus Eg.-Pae. Krystallisiert zunächst mit 1 Mol. Eg. — *Phäoporphyrin a*₆, $\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{O}_6\text{N}_4$ (I). Aus Phäophorbid *a* oder Phäophytin oder Äthylchlorophyllid, Eg. u. HJ bei kurzem Erhitzen am W.-Bad u. Eingießen in W. Mit methylalkoh. KOH u. MgO in Rhodoporphyrin (neben etwas Pyrroporphyrin) überführbar. In konz. H_2SO_4 grün l. ohne (spektrale) Veränderung, in $15\frac{1}{2}\%$ ig. HCl tritt Abbau ein zu Flocken u. zu *Phäoporphyrin a*₃, $\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{O}_5\text{N}_4$ oder $\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{N}_4$, Nadeln aus Ä. — *Chlorin C*₃₂ $\text{H}_{30}\text{O}_6\text{N}_4$. Neben I u. etwas Rhodin, grün durchscheinende prismat. Täfelchen. — *Ester des Phäoporphyrins a*₆, $\text{C}_{34(35)}\text{H}_{36}\text{O}_5\text{N}_4$. Aus I mit methylalkoh. HCl. Aus Chlf.- CH_3OH glänzende, durchscheinende blaue Prismen, F. 259° . — *Ester-Cu-Salz*, $\text{C}_{35}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{N}_4\text{Cu}$. Aus dem Ester mit Cu-Acetat in Eg. Aus Eg. weinrote Prismen vom F. 228° . — *Verb.* $\text{C}_{33}\text{H}_{35}\text{O}_4\text{N}_4$ (oder $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{N}_4$). Aus dem Ester beim Verseifen mit $15\frac{1}{2}\%$ ig. HCl. Aus Ä. prismat. Täfelchen, HCl-Zahl etwa 3. — *Cu-Salz* von I, $\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{O}_6\text{N}_4\text{Cu}$. Aus I in Py. mit Cu-Acetat in Eg. Aus wenig Eg. kleine, rot durchscheinende Prismen. — *Verb.* $\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{O}_3\text{N}_4$. Aus I in Py.-Aceton mit äth. Diazomethan. Aus CH_3OH rote Prismen, F. 243° . — *Verb.* $\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{O}_6\text{N}_4$. Aus den Mutterlaugen von I beim Ausfällen mit Ä. Aus Py.-Ä. umkrystallisiert; Spektrum verschieden von dem des Phylloerythrins (II). — *Methylester* $\text{C}_{32}\text{H}_{31}\text{O}_4\text{N}_4$. Aus dem vorigen mit CH_3OH -HCl. Kleine, braun durchscheinende Blättchen aus Chlf.- CH_3OH , F. 228° . — *Methylester* $\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{O}_5\text{N}_4$. Aus der schwerstlöslichen (direkt krystallisierenden) Porphyrinfraktion bei der Darst. von I mit CH_3OH -HCl. Glänzende Prismen vom F. 239° ; das Spektrum ist gegen das von II total verschoben. — *Phäoporphyrin a*₁, $\text{C}_{32(33)}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{N}_4$. Aus I in Py. durch Aufkochen mit Eg. Rot durchscheinende Tafeln mit blauviolettlem Oberflächenglanz. Spektrum bis auf Streifen III ident. mit II. — *Verb.* $\text{C}_{32}\text{H}_{31(36)}\text{O}_4\text{N}_4$. Neben der vorhergehenden. Glänzende Krystalle, im Spektrum fast ident. mit dem obigen Methylester $\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{O}_5\text{N}_4$. — *Methylester von Phäoporphyrin a*₁, $\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{N}_4$. Aus Phäoporphyrin *a*₁ mit CH_3OH -HCl. Aus Chlf.- CH_3OH derbe prismat. Platten mit korrodieren Kanten, F. 228° ; keine Depression mit Phylloerythrinester. — *Cu-Salz* von II, $\text{C}_{34(32)}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{N}_4\text{Cu}$. Darst. wie üblich. Aus Py.-Eg. lange gebogene Nadeln. — *Porphyrin* $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{N}_4$. Aus vorstehendem Cu-Salz u. konz. H_2SO_4 . Aus Py.-Ä. Krystalle. — *Methylester* von II, $\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{O}_3\text{N}_4$ (?). Aus II mit CH_3OH -HCl. Schmetterlingähnliche, rot durchscheinende Aggregate vom F. 263° . — *Methylester* von II, $\text{C}_{35}\text{H}_{42}\text{O}_6\text{N}_4$. Aus II in Py.-Aceton mit äth. Diazomethan. Aus Chlf.- CH_3OH glänzende Prismen vom F. 261° . — β -*Phyllerythoporphyrin*, $\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{O}_3\text{N}_4$.

Aus II durch HCl-Abbau. Aus Py.-Ä. rote prismat. Blättchen. — *Methylester des β -Phyllerythroporphyrins*, $C_{32}H_{36}O_3N_4$. Aus dem vorigen mit $CH_3OH-HCl$. Aus CH_3OH F. 246°; keine Depression mit Phylloerythrinester. — *Phyllerythroporphyrin*, $C_{34}H_{38}O_3N_4$. Aus II in Py. durch Aufkochen mit Eg. Aus Py.-Eg. glänzende prismat. Nadeln, in der Durchsicht rot, in der Aufsicht blauviolett. — Die spektroskop. Angaben sind im Original nachzulesen. (LIEBIGS Ann. 474. 65—120. 7/9. München, Techn. Hochsch.) BERGMANN.

H. Fischer, A. Treibs und G. Hummel, *Zur Kenntnis der natürlichen Porphyrine*. XXIV. Mitt. *Über Hämatorporphyrin*. (XXIII. vgl. C. 1929. I. 2306.) Die durch Synthese bewiesene Formel des Hämatorporphyrins als 1,3,5,8-Tetramethyl-6,7-dipropionsäure-2,4-di- α -oxäthylporphin sollte auf analyt. Wege bestätigt werden. Verss., eine hypothet. Oxyvinylgruppe, wie sie von KÜSTER (C. 1927. I. 2429) besonders vertreten worden ist, durch milde Behandlung mit alkoh. Kali zu reduzieren, führten zum kristallisierten K-Salz des Hämatorporphyrins, das in Dichlorhydrat u. freies Hämatorporphyrin übergeführt wird. *Hämatorporphyrin*, mit 1 Krystallwasser, spaltet partiell bereits bei 50° W. ab u. geht zu 10% in *Protoporphyrin* über, u. spektroskop. erkannt wurde. Durch Decarboxylierung wird ein neues *Ätioporphyrin* der Salzsäurezahl 2 erhalten u. ein Gas, wahrscheinlich Methan, nachgewiesen. Aus dem K-Salz wird mit Methylalkohol-HCl der *Dimethylester des Hämatorporphyrins*, F. 212°, analog mit A. jedoch *Tetraäthylhämatorporphyrin*, F. 149° (im Original fälschlich als Diäthylester bezeichnet). Auch die Überführung in Tetramethylhämatorporphyrin gelang. Der Dimethylester geht bei 185—195° durch W.-Abspaltung quantitativ in *Protoporphyrinester* über; auch aus Tetramethylhämatorporphyrin wird erst bei dieser Temp. Methylalkohol abgespalten. Bei 180° wird Hämatorporphyrin durch alkoh. Kali zum *Mesoporphyrin* reduziert (Jordan). Auch die Red. nach BUSCH (C. 1925. II. 584) mit Palladiumcalciumcarbonat u. Hydrazinhydrat gelingt nicht mit Hämatorporphyrin. Der *Dimethylester* gibt bei der Bromierung ein *Perbromid* mit 8 Br-Atomen, das mit Aceton in *Dibromdeuteroporphyrin* übergeht. Ersatz der OH-Gruppen durch Br u. Red. mit Zinkstaub führt über die Leukoverb. zum *Mesoporphyrin*. Endgültig entschieden wurde die Konst. des Hämatorporphyrins im obigen Sinne durch Oxydation des Tetramethylhämatorporphyrins, bei der *Methyl- α -methoxyäthylmaleinimid* in einer Ausbeute, die die Theorie für einen Oxäthylrest um 10% übersteigt, erhalten wurde. Auch beim Mesoporphyrin konnte mehr als ein Mol. Methyläthylmaleinimid gefaßt werden, während frühere Verss. stets geringere Ausbeuten ergeben hatten. Oxydation des *Bromporphyrins I* gab mehr als 1 Mol. *Bromcitronimid*, wodurch die Identität mit *Dibromdeuteroporphyrin* endgültig erwiesen ist. — Weitere Verss. hatten zum Ziel, obiger Auffassung widersprechende experimentelle Ergebnisse von KÜSTER u. GROSSE (C. 1929. I. 1222) klarzustellen. Danach soll im Tetramethylhämatorporphyrin eine OCH_3 -Gruppe mittels Zinkacetat verseifbar sein. Die Nachprüfung ergab das Zinkkomplexsalz des unveränderten Tetramethylhämatorporphyrins. Häminder u. Protoporphyrinester-Eisenkomplexsalz sollen im Verh. gegen Brom sich abweichend verhalten. Vff. zeigen, daß völlig gleichartig 4 Br-Atome gebunden werden, die jedoch sehr labil sind u. schon mit W. in der Wärme reagieren. Schlüsse auf die Bindungsart sind bei diesen Eigg. nicht zulässig. *Tetramethylhämatorporphyrin* gibt bereits bei kürzester Einw. von Br unter Abspaltung der Seitenketten *Dibromdeuteroporphyrin*, das bei den zahlreichen einschlägigen Verss. von KÜSTER u. Mitarbeitern nie beobachtet wurde. Bei der Oxydation hätte es sich durch Entstehen von Bromcitronimid verraten müssen. Statt dessen fand KÜSTER (vgl. KÜSTER u. HEESZ, C. 1925. II. 656) mehrfach ein Imid vom F. 76°, dem die Konst. eines *Methyl-(α -methoxy- β -bromäthyl)-maleinimids* zugeschrieben wird. Vff. konnten dieses Imid, sowie das entsprechende Cl-haltige Imid, das bei 65° schmelzen sollte, nie beobachten. Unters. eines Originalpräparats von KÜSTER ergab dann, daß die dem bromhaltigen Imid zugeschriebene Konst. unmöglich zutreffend sein kann, die analyt. Zus. wich von der geforderten stark ab, insbesondere enthielt die Substanz, die ein chem. Individuum darzustellen scheint, neben Br noch Cl, wie Merka fand. — *Mesoporphyrinester*, aber auch sein Kupfersalz u. Ätiohäm in geben Perbromide. — *2-Methyl-4-äthylpyrrol* gibt bei der Oxydation *Äthylmaleinimid*, F. 80°, bei der Bromierung (*3,5-Dibrom-4-äthylpyrrol*)-(5'-methyl-3'-äthyl-4'-brompyrrolyl)-methenbromhydrat, das in der Bernsteinsäure-schmelze in schlechter Ausbeute Porphyrin, wahrscheinlich Tetrabromtetraäthylporphin liefert. *Tetraäthylhämatorporphyrin* u. sein Eisensalz wurden analog den

Tetramethylderiv. erhalten u. durch Oxydation daraus *Methyläthoxyäthylmaleinimid* gewonnen. Die Darst. von *Tetramethylhämatoporphyrin-Eisensalz* nach SCHUMM u. MERTENS (C. 1928. II. 1442) mit Methylalkohol-Chlorwasserstoff führte zu Präparaten, die keine stimmenden Analysen lieferten.

Versuche. Hämatoporphyrin-Chlorhydrat mit alkoh. Kali $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht, beim Eindampfen K-Salz in Nadeln, daraus über das Na-Salz durch Eindunsten der Lsg. in 2,5 $\frac{1}{10}$ ig. HCl das *Chlorhydrat des Hämatoporphyrins*, $C_{34}H_{38}O_6N_4 \cdot 2HCl + H_2O$. Das freie Porphyrin durch Lösen in verd. Ammoniak mit Eg. amorph, bei Zimmertemp. getrocknet $C_{34}H_{38}O_6N_4 \cdot H_2O$, bei 50 $\frac{1}{10}$ getrocknet $C_{34}H_{38}O_6N_4$, das letztere enthält jedoch bereits *Protoporphyrin*, das beim Ausziehen der äth. Lsg. mit 0,2 $\frac{1}{10}$ ig. HCl im Ä. bleibt, Rotstreifen bei 632,0. — *Hämatoporphyrindimethylester*, F. 212 $\frac{1}{10}$ (korr.), dünne Blättchen aus Chlf.-CH₃OH auf übliche Weise mit Methylalkohol-Chlorwasserstoff. Der gleiche Vers. unter Zusatz von Palladium-Calciumcarbonat u. Hydrazinhydrat führte zum gleichen K-Salz u. Dimethylester. — Oxydation des K-Salzes (2 g) in 20 $\frac{1}{10}$ ig. H₂SO₄ (140 ccm) mit CrO₃ (4 g) gab kein Imid, sondern nur minimalen öligen Rückstand der neutralen Fraktion als Ä.-Rückstand, außerdem 0,37 g *Hämaminsäure*, F. 114 $\frac{1}{10}$. — Red. des K-Salzes mit HJ-Eisessig u. rotem P ergibt *Mesoporphyrin*, über Na u. HCl-Salz als *Ester*, F. 212 $\frac{1}{10}$, identifiziert. — *Hämatoporphyrindimethylester* gibt mit Br in Eisessig ein *Perbromid*, $C_{32}H_{34}O_6N_4Br_8$, Prismen, F. 132 $\frac{1}{10}$, durch Behandeln mit Aceton *Dibromdeuteroporphyridimethylester*, $C_{32}H_{32}O_6N_4Br_2$, aus Chlf.-CH₃OH, F. 279 $\frac{1}{10}$. Mit HBr-Eg. u. Methylalkohol aus dem Hämatoporphyrindimethylester *Tetramethylhämatoporphyrin*, $C_{38}H_{46}O_6N_4 \cdot H_2O$, aus Chlf.-CH₃OH Würfel, nach dem Umkrystallisieren Nadeln, F. 120 $\frac{1}{10}$. — Der Dimethylester spaltet im Hochvakuum bei 185—195 $\frac{1}{10}$ die theoret. Menge W. ab u. geht in *Protoporphyriester* über, aus Chlf.-CH₃OH keilförmige charakterist. Krystalle, F. 227 $\frac{1}{10}$. — Das Bromporphyrin von WILLSTÄTTER u. FISCHER (Ztschr. physiol. Chem. 87 [1913]. 447) wird mit Zinkstaub in Eg. bis zur Farblosigkeit geschüttelt, nach dem Filtrieren Luft durchgeleitet, das entstandene Mesoporphyrin über Ä.-HCl gereinigt, in Na-Salz, dann HCl-Salz u. in Methylester vom F. 214 $\frac{1}{10}$ (korr.) verwandelt. — Alle Vergleiche ergaben auch spektroskop. Identität. — *Tetraäthylhämatoporphyrin*, $C_{42}H_{54}O_6N_4$, aus Hämatoporphyrin-K-Salz mit absol. A., der mit HCl gesätt. ist, aus Chlf.-A. viereckige Krystalle, F. 149 $\frac{1}{10}$. Entsteht auch aus Hämin mit HBr-Eg. u. A., zeigt ähnliche Isomerieerscheinungen wie Tetramethylhämatoporphyrin. Die Oxydation wurde durchgeführt wie weiter unten beschrieben u. *Methyläthoxyäthylmaleinimid*, $C_9H_{13}O_3N$, als Öl erhalten. — *Bromporphyrin I (Dibromdeuteroporphyrin)* gibt bei der Oxydation in 30 $\frac{1}{10}$ ig. H₂SO₄ erheblich mehr *Bromcitroninimid*, als sich für 1 Mol. errechnet, gef. 0,136 g, ber. 0,113 g, F. 178 $\frac{1}{10}$, wobei ein Teil des Porphyrins nicht angegriffen u. in Rechnung gestellt ist. — Reduktive Spaltung von (3,5-Dibrom-4-methylpyrryl)-(3',5'-dimethyl-4'-brompyrrolenyl)-methen mit HJ-Eg. gibt 2,4-Dimethylpyrryl, Pikrat F. 92 $\frac{1}{10}$. — 2-Methyl-4-äthylpyrryl gibt bei der Oxydation mit CrO₃ in 10 $\frac{1}{10}$ ig. H₂SO₄ *Äthylmaleinimid*, $C_6H_8O_2N$, F. 80 $\frac{1}{10}$. — (3,5-Dibrom-4-äthylpyrryl)-(5'-methyl-3'-äthyl-4'-brompyrrolenyl)-methenbromhydrat, $C_{14}H_{16}N_2Br_4$, aus 2-Methyl-4-äthylpyrryl mit Br in Eg., quadrat. Krystalle. Das freie Methen $C_{14}H_{15}N_2Br_3$, F. 133 $\frac{1}{10}$, aus Aceton-W., mit NaOH aus dem Bromhydrat.

Vff. oxydieren *Tetramethylhämatoporphyrin* mit CrO₃ unter verschiedenen Bedingungen in 20 $\frac{1}{10}$ ig. H₂SO₄. Isolierung durch Ausäthern, Abtrennen der Hämaminsäure mit Soda, Einengen, Behandeln mit Pottasche, Abdunsten u. Sublimieren im Hochvakuum. Das *Methyläthoxyäthylmaleinimid* wird so analysenrein erhalten, Ausbeute bis zu 12 $\frac{1}{10}$ über die Theorie für 1 Imid; an Hämaminsäure bis zu 23 $\frac{1}{10}$ über die Theorie für 1 Säure. Bei der Oxydation des Eisensalzes blieb die Ausbeute an Imid unter der Theorie. — Analog lieferte Mesoporphyrinester 9 $\frac{1}{10}$ über die Theorie für 1 Imid an Methyläthylmaleinimid, aber nur wenig Hämaminsäure. — *Rhodoporphyrin* gab 5 $\frac{1}{10}$ mehr als 1 Methyläthylmaleinimid, die Hämaminsäure wurde in der stickstofffreien Anhydridform isoliert. — *Hämin* gab eine minimale Imidfraktion, F. 120 $\frac{1}{10}$, neben Hämaminsäure wurde Bernsteinsäure erhalten. — Auch bei der Oxydation von *Hämochromogen* entstand etwas Imid, F. 110 $\frac{1}{10}$, während aus Hämatoporphyrin nur Hämaminsäure, keinerlei Imid gebildet wurde. — *Hämatoporphyrin* (0,1 g) wurde in der früher (C. 1928. II. 2722) beschriebenen Weise decarboxyliert, wobei das abgespaltene Gas aufgefangen wurde, nach der Absorption des CO₂ blieb ein Gasrest, 0,24 ccm, zufolge der Analyse Atomverhältnis C: H = 1: 4, aller Wahrscheinlichkeit nach Methan. Es entstand wenig eines *Ätioporphyriens* der Salzsäure-

zahl 2, mit Mesoätioporphyrin, Salzsäurezahl 3, spektroskop. übereinstimmend. Läßt sich nicht bromieren.

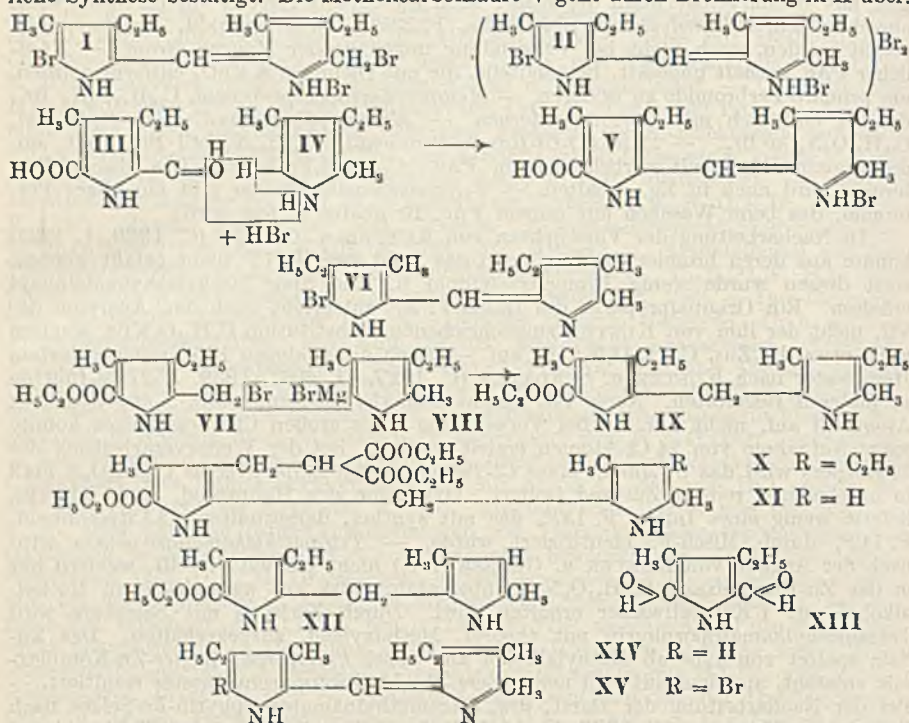
Dimethyl-Cl-Hämin, *Dimethyl-Br-Hämin*, sowie *Fe-Cl*- u. *Fe-Br-Komplexsalz des Protoporphyrinmethylesters* wurden unter gleichen Bedingungen in Chlf. bromiert. Die Rk.-Prodd. wurden mit PAc. gefällt u. in dunklen Kryställchen erhalten. In allen Fällen wird gleichmäßig Aufnahme von 4 Atomen Br festgestellt, auch wenn ein Br-Überschuß Verwendung fand. Die Bromwerte sind häufig zu tief, da die Additionsprodd. sehr labil sind u. leicht HBr verlieren. Aceton wirkt nicht eliminierend auf das Br, es handelt sich also nicht um Perbromide. — *Tetramethylhämatoporphyrin* gibt mit Brom, selbst wenn die Einw. nach 3 Sek. mit Aceton unterbrochen wird, ausschließlich *Dibromdeuteroporphyrinester*, F. 285°. Zwischenprodd. konnten nicht gefaßt werden, auch nicht bei Verwendung ungenügender Mengen Brom. — Käuflicher PAc. enthält ungesätt. Bestandteile, die mit Oleum u. KMnO_4 entfernt wurden, um primäre Perbromide zu isolieren. — *Mesoporphyrinesterperbromid*, $\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{O}_4\text{N}_4 \cdot \text{Br}_2$, das Br läßt sich mit Aceton entfernen. — *Mesoporphyrinester-Cu-Salz-Perbromid*, $\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{N}_4\text{Cu} \cdot \text{Br}_2$. — *Ätio (I)-Cl-Hämin-Perbromid*, $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{FeCl} \cdot \text{Br}_2$, mit ungereinigtem PAc.; mit vorbehandeltem PAc.: $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{FeCl} \cdot \text{Br}_3$. Das gleiche Perbromid wird auch in Eg. erhalten. — *Tetrabrombromhämínester* gibt ein öliges Perbromid, das beim Waschen mit reinem PAc. Br abgibt u. fest wird.

In Nacharbeitung der Vorschriften von KÜSTER u. GROSSE (C. 1929. I. 1222) konnte aus deren bromiertem Porphyrin das Imid vom F. 75° nicht gefaßt werden, statt dessen wurde wenig Bromcitraconimid u. eine Spur Methyläthylmaleinimid erhalten. Ein Originalpräparat des Imids F. 75° entspricht nach den Analysen der Vff. nicht der ihm von KÜSTER zugeschriebenen Konstitution $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3\text{NBr}$, sondern weist etwa die Zus. $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2\text{ClBr}$ auf. — Auch die analogen Rkk. mit gechlortem Hämínester nach KÜSTER u. SCHLAYER (C. 1927. II. 2062. 1929. I. 2785) führten zu anderen Resultaten. Nach Vff. nimmt Dimethyl-Cl-Hämin alle 3 angewendeten Atome Cl auf, nicht nur 2. Bei Verwendung eines großen Cl-Überschusses konnte sogar Aufnahme von 14 Cl-Atomen erzielt werden. Bei der Weiterverarbeitung des Cl-Körpers wird das *Cl-Hämin eines Cl-Tetramethylhämatoporphyrins* $\text{C}_{36}\text{H}_{43}\text{O}_6\text{N}_4\text{FeCl}$ in anscheinend reinem Zustand isoliert. Oxydation des Hauptprod. nach KÜSTER lieferte wenig eines Imids, F. 137°, das mit synthet. dargestelltem Cl-Citraconimid, F. 142°, durch Misch-F. identifiziert wurde. — *Tetramethylhämatoporphyrin* wird nach der Angabe von KÜSTER u. GROSSE (l. c.) nicht partiell verseift, sondern nur in das Zn-Komplexsalz $\text{C}_{38}\text{H}_{44}\text{O}_6\text{N}_4\text{Zn}$ übergeführt, das aus wasserhaltigem Methylalkohol mit 1 Krystallwasser erhalten wird. Durch Zerlegen mit Salzsäure wird Tetramethylhämatoporphyrin mit theoret. Methoxylygeh. zurückerhalten. Das Zn-Salz spaltet von 120° ab Methylalkohol ab, wobei *Protoporphyrinester-Zn-Komplexsalz* entsteht, aus dem mit HCl neben Zers.-Prodd. Protoporphyrinester resultiert. — Bei der Nacharbeitung der Darst. des Tetramethylhämatoporphyrin-Fe-Salzes nach SCHUMM u. MERTENS (C. 1928. II. 1442) finden Vff. nach zahlreichen Belaganalysen stets Defizite der C-Werte von 1% u. darüber. (Ztschr. physiol. Chem. 185. 33—73. 18/10. München, Techn. Hochsch.)

TREIBS.

H. Fischer, Erich Baumann und Hans Joachim Riedl, *Über die halogenierten Methene des Kryptopyrrols und ihre Konstitution*. VII. Mitt. *über halogenierte Pyrrole*. (VI. vgl. C. 1927. I. 296.) Durch Bromieren von *Kryptopyrrol* entstehen zwei gebromte *Methene*. Methen I ist in Chlf. II, Methen II swl. II ist ein Perbromid, gibt mit Aceton Bromaceton, mit A. u. etwas NaOH das Bromhydrat des einfach gebromten Methens, woraus durch energ. Behandlung mit Alkali die *freie Base* vom F. 103° entsteht, die mit HBr u. Br wieder das Perbromid liefert. II gibt mit konz. H_2SO_4 kein Ätioporphyrin, wohl aber bei der Bernsteinsäureschmelze. Mit dem Bromhydrat II entstehen nur Spuren, mit der freien Base prakt. kein Porphyrin, das Perbrom ist also für die Ausbeute wesentlich. Die Base F. 103° gibt ein Anilid, F. 116°, das gut krystallisierende Metallkomplexsalze u. Pikrat liefert. Methen I enthält 3 Atome Br, aber kein Perbrom, der oxydative Abbau führte zum *Methyläthylmaleinimid*. I entsteht nur in der Hitze in guter Ausbeute. Wie in der Benzolreihe tritt auch bei Pyrrolen das Br erst bei höherer Temp. in die Seitenketten ein. Die Methylbromierung erleichtert die Porphyrinbildg. so, daß schon mit H_2SO_4 Ätioporphyrin erhalten wird. Noch besser gelingt die Rk. in Ameisensäure oder Eg. Für die Ätioporphyrinsynthese wird zweckmäßig das Methongemisch verwendet, das die beste Ausbeute in der Bernsteinsäureschmelze ergibt. Bequemer ist die Methode mit Ameisensäure.

Die Gewinnung der Methenbase I stößt auf Schwierigkeiten. Durch Behandlung von I mit A., dann mit Alkali wird eine Base F. 73° gewonnen, worin das Br der Seitenkette durch Äthoxy ersetzt ist, die Einheitlichkeit ist noch zweifelhaft, liefert mit HBr I zurück. Analog tritt mit Methylalkohol eine Base F. 84°, die den Methoxyrest besitzt, auf. Aus I u. II entsteht mit Eg.-KJ das Jodhydrat der Base F. 103°, womit die Konst. von I erwiesen ist. Durch Bromierung in der Hitze geht II in I über. Auch I gibt ein Perbromid, F. 98°. *Kryptopyrrol* IV gibt bei der Bromierung viel I, wenn man das Reaktionsgemisch sich stark erwärmen läßt, nur II, wenn gut gekühlt wird (*Kirrmann*). Analog verhält sich Hämopyrrol. — Die Konst. von II wird durch übersichtliche Synthese bestätigt. Die Methencarbonsäure V geht durch Bromierung in II über.



Ganz analog konnte auch die Konst. des entsprechenden *bromierten Hämopyrrolmethens* VI bestätigt werden (*Schormüller*). Aus *Opsopyrrol* wird nach der Blausäuremethode der Aldehyd erhalten, dessen Konst. durch Red. nach WOLFF-KISHNER zum Hämopyrrol feststeht. Vereinigung mit Hämopyrrol führt zum Methen, das durch Bromierung in VI übergeht. Eine weitere Synthese führte ebenfalls zu II (Reaktionsfolge VII—IX). Die durch Verseifung von IX erhaltene Methan- α -carbonsäure gibt mit 3 Mol. Br II. Auf gleiche Weise sind X, XI u. XII erhalten. Cl wirkt auf Kryptopyrrol energ. ein, mit Eiskühlung wurde das salzsaure Salz des Kryptopyrrols erhalten. Sulfurylchlorid führte in schlechter Ausbeute zum Chlorhydrat des II entsprechenden gechlorten Methens, das ein Perbromid liefert u. in der Hitze ein I entsprechendes chloriertes methylbromiertes Methen, das mit konz. H₂SO₄ *Ätioporphyrin*, mit Anilin das *Anilid* vom F. 116° ergibt. — Die Sulfurylchloridrk. führt bei Anwendung des Kryptopyrrolaldehyds zum *Dialdehyd* XIII.

Versuche. 10 g frisch dest. *Kryptopyrrol* in 80 ccm Eg. mit 10 ccm Br in 50 ccm Eg. auf einmal versetzt, nach 8—10 Stdn. abgesaugt, Methengemisch mit Pae. nachgewaschen, Ausbeute 10—12 g. Mit Ameisensäure bei 100°, mit Bernsteinsäure bei 180—190° je 0,16 g *Ätioporphyrin* aus 1 g Methen, ohne Zusatz bei 180—190° verschmolzen 0,075 g Ausbeute. *Ätioporphyrin* wird gewonnen durch Alkalischemachen, Entfernen von Verunreinigungen durch Extrahieren mit Methylalkohol, Extrahieren des Porphyrins mit Chlf., Einengen, Versetzen mit w. Methylalkohol, Umkrystallisieren

aus Chlf.-Methylalkohol. — Zur Abtrennung des *Methens*, $C_{16}H_{21}N_2Br_3$ (I) aus dem Methengemisch wird mit Chlf. von 40° ausgezogen, in dem Methen II swl. ist. I schmilzt bei 350° noch nicht u. gibt in ähnlicher Ausbeute wie Methengemisch, auch mit H_2SO_4 Ätioporphyrin. — *Äthoxybase*, $C_{18}H_{25}ON_2Br$, F. 73° , durch Umkrystallisieren von I aus A. u. Behandeln mit Chlf.-NaOH. Goldgelbe Nadeln, aus A.-W. mit H_2SO_4 , mit H_2SO_4 -Br, sowie beim Schmelzen entsteht Ätioporphyrin. — Analog *Methoxybase*, $C_{17}H_{23}ON_3Br$, F. 84° , nicht ganz rein, mit Ameisensäure, Eg., Bernsteinsäure kein Porphyrin. Die Äthoxybase gibt mit Eg.-HBr I zurück, mit Pikrinsäure *Pikrat*, $C_{24}H_{23}O_6N_5Br$, F. 145° (Zers.). — *Perbromid* von I, $C_{16}H_{20}N_2Br_4$, mit 1 Mol. Br aus Eg., gibt nur mit Bornsteinsäure Spur Porphyrin, läßt sich in Base vom F. 73° überführen. —

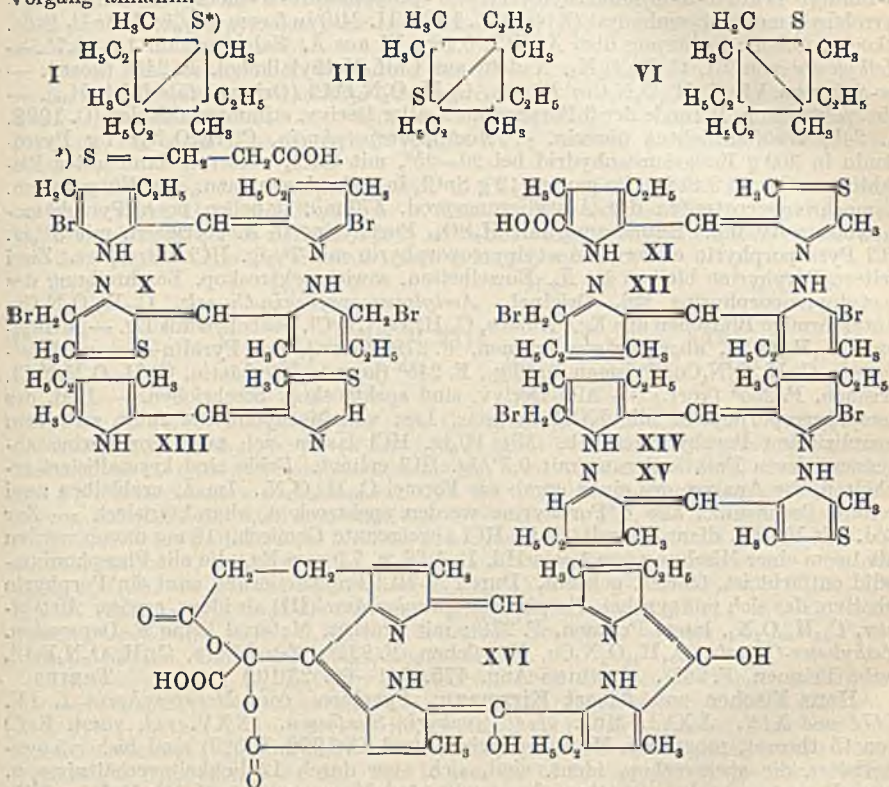
Freie Base F. 73° gibt mit Br I zurück u. mit akt. Zn-Staub in A. ($C_{18}H_{24}ON_2Br$) $_2$ Zn, braungelbe Prismen aus A.-W., F. 140° . — *Methen*, $C_{16}H_{22}N_2Br_4$ (II), Prismen, F. 149° , verliert beim Umkrystallisieren Br. Mit Eg., Ameisensäure, Bernsteinsäure, Ätioporphyrin, mit letzterer am meisten, jedoch weniger als I. Mit H_2SO_4 kein Porphyrin. — Beim Kochen von II in Eg. *Verb.* $C_{16}H_{21}N_2Br_3$ (?), aus der die Base vom F. 73° u. mit H_2SO_4 Porphyrin zu gewinnen ist. — *Monobromhydrat* des freien *Methens* II, $C_{16}H_{22}N_2Br_2$ aus A., F. 215° , aus II in A. mit wenig $\frac{1}{10}$ -n. NaOH gekocht auf W.-Zusatz. Gibt Porphyrin höchstens in Spuren, mit Br II zurück, mit Br in der Hitze I. — *Freie Base* von II, $C_{16}H_{21}N_2Br$, aus dem Monobromhydrat mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH, aus A.-W. goldgelbe Nadeln, F. 103° . — *Pikrat*, $C_{22}H_{24}O_7N_2Br$, Nadeln, F. 188° (Zers.). Porphyrin wird nur mit Cu-Pulver bei 160° deutlich erhalten. Mit HBr Monobromhydrat vom F. 215° . — *Chlorhydrat*, $C_{16}H_{22}N_2BrCl$, F. 212° . — *Jodhydrat*, $C_{16}H_{22}N_2BrJ$, F. 213° . — *Anilid* der freien Base als HBr-Salz, F. 240° aus Chlf.-PAc.; mit NaOH in A. *freies Anilid*, $C_{22}H_{27}N_3$, F. 116° aus A.-W., mit Ameisensäure grüner Farbstoff, gibt kein Porphyrin. — *Cu-Salz*, $C_{44}H_{52}N_6Cu$ mittels ammoniakal. Cu-Salzlsg., in Chlf. Absorpt.-Streifen bei $521,1 \mu\mu$, in Eg. bei $529,0 \mu\mu$ u. schwach bei $492,8$. — Spaltungsverss. des Anilids mißlingen. — *Chlorhydrat* des *Anilids*, $C_{22}H_{28}N_3Cl$, F. 234° , *Pikrat*, $C_{28}H_{30}O_7N_6$, F. 209° . — Die freie Base von II gibt mit Zn-Staub das *Zn-Salz* ($C_{16}H_{20}N_2Br$) $_2$ Zn, F. 180° aus A.-W. u. mit Br_2 in der Kälte das Monobromhydrat vom F. 215° , mit mehr Br II. Bei Bromierung in sd. Eg. entsteht mit 1 Mol. Br *Verb.* $C_{16}H_{21}N_2Br_3$, woraus die Base F. 103° zurückzuerhalten war, mit 2 u. 3 Mol. Br *Methen* I.

Chlorhydrat des *Monochlor-Kryptopyrrolmethens* $C_{16}H_{22}N_2Cl_2$ (Formel entsprechend II), F. 203° , ab 170° Zers., in geringer Ausbeute aus Kryptopyrrol mit Sulfurychlorid in Ä., aus Chlf.-PAc. umgefällt. In der Bernsteinsäureschmelze etwas Porphyrin, mit Br_2 in Eg. *Perbromid*, $C_{16}H_{22}N_2Cl_2Br_2$, viereckige Tafeln aus Eg., F. 156° , gibt in der Bernsteinsäureschmelze Porphyrin. Mit $3 Br_2$ in der Hitze in Nadeln kryst. Körper, der in der Bernsteinsäureschmelze Ätioporphyrin liefert. — *Jodhydrat* des *Chlormethens*, $C_{16}H_{22}N_2ClBr$, F. 179° (Zers.). — *Freie Base* $C_{16}H_{21}N_2Cl$, F. 106° aus A., aus dem Chlorhydrat mit Pyridin-W. Nur mit Bernsteinsäure etwas Porphyrin. *Pikrat*, $C_{22}H_{24}O_6N_5Cl$, F. 183° (Zers.). — *Anilid*, F. 116° ident. mit Anilid von II. — Mit Chlor wird aus Kryptopyrrol unter Eiskühlung das Chlorhydrat des Kryptopyrrols erhalten. — I gibt mit KJ in Eg. das *Jodhydrat*, $C_{16}H_{22}N_2BrJ$, F. 210° (Zers.), woraus mit NaOH die freie Base von II, F. 103° , erhalten wird, Anilid F. 116° . — Das gleiche Jodhydrat, F. 208° (Zers.) wird aus II mit KJ gebildet. — *Methenbromhydrat* V. $C_{17}H_{23}O_2N_2Br$ (Friedrich) aus III mit IV in Eg. mit HBr, aus Chlf.-PAc., F. 139° (Zers.); gibt mit $3 Br_2$ (muß im Original S. 234 0,6 g Br statt 0,06 heißen) II. — *3-Methyl-4-äthyl-2,5-pyrroldialdehyd*, $C_9H_{11}O_2N$ (XIII), aus Kryptopyrrol mit $\frac{2}{2}$ Mol. Sulfurychlorid in abs. Ä., mit W. gewaschen, abgedampft, unter Zusatz von A. mit W. mehrere Tage ausgekocht, ausgeäthert, aus W. Spieße F. 84° , in schlechter Ausbeute. — (*3-Äthyl-4-methyl-5-carbäthoxy*)-(3',5'-dimethyl-4'-äthyl)-2,2'-dipyrrylmethan, $C_{19}H_{28}O_2N_2$ (IX); aus VIII, das aus der GRIGNARDSchen Verb. von 1,15 g Äthylbromid mit 0,25 g Mg mit 1,2 g Kryptopyrrol erhalten wird u. VII in Ä. aufgeschlämmt, 3 Stdn. Kochen, rote Lsg. mit konz. Ammoniumchloridsg. zers., 1,8 g aus A., F. 142° , l. in A., Eg., Chlf., wl. in Ä., swl. in PAc. Aus dem Methan IX durch reduktive Aufspaltung mit Eg.-HJ *Phyllopyrrol* F. 67° (*Pikrat* F. 101°). Durch Kochen mit NaOH in A. die freie Methan-carbonsäure $C_{17}H_{21}O_2N_2$, feine Nadeln aus Ä.-PAc., F. 145° (Zers.), l. in Ä., Chlf., swl. in PAc., unl. in W. Mit $3 Br_2$ daraus II. — (*4-Methyl-3-äthyl-5-carbäthoxy*)-(3',5'-dimethyl)-2,2'-dipyrrylmethan, $C_{17}H_{21}O_2N_2$ (XII), wird ganz analog IX erhalten, wobei statt Kryptopyrrol 1 g 2,4-Dimethylpyrrol Verwendung findet. Aus A., F. 129° . — (*3-Methylmalonester-4-methyl-5-carbäthoxy*)-(3',5'-dimethyl-4'-äthyl)-2,2'-dipyrrylmethan, $H_3C_{25}O_6N_2$ (X) (im Original N_1) analog aus der Brommagnesiumverb. von Krypto-

pyrrol mit 2 g 2-Brommethyl-3-methylmalonester-4-methyl-5-carbäthoxy-pyrrol, Prismen aus A., F. 139°. — (3-Methylmalonester-4-methyl-5-carbäthoxy)-(3',5'-dimethyl)-2,2'-dipyrrolylmethan, $C_{25}H_{32}O_6N_2$ (XI), ebenso wie X aus 2,4-Dimethylpyrrol. Aus A. Prismen, F. 105°. — Darstellung von Kryptopyrrol (2,4-Dimethyl-3-äthylpyrrol) (IV) (vgl. C. 1923. III. 52.) Zu 670 g Acetessigester in 1400 cem Eg. unter Eiskühlung u. Turbinieren 410 g $NaNO_2$ in konz. wss. Lsg., so daß Temp. nicht über 12°, dazu nach 10 Min. 580 g Acetylaceton auf einmal. In Kolben mit Thermometer wird Rührer durch WALTHER-Kühler betrieben u. unter Kühlung mit W. 750 g Zn-Staub eingetragen, so daß Temp. nicht über 70° steigt. Dann auf Sandbad bis zum Lösen oder Zusammenballen des Zn-Staubs gekocht, das 2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-carbäthoxy-pyrrol durch Eingießen in 50 l W. unter Rühren ausgefällt, Zn-Staub enthaltendes Material muß aus A. umkrystallisiert werden, Ausbeute 55%. — Zur Lösung von 30 g Na in 430 cem absol. A., die sich im Autoklaveneinsatz befindet, rührt man 72 g des Acetylpyrrols, unter Zusatz von 36 cem käuflichem Hydrazinhydrat wird 12 Stdn. bei genau 170—175° Innentemp. erhitzt. A. abdest., dest. mit W.-Dampf, ausäthern, nach Trocknen mit Natriumsulfat Ä. abdest. Vakuumdest. Ausbeute 28—30 g, Kp.₁₆ 96°, F. 0°. — Hämopyrrolmethen (XIV) (Schormüller). — Opsopyrrolaldehyd, aus 1 g Opsopyrrol u. 1 cem HCN in 9 cem Ä. u. 1 cem Chlf. Das über Nacht ausgeschiedene Iminchlorhydrat wird durch Lösen in W. + NaOH bis zur alkal. Rk. u. Abdampfen am W.-Bad, bis NH_3 auftritt, in den Aldehyd, sandiges Pulver, das sich nicht umkrystallisieren läßt, übergeführt. Konst. folgt aus der Red. zu Hämopyrrol (Pikrat, F. 122°) mit Hydrazinhydrat-Alkoholat. — XIV aus Opsopyrrolaldehyd u. Hämopyrrol mit HBr in A. Bromhydrat, $C_{16}H_{23}N_2Br$, F. 188° aus Eg., daraus die Base XIV mit NH_3 in A., gelbe Nadeln, F. 83°. — Brommethen XV aus dem Bromhydrat von XIV mit Br in Eg. bei 40° als Bromhydrat, aus Eg. F. über 220°. Base XV, daraus mit NH_3 in A. $C_{15}H_{21}N_2Br$, aus A., F. 126°. (LIEBIGS Ann. 475. 205—41. 23/10.) TREIBS.

Hans Fischer, Hans Konrad Weichmann und Karl Zeile, *Synthesen der Porphinmonopropionsäuren VI, III und I, sowie Überführung von Pyrroporphyrin in Porphinmonopropionsäure III*. XXV. Mitt. über Porphyrinsynthesen. Zugleich VIII. Mitt. zur Kenntnis der Chlorophylle. (XXIV. vgl. C. 1929. II. 3133; VII. vgl. C. 1929. II. 3137.) Theoret. lassen sich 8 stellungsisomere Tetramethyltriäthylporphinmonopropionsäuren ableiten. Die Vereinigung der beiden Methene IX u. X ergibt Monopropionsäure VI. Die schemat. Formeln lassen erkennen, daß die Darst.-Methode, Vereinigung zweifach kerngebromter Methene mit Methenen, die in α,α' -Stellung zwei Methyl- bzw. Brommethylgruppen tragen, nur dann zu einheitlichen Porphyrinen führen kann, wenn das bas. Methen symm. gebaut ist. Derartige Methen-kombinationen lassen sich für die Monopropionsäuren H, IV, V, VI, VII u. VIII finden, nicht für I u. III. Die Synthese von VI machte demnach keine Schwierigkeiten (mit Helberger). I u. III mußten nach der Methode von H. FISCHER u. SCHORMÜLLER (vgl. XXIV. Mitt., l. c.) zugänglich sein. Kombination von XI (mit Berg), das aus Opsopyrrolcarbonsäurealdehyd mit Kryptopyrrolcarbonsäure entsteht, mit XII liefert I. Da aus XII allein Ätioporphyrin entsteht, mußte dieses als Nebenprod. auftreten, doch gelingt die Trennung glatt. Die Ausbeute in der Bernsteinschmelze betrug 3%, Reinigung über swl. Na-Salz, Methylester F. 247°. — Entsprechend wird III durch Kombination von XII mit XIII erhalten. Letzteres war bereits aus Kryptopyrrolaldehyd mit Opsopyrrolcarbonsäure erhalten worden. Nach 20-maligem Umkrystallisieren konnte der Methylester rein erhalten werden, F. 271° (korr.). — Eine zweite Synthese von III verwendet XIV, das mit XII isomer ist u. aus Hämopyrrol erhalten wird, als zweite Komponente XV. — Alle theoret. möglichen Monopropionsäuren sind synthetisiert. Pyrroporphyrin, das beim Chlorophyllabbau erhalten wird, ist eine Tetramethyldiäthylporphinmonopropionsäure, die sich von den beschriebenen 8 isomeren Propionsäuren durch Fehlen einer Äthylgruppe unterscheidet. In Übertragung der bei der Häminsynthese aufgefundenen Methode der Einführung von Acetylresten in Deuteroporphyrin auf Pyrohämmin wird mit Acetylchlorid u. Zinntetrachlorid Acetylpyrohämmin erhalten. Enteisenung mit HBr-Eg. führt zum Acetylpyrroporphyrin, wobei 2 weitere Porphyrine als Nebenprod. isoliert werden, alkoh. Kali zum Carbinol, wobei ein weiteres Porphyrin als Nebenprod. entsteht, das noch nicht rein vorliegt. Die Red. mit Eg.-HJ ergibt III, in allen Stücken, insbesondere Ester-F. u. Misch-F. 271°, mit dem synthet. Material ident., auch die Cu- u. Fe-Komplexsalze der Ester stimmen überein. Pyrroporphyrin leitet sich also von Ätioporphyrin III ab, das dem Hämmin zugrunde liegt. Es bestehen noch drei Möglichkeiten der end-

gültigen Formulierung, Vff. geben auf Grund der Arbeit mit SCHORMÜLLER (l. c.) dem Pyrroporphyrin die wahrscheinliche Nummer XV (vgl. LIEBIGS Ann. 473. [1929]. 213). — Blutfarbstoff u. Chlorophyll haben prinzipiell die gleiche Anordnung der Seitenketten, in der Konst. bestehen jedoch immer noch beträchtliche Unterschiede. Als Arbeitshypothese kommt Formelskizze XVI in Betracht, um bisherige Ergebnisse der Chlorophyllchemie zu erklären. Vff. halten eine biogenet. Entw. von Chlorophyll aus Hämin für diskutabel, während die herrschende Anschauung den umgekehrten Vorgang annahm.



II, IV, V, VII, VIII vgl. FISCHER, GROSZELFINGER u. STANGLER C. 1928. II. 246; die Ableitung der Porphyrin-isomeren und Schematis vgl. C. 1928. I. 1048.

Versuche. 1,3,5,8-Tetramethyl-2,4,6-triäthylporphin-7-propionsäuremethylester (III); 0,25 g (3,5-Dimethyl-4-äthylpyrrol)-(3'-methyl-4'-propionsäurepyrrolenyl)-methenbromhydrat (XIII) u. 0,35 g (3-Äthyl-4-methyl-5-brompyrrol)-(3'-methyl-4'-äthyl-5'-brommethylpyrrolenyl)-methenbromhydrat (XII) mit 1,5 g Bernsteinsäure bei 210° $\frac{1}{4}$ Stde. verschmolzen. Nach Behandeln mit NaOH mehrmals Lösen in 10 $\frac{1}{10}$ ig. HCl u. Ausfällen mit NH $_3$ u. Na-Acetat, Hin- u. Herreiben zwischen Ä. u. 5 $\frac{1}{10}$ ig. HCl, durch Ausflocken mit NaOH wird III von Ätioporphyrin abgetrennt. Mit Methylalkohol-HCl verestert, Methylester von III, C $_{34}$ H $_{40}$ O $_2$ N $_4$, F. 271°, nach häufigem Umkrystallisieren aus Chlf.-Methylalkohol, 4 $\frac{1}{10}$ der Theorie. Durch Verseifen des Esters mit Pyridin u. KOH III, C $_{35}$ H $_{38}$ O $_2$ N $_4$, aus Pyridin-Ä. rote Nadeln, ll. in Chlf., Eg., Pyridin, sl. in Methylalkohol, Ä., Salzsäurezahl 1,5. — Methylesterhämin von III, C $_{34}$ H $_{38}$ O $_2$ N $_4$ FeCl, Prismen, F. 265°. — Methylester-Cu-Salz von III, C $_{34}$ H $_{38}$ O $_2$ N $_4$ Cu, rote Nadeln, F. 223°. — Phyllin von III spektroskop. mit den Isomeren ident. — (3,5-Dimethyl-4-propionsäurepyrrol)-(3'-methyl-4'-äthylpyrrolenyl)-methenbromhydrat (XV), aus 1,8 g Kryptopyrrolcarbonsäurealdehyd u. 1 g Opsopyrrol mit Methylalkohol-HBr, goldgelbe Nadeln, Zers. bei 235–240°. — 0,2 g XV mit 0,35 g XIV u. 2,5 g Bernsteinsäure 1 Min. bei 300° verschmolzen, III wie oben als Ester, F. 271° isoliert, 5 $\frac{1}{10}$ d. Th. — 1,3,5,7-Tetra-

methyl-1,6,8-triäthylporphin-2-propionsäuremethylester, $C_{34}H_{40}O_2N_4$ (I); 0,3 g (3-Äthyl-4-methyl-5-carbonsäurepyrryl)-(3',5'-dimethyl-4'-propionsäurepyrrolenyl)-methenbromhydrat (XI) mit 0,35 g XII (vgl. vorst. Ref.) u. 1,5 g Bernsteinsäure verschmolzen. Aufarbeitung wie oben. *Methylester*, F. 237° (korr.), 3/0 d. Th. — *Methylester-Cu-Salz* von I, $C_{34}H_{38}O_2N_4Cu$, F. 226°. — *Esterhämin*, $C_{34}H_{38}O_2N_4FeCl$, F. über 270°. — *Porphinmonocarbonsäure* VI, $C_{33}H_{38}O_2N_4$ (Helberger); 1,3 g (3-Äthyl-4-methyl-5-brompyrryl)-(3'-äthyl-4'-methyl-5'-brompyrrolenyl)-methenbromhydrat (IX) mit 1,3 g (3-Methyl-4-äthyl-5-brommethylpyrryl)-(3'-propionsäure-4'-methyl-5'-brommethylpyrrolenyl)-methenbromhydrat (X) (vgl. C. 1928. II. 246) in 5 cem 48%ig. HBr $\frac{1}{4}$ Stde. gekocht, übliche Isolierung über Ä.-HCl, 0,28 g VI aus Ä. Salzsäurezahl 1,5—1,75. — *Methylester* von VI, $C_{34}H_{40}O_2N_4$, Nadeln aus Chlf.-Methylalkohol, F. 246° (korr.). — *Cu-Salz* von VI, $C_{33}H_{36}O_2N_4Cu$; *Hämin*, $C_{33}H_{36}O_2N_4FeCl$ (Original fälschlich H_{38}). — Die spektroskop. Befunde der 3 Porphyrine u. aller Derivv. stimmten mit den (C. 1928. II. 246) veröffentlichten überein. — *Acetylpyrroporphyrin*, $C_{33}H_{36}O_3N_4$; 1 g Pyrrohämin in 300 g Essigsäureanhydrid bei 20—25°, mit SnCl₄ versetzt, dann unter Eiskühlung während 2 Stdn., im ganzen 12 g SnCl₄ in 4 Portionen dazu. Auf Eis gegossen. Hämochromogenstreifen des Acetylierungsprod. 570 m μ , daneben noch Pyrrohämochromogen 546 m μ . Enteisungung mit H₂SO₄, Porphyrine in Ä. getrieben, mit 3/0ig. HCl Pyrroporphyrin entfernt, Acetylpyrroporphyrin mit 7/0ig. HCl extrahiert. Zwei weitere Porphyrine bleiben im Ä., Einzelheiten, sowie spektroskop. Beschreibung des Acetylpyrroporphyrins vgl. Original. *Acetylpyrroporphyrin-Cu-salz*, $C_{33}H_{34}O_3N_4Cu$, rautenförmige Blättchen aus Eg.; *Hämin*, $C_{33}H_{34}O_3N_4FeCl$, Stäbchen aus Eg. — *Methylester*, $C_{33}H_{36}O_3N_4$, abgeschrägte Prismen, F. 278° (korr.), aus Pyridin-Aceton. *Ester-Cu-salz*, $C_{33}H_{36}O_3N_4Cu$, Prismen aus Eg., F. 245° (korr.); *Esterhämin*, $C_{33}H_{36}O_3N_4FeCl$, Prismen, F. 265° (korr.). — Alle Derivv. sind spektroskop. beschrieben. — Red. des Acetylpyrroporphyrins mit KOH in konz. Lsg. von Methylalkohol führt zu einem komplizierten Porphyringemisch. Mit 1/0ig. HCl lassen sich zwei Porphyrine abtrennen, deren Fraktionierung mit 0,3/0ig. HCl gelingt. Beide sind kristallisiert erhalten, die Analyse des einen ergab die Formel $C_{33}H_{38}O_3N_4$. Im Ä. verbleiben zwei weitere Porphyrine, alle 4 Porphyrine werden spektroskop. charakterisiert. — Zur Red. mit HJ-Eg. dient das mit 1/0ig. HCl abgetrennte Gemisch. 10 mg davon werden mit 1 cem einer Mischung von 1 cem HJ, D. 1,96, u. 7,5 cem Eg., die mit Phosphoniumjodid entfärbt ist, 60 Sek. gekocht. Durch Ä.-HCl-Fraktionierung wird ein Porphyrin erhalten, das sich mit synthet. *Porphinmonopropionsäure* (III) als ident. erwies. *Methylester*, $C_{33}H_{40}O_2N_4$, lange Prismen, F. 271°. mit synthet. Material keine F.-Depression. *Methylester-Cu-salz*, $C_{34}H_{38}O_2N_4Cu$, Nadelchen, F. 222°; *Esterhämin*, $C_{34}H_{38}O_2N_4FeCl$, derbe Prismen, F. 265°. (LIEBIGS Ann. 475. 241—66. 23/10.) TREIBS.

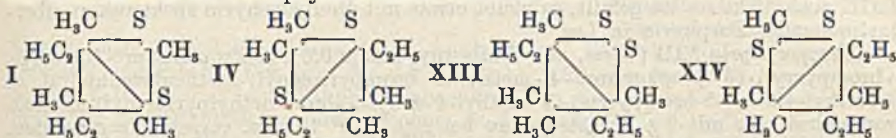
Hans Fischer und Albert Kirmann, *Synthesen von Mesoporphyrin I, IV, XIII und XIV*. XXVI. Mitt. über *Porphyrin-Synthesen*. (XXV. vgl. vorst. Ref.) Von 15 theoret. möglichen Mesoporphyrinen (vgl. C. 1928. I. 528) sind bisher 5 synthetisiert, die spektroskop. ident. sind, sich aber durch Löslichkeitsverhältnisse u. Ester-F. unterscheiden. Synthet. dargestellt sind Mesoporphyrin II, III, V, IX u. XH; IX ist mit dem „natürlichen Mesoporphyrin“ ident. u. leitet sich von Ätioporphyrin III ab. Die Synthese der weiteren *Mesoporphyrine*, bisher IV, XIV, I u. XIII (letzteres mit Weilguny) ist durchgeführt worden, um alle Isomeren kennen zu lernen, u. da Hoffnung besteht, in der Natur isomere Hämine aufzufinden, die durch Überführung in Mesoporphyrin identifiziert werden könnten.

IV wird durch Kombination zweier vollkommen symm. gebauter Methene, dem aus Opsoppyrrolcarbonsäure hergestellten (3-Methyl-4-propionsäurepyrryl)-(3'-methyl-4'-propionsäurepyrrolenyl)-methen u. (5-Brommethyl-3-methyl-4-äthyl)-(5'-brommethyl-3'-methyl-4'-äthylpyrrolenyl)-methen in einer Ausbeute von 15% leicht erhalten u. durch Derivv. charakterisiert. Ähnlich wird XIII aus zwei symm. Methenen, (3-Propionsäure-4-methyl-5-brompyrryl)-(3'-propionsäure-4'-methyl-5'-brompyrrolenyl)-methen u. (3-Methyl-4-äthyl-5-brommethylpyrryl)-(3'-methyl-4'-äthyl-5'-brommethylpyrrolenyl)-methen in guter Ausbeute gewonnen. XIV u. I sind dagegen vollkommen unsymm. gebaut, weshalb auch hier das mit SCHORMÜLLER (vgl. LIEBIGS Ann. 473. 219) ausgearbeitete Verf. (vgl. auch vorst. Ref.) anzuwenden war. Durch Verwendung der lange bekannten gebromten Methene aus Kryptopyrrol u. aus Kryptopyrrolcarbonsäure, die zur Synthese von Ätioporphyrin I u. Koproporphyrin I gedient hatten, mußte Mesoporphyrin I erhalten werden, wobei als weitere Komplikation außer Ätioporphyrin I auch Koproporphyrin I als Nebenprod. entstehen mußte. Die Trennung vom bas.

Ätioporphyrin mußte leicht gelingen, aber auch Koproporphyrin ließ sich abscheiden, da es ein leicht lösliches Na-Salz besitzt, während alle bisher bekannten Mesoporphyrine schwer lösliche Na-Salze aufweisen. Auf die angegebene Weise konnte Mesoporphyrin I in einer Ausbeute von 10% erhalten werden, es besitzt gut kristallisierte K- u. Na-Salze u. ein kristallisiertes Chlorhydrat. Der Dimethylester besitzt infolge von Dimorphie 2 FF., bei 167° u. bei 188°, Cu- u. Fe-Salz, sowie der Äthylester weisen keine doppelten FF. auf. Mesoporphyrin I wurde auf einem zweiten Weg völlig übereinstimmend erhalten, aus dem gebromten Methen des Hämopyrrols u. dem durch Vereinigung von Hämopyrrolcarbonsäurealdehyd mit Opsopyrrolcarbonsäure gebildeten Methen (vgl. C. 1929. I. 85).

Beim Mesoporphyrin XIV mußten dieselben Komplikationen auftreten. Es entsteht aus (3-Propionsäure-4-methyl-5-brompyrrol)-(3',5'-dimethyl-4'-propionsäurepyrrolenyl)-methenbromhydrat mit dem methylbromierten Methen aus Hämopyrrol. Trennung wie oben. Das Na-Salz kristallisiert in Nadeln. Methylester F. 205°, Ausbeute 8%.

Die Trennung von Mesoporphyrin I u. IX gelang mittels der Na-Salze. Vers., aus Rinderblut, Haifisch-, Blaufisch- u. Kabeljaublut isomere Mesoporphyrine zu gewinnen, schlugen bisher fehl, es wurde stets nur Mesoporphyrin IX isoliert, das auch aus dem Häm eines Porphyrinranken erhalten wurde.



Versuche. *Mesoporphyrin IV*, $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{O}_4\text{N}_4$, 0,2 g Gemisch von (3-Methyl-4-äthyl-5-brommethylpyrrol)-(3'-methyl-4'-äthyl-5'-brommethylpyrrolenyl)-methenbromhydrat u. Opsopyrrolcarbonsäuremethen wird 15 Min. bei 200°, dann bei 220° mit 2 g Bernsteinsäure verschmolzen. Bei der üblichen Aufarbeitung wird das Porphyrin, Salzsäurezahl 0,55, rein erhalten. Krystalle aus Eg., aus Ä. Nadelknäuel. Aus 3%ig. NaOH kristallisiert das Na-Salz in langen feinen Nadeln, fällt mit 4%ig. NaOH sofort quantitativ, während 2%ig. NaOH nicht färend wirkt. Spektrum. — *Cu-Salz*, $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{N}_4\text{Cu}$, aus Pyridin-Eg., *Häm*, $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{N}_4\text{FeCl}$. — *Dimethylester*, $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{O}_4\text{N}_4$, F. 238° (korr.). *Dimethylester-Cu-salz*, $\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{N}_4\text{Cu}$, aus Chlf.-Ä., F. 267° (korr.). *Dimethylesterhäm*, $\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{N}_4\text{FeCl}$, schwarze Stäbchen, sintert ab 269°, F. 291° (korr.). *Pyridin*, Darst. mit Magnesiumalkoholat.

Mesoporphyrin I, $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{O}_4\text{N}_4$. Ebenso wie oben aus dem Methengemisch (3-Propionsäure-4-methyl-5-brompyrrol)-(3',5'-dimethyl-4'-propionsäurepyrrolenyl)-methen u. (3-Äthyl-4-methyl-5-brompyrrol)-(3',5'-dimethyl-4'-äthylpyrrolenyl)-methenbromhydrat. Letzteres (vgl. Methen II) des vorvorst. Ref.) wird ausschließlich erhalten durch vorsichtiges Eingießen einer Lsg. von 10 ccm Br in 50 ccm Eg. in die gekühlte Lsg. von 10 g Kryptopyrrol in 70 ccm Eg., so daß die Temp. 30° nicht übersteigt, Ausbeute 10 g. Die Abtrennung des Mesoporphyrin I vom mitentstandenen Ätioporphyrin u. Koproporphyrin geschieht durch Ausziehen der äth. Lsg. mit 5%ig. NaOH, Ätioporphyrin bleibt im Ä. gel., Mesoporphyrin I fällt aus, während das Koproporphyrin sich in der NaOH gel. findet. Ausbeute an Ester 10%, bei Verwendung von Methen I (vgl. vorvorst. Ref.) dagegen 13%. — Das *freie Mesoporphyrin I* wird über dem Ester erhalten, aus pyridinhaltigem Ä. in Nadeln, die eine labile Form darstellen, aus Ä., der etwas Eg. enthält, in Wetzsteinen. 4%ig. NaOH flockt vollkommen aus, 2%ig. nur teilweise, in Wetzsteinen kristallisierend. — *K-Salz* aus methylalkoh. KOH, in der es wl. ist, in roten Nadeln, die in reinem Methylalkohol sl. sind. — *Cu-Komplexsalz*, Nadeln. — *Methylester von Mesoporphyrin I*, $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{O}_4\text{N}_4$, nach zwei Methoden, mit Methylalkohol-HCl, sowie nach WILLSTÄTER aus dem K-Salz mit Dimethylsulfat. Besitzt Dimorphismus, ähnlich Koproporphyrin-III-methylester, je nach Präparat u. Art des Erhitzens, F. 170° (korr.), oder 191° (korr.). — *Methylester-Cu-salz*, $\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{N}_4\text{Cu}$, feine Nadeln, F. 217° (korr.). — *Methylesterhäm*, $\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{N}_4\text{FeCl}$, aus Chlf.-Eg., F. 261—266° (korr.), unscharf. — *Mesoporphyrin-I-äthylester*, F. 167° (korr.).

Mesoporphyrin I wurde nach einer zweiten Synthese dargestellt, ausgehend von (3-Propionsäure-4,5-dimethylpyrrol)-(3'-methyl-4'-propionsäurepyrrolenyl)-methen (aus Hämopyrrolcarbonsäurealdehyd u. Opsopyrrolcarbonsäure) u. (4,5-Dimethyl-3-äthyl-

pyrryl)-(3'-methyl-4'-äthyl-5'-brompyrrolyl)-methen (durch Bromierung von Hämopyrrol).

Mesoporphyrin XIV. Wird dargestellt aus (3-Propionsäure-4-methyl-5-brompyrryl)-(3',5'-dimethyl-4'-propionsäurepyrrolyl)-methen u. (3-Äthyl-4,5-dimethylpyrryl)-(3'-methyl-4'-äthyl-5'-brompyrrolyl)-methen. Isolierung wie bei Mesoporphyrin I, Verh. gegen NaOH wie dieses, das Na-Salz ist jedoch zum Unterschied von dem des Mesoporphyrins I in Nadeln krystallisiert. — *Dimethylester von Mesoporphyrin XIV*, $C_{36}H_{42}O_4N_4$, F. 209° (korr.), aus Chlf.-Methylalkohol Nadeln, zum Teil wetzsteinförmig verbreitert, Ausbeute 8%. — *Ester-Cu-salz*, $C_{30}H_{40}O_4N_4Cu$, aus Chlf.-Eg. Nadeln, F. 215° (korr.). — *Häminester*, $C_{36}H_{40}O_4N_4FeCl$, aus Chlf.-Eg. lange, braune Nadeln, F. 261° (korr.).

Das bei der Synthese von Mesoporphyrin I entstehende Koproporphyrin wird mit Koproporphyrin I identifiziert. — Aus einem Gemisch von *Mesoporphyrin I* u. IX konnte letzteres mit 0,8%/ig. NaOH rein ausgefällt werden, während das wieder isolierte I noch nicht ganz einheitlich war. — Aus dem Häm in aus Rinderblut wird *Mesoporphyrin IX* als Ester gewonnen, auch das in der Mutterlauge bei der Darst. verbliebene Häm in ergab Mesoporphyrin IX. — *Häm in* aus Haifischblut hat die n. Zus. $C_{34}H_{32}O_4N_4$. FeCl u. ergibt bei der Red. Mesoporphyrin IX. — Aus 15 mg Häm in eines Porphyrin-kranken wird *Mesoporphyrin IX* erhalten, die Mutterlauge wird jedoch durch 5%/ig. NaOH noch nicht restlos gefällt, es bleibt etwas mit Mesoporphyrin spektroskop. übereinstimmendes Porphyrin in Lsg.

Mesoporphyrin XIII (Vers. mit **Weilguny**) aus je 0,5 g (3-Propionsäure-4-methyl-5-brompyrryl)-(3'-propionsäure-4'-methyl-5'-brompyrrolyl)-methenbromhydrat u. (3-Methyl-4-äthyl-5-brompyrryl)-(3'-methyl-4'-äthyl-5'-brommethylpyrrolyl)-methenbromhydrat, die mit 2 g Bernsteinsäure bei 200—210° 10 Min. verschmolzen werden. Isoliert, über das in langen Nadeln krystallisierende *Chlorhydrat*, als *Ester* $C_{36}H_{42}O_4N_4$, krystallisiert in Nadeln oder Tafeln, F. 217°, Ausbeute 0,22 g. — *Häm in des Esters*, $C_{36}H_{40}O_4N_4FeCl$, aus Chlf.-Ä. dunkle quadrat. oder rhomb. Tafeln, F. 257°. — *Ester-Cu-salz*, $C_{38}H_{40}O_4N_4Cu$, rote Nadeln aus Pyridin-Eg., F. 238°.

Mesoporphyrin XIV, $C_{34}H_{38}O_4N_4$, durch Verseifung des Esters, aus Pyridin-Eg.-W. in feinen Nadeln, Salzsäurezahl 0,5—0,6. Spektroskop. ident. mit „natürlichem Mesoporphyrin“. — *Freies Mesohäm in XIV*, $C_{34}H_{38}O_4N_4FeCl$, aus Pyridin-Eg.-HCl in Prismen. — *Cu-Salz des Mesoporphyrins XIV*, $C_{34}H_{38}O_4N_4Cu$, rote Nadeln. — *Mesoporphyrin XIV* wird durch Na-Methylat bei 200° nicht verändert. — Alle Porphyrine u. ihre Derivv. sind spektroskop. charakterisiert, Zahlen vgl. Original. (LIEBIG'S Ann. 475. 266—87. 23/10.)

TREIBS.

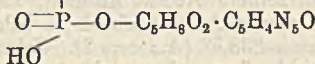
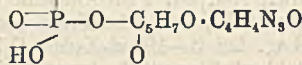
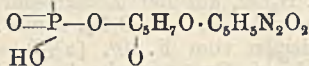
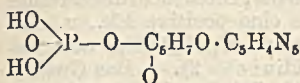
Hans Fischer und Albert Kirmann, *Synthese einiger Mesoporphyrine*. (Vgl. C. 1929. I. 85.) Inhaltlich vollständig in vorst. Ref. enthalten. (Compt. rend. Acad. Sciences 189. 467—69. 23/9.)

TREIBS.

E. Gorter und F. Grendel, *Die Proteinausbreitung*. (Vgl. C. 1929. I. 681.) Vf. untersucht verschiedene Proteine im LANGMUIRSchen App. bei Verwendung von $\frac{1}{10}$ -n. HCl-Lsg. u. findet stets eine konstante „Ausbreitungszahl“. Die von 1 mg Substanz bedeckte Oberfläche beträgt 10^4 qcm, gleichgültig, ob es sich um Proteine vom Mol.-Gew. A (34 500) oder $6A$ handelt. Es scheint wahrscheinlich, daß in einer wss. Lsg. eines Proteins die Polargruppen der Moll. nach der äußeren Oberfläche orientiert sind, daß aber in saurer Lsg. diese Gruppen in die Oberfläche hineingezogen werden u. in einer Horizontalebene liegen. Wenn dies der Fall ist, so läßt sich der Radius eines Mol. leicht berechnen. Das Vol. ($\frac{4}{3}\pi r^3 n$) eines mg Protein beträgt nach SVEDBERG 0,75·10⁻³ ccm, die Oberfläche ($4\pi r^2 n$) eines mg Protein beträgt nach den oben geschilderten Messungen 10^4 qcm, daraus folgt $r = 22,5$ Å. SVEDBERG hat gezeigt, daß bei seinen Vers.-Bedingungen ein Proteinmol. der M. 34 500 kugelförmig ist mit dem Radius $r = 22$ Å. Diese nahe Übereinstimmung scheint darauf hinzuweisen, daß die kugelförmigen Moll. in flache Scheiben verwandelt werden, wobei die Polargruppen von der Kugeloberfläche in eine Horizontalebene gebracht werden. Casein, Hämoglobin u. Ovalbumin, die in sehr reinem Zustande untersucht werden können, zeigen die gleiche Umwandlung beim isoelektr. Punkt; die Erscheinung ist reversibel. Die „Ausbreitungszahl“ der Proteine vom Mol.-Gew. 208 000 ($6A$) ist die gleiche; das würde bedeuten, daß dieselben aus Gruppen von 6 kugelförmigen Einheiten bestehen u. daß beim Ausbreiten die Bindung zwischen diesen Einheiten gelockert wird. Die Veränderung der Form der Proteine gibt eine Erklärung für die auffallende Erscheinung, daß eine in wss. Pufferlsg. mehr oder weniger l. Substanz

unter wenig veränderten Bedingungen zur Ausbreitung gebracht werden kann. (Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proceedings 32. 770—71.) WRESCHNER.

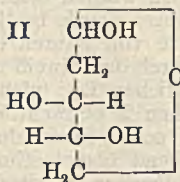
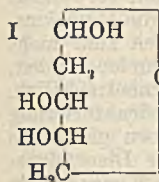
P. A. Levene und E. S. London, *Die Struktur der Thymusnucleinsäure*. (Vgl. C. 1929. I. 2538, sowie LEVENE u. MORI, vgl. nachst. Ref.) Nachdem erkannt worden war, daß der in der Thymusnucleinsäure enthaltene Zucker keine Hexose, sondern eine 2-Desoxy-pentose ist, muß ihr die Zus. $C_{30}H_{51}O_{25}N_{15}P_4$ u. die Konst. I zugeschrieben werden. Dem als Ba-Salz isolierten Diphosphorsäure-ester des Thyminnucleosids kommt mithin die Zus. $C_{10}H_{12}O_{11}N_2P_2$ zu. Es ist Vff. nunmehr gelungen, durch fermentative Spaltung der Thymusnucleinsäure mit Dünndarmsaft von Hunden sämtliche vier Nucleoside zu ge-



worden. Versuche. Die fermentative Spaltung der Thymusnucleinsäure wurde 4 bis

7 Tage unter Toluol im Thermostaten durchgeführt. Täglich wurde frischer Dünndarmsaft zugegeben. Der Umfang der Spaltung wechselte von Vers. zu Vers. Im besten Falle wurden aus 200 g Nucleinsäure 1,5 g Guaninnucleosid erhalten. Zur Trennung der Spaltstücke wurde die Lsg. in das doppelte Vol. 95% ig. A. gegossen u. das Filtrat auf 400 ccm eingengt. Die Purinnucleoside scheiden sich dabei gelatinös ab u. werden nach Erwärmen mit dem gleichen Vol. CH_3OH abgetrennt. Trennung des Guanin- u. Hypoxanthinnucleosids durch Lösen des gallertigen Nd. in h. W., Entfernung der PO_4^{---} -Ionen mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ u. Entfernung des Ba-Überschusses, wonach das Guaninnucleosid beim Abkühlen gallertig ausfällt, während das Hypoxanthinnucleosid in Lsg. bleibt. Reinigung mit bas. Pb-Acetat. Lange Nadeln (aus W.). $[\alpha]_D^{25} = -36,0^\circ$ ($1/1$ -n. NaOH; $c = 2$). — Hypoxanthinnucleosid, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_5$, über die Pb-Verb. gereinigt, aus W. lange Nadeln, die bei 202° zusammensintern ohne zu schm. $[\alpha]_D^{25} = -21,0^\circ$ (verd. NaOH; $c = 2$). Die Spaltung mit 0,01-n. HCl 10 Min. bei 100° lieferte Hypoxanthin. — Die Pyrimidinnucleoside wurden durch Einengen der Mutterlauge der Purinnucleosidfraktion u. Fällen mit 95% ig. A. gewonnen. Trennung über die Pb-Salze. Thyminnucleosid, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5$, aus dem in h. W. ll. Pb-Salz. Aus W. Platten vom F. 185° , $[\alpha]_D^{25} = +32,5^\circ$ ($1/1$ -n. NaOH; $c = 2$). Liefert bei der Hydrolyse mit 10% ig. H_2SO_4 4 Stdn. bei 100° Thymin u. Lävulinsäure, identifiziert als Semicarbazon. — Cytidinnucleosid, aus dem in h. W. unl. Pb-Salz. Isoliert als Pikrat, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_{11}$. Aus CH_3OH , dann aus W. Krystalle, die bei 190° zusammensintern, ohne zu schm. $[\alpha]_D^{25} = +40^\circ$ (W.; $c = 0,5$). (Journ. biol. Chemistry 83. 793—802. Sept. New York, Rockefeller Inst. for Med. Res.) OHLE.

P. A. Levene und T. Mori, *Ribodesose und Xylodesose und ihre Bedeutung für die Struktur der Thyminose*. Vff. ist es nunmehr gelungen, den in der Thymusnucleinsäure vorkommenden Zucker als eine 2-Desoxy-pentose zu identifizieren u. in kristalliner Form darzustellen. Von den vier



möglichen 2-Desoxy-pentosen sind die *l*-Ribodesose bzw. *l*-Arabodesose (I) u. *d*-Xylodesose bzw. *d*-Lyxodesose (II) bereits synthet. dargestellt worden (vgl. MEISENHEIMER u. JUNG, C. 1927. II. 1017, u. GEHRKE u. AICHNER, C. 1927. I. 2723). Die nach verbesserten Vorschriften bereiteten beiden Desosen erwiesen sich

nicht ident. mit der Thyminose. Sie könnte daher eine verzweigte C-Kette enthalten, jedoch wird diese Annahme durch den leichten Übergang in Lävulinsäure, den auch die beiden anderen 2-Desoxy-pentosen erleiden, sehr unwahrscheinlich gemacht. Vff. rechnen daher mit der Möglichkeit, daß bei der Darst. der Ribodesose eine partielle Racemisierung stattgefunden hat, wofür die geringe Drehung dieser Substanz zu sprechen scheint.

Versuche. Thyminose, aus Guaninnucleosid durch Aufkochen mit der

25-fachen Menge 0,01-n. wss. HCl, bis alles gel. ist, dann 10 Min. bei 100°, wobei Guaninhydrochlorid ausfällt, dann sofort mit Kältemischung gekühlt. Entfernung der HCl mit Ag_2SO_4 , Fällung des Ag-Überschusses mit H_2S , der H_2SO_4 mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Fällung von Verunreinigungen aus A. mit Ä. Aus dem Filtrat beim Eindampfen Sirup, der allmählich krystallisiert. Schm. bei 78° zu einer trüben Fl., die bei 150° klar wird. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -90,6^\circ \rightarrow -40,0^\circ$ (Pyridin; $c = 2$), $= -60,0 \rightarrow -50,0^\circ$ (W.; $c = 1$). Ist nach der Methode von WILLSTÄTTER u. SCHUDEL titrierbar, rötet fuchsin-schweflige Säure, gibt mit SCHIFFSchem u. KILIANISchem Reagens eine positive Rk., u. eine dunkelgrüne Fichtenspanrk. *Asymm. Benzylphenylhydrazon*, $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_2$, aus Isobutylalkohol Krystalle vom F. 128°, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -17,5^\circ$ (Pyridin; $c = 2$). — Das Guanin-nucleosid gibt bei 40-std. Erhitzen mit 10%ig. H_2SO_4 auf 130° *Lävulinsäure*, isoliert durch Extraktion mit Ä. u. abgeschieden als *Semicarbazon*, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_3$, vom F. 192°. — *d-Diacetylxylyl*, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_5$, aus Ä. mit Lg. Prismen vom F. 40°, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -314,7^\circ$ (Chlf.; $c = 3$). Gibt grüne Fichtenspanrk., red. sd. FEHLINGSche Lsg., gibt keine Rk. mit fuchsin-schweflicher Säure. Durchweg ll., mit Ausnahme von Lg. — Daraus durch Verseifung mit 10%ig. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg. bei 8–10° *d-Xylal*, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$, Kp._{1,2} 108 bis 112°. Wenn man von ganz reinem Acetat ausgeht, krystallisiert die mittlere Fraktion allmählich. Dann aus wenig A. mit absol. Ä. Prismen vom F. 49–50°, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -254,5^\circ$ (W.; $c = 2$), $= -238,5^\circ$ (A.; $c = 2$). Schmeckt süß, mit bitterem Nachgeschmack. Red. FEHLINGSche Lsg., aber nicht in Verd. 1:4. Rötet fuchsin-schweflige Säure u. gibt dunkelgrüne Fichtenspanrk. Ist gegen konz. Säuren sehr empfindlich, aber ziemlich beständig in alkal. Lsg. Ist ll. in W., A., Aceton, swl. in Ä., unl. in Bzl., PAc. — β -*d*-*2*-Xylo-deseose, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4$, aus vorst. Verb. mit 5% g. H_2SO_4 , 3,75–4,5 Stdn. bei 0°. Entfernung von Verunreinigungen durch Fällung derselben aus A. mit Ä. Beim Eindampfen des Filtrats Sirup, der allmählich krystallisiert. Dicke Platten (mit Isopropylalkohol gewaschen, nicht umkrystallisiert) vom F. 92 bis 96°, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -40,25^\circ \rightarrow +50,75^\circ$ (Pyridin, $c = 2$), $= -22,5^\circ \rightarrow -2,0^\circ$ (W.; $c = 1$). Red. FEHLINGSche Lsg., rötet fuchsin-schweflige Säure, gibt die Fichtenspanrk., aber nicht die Rkk. mit Orcin u. Anilinaacetat. Schmeckt schwach, aber angenehm süß. Ist l. in W., Pyridin, A., wl. in Isopropylalkohol, Aceton, unl. in Ä., Chlf., Bzl., CCl_4 . Ist nach der Methode von WILLSTÄTTER u. SCHUDEL titrierbar. — *Asymm. Benzylphenylhydrazon*, $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3$, aus Isopropylalkohol Prismen, aus 40%ig. A. Platten vom F. 116–118°, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +13,5^\circ$ (Pyridin; $c = 4$). Ist ll. in Pyridin, A., Aceton, wl. in k. Isopropylalkohol, Ä., unl. in W. — β -*1*-*2*-Ribodesose, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4$, F. 80,5–90°, $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +2,75^\circ \rightarrow +2,13^\circ$ (Pyridin; $c = 4$), $= +2,88^\circ \rightarrow +2,13^\circ$ (W.; $c = 4$). *Benzylphenylhydrazon*, $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_2$, aus Isopropylalkohol, F. 115 bis 117°, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = 37,8^\circ$ (Pyridin; $c = 3$). (Journ. biol. Chemistry 83. 803–16. Sept. New York, Rockefeller Inst. for Med. Res.)

OHLE.

Mona Spiegel-Adolf, Neue Beiträge zur Frage der Eiweißdenaturierung. II. Mitt. *Einfluß von Hitze und ultraviolettem Licht auf die Rotationsdispersion von Pseudoglobulinlösungen.* (I. vgl. C. 1929. I. 2786.) Vf. versucht, durch Messung der Rotationsdispersion von durch Hitze u. Bestrahlung denaturiertem Pseudoglobulin die Frage zu entscheiden, ob es sich bei der Denaturierung um chem. Änderungen und Änderungen im Dispersitätsgrad handelt. Die Proben wurden entweder ca. 15 Min. auf dem sd. Wasserbad erhitzt oder durch Bestrahlen mit dem Licht einer Quecksilberdampfampe denaturiert, in einigen Proben wurden beide Methoden verwendet. Die spezif. Drehung für verschiedene Wellenlängen wurde bestimmt u. die Rotationsdispersion $R = [\alpha]_{\text{F}} - [\alpha]_{\text{C}}$ berechnet. Zusätze von Säuren oder Basen zum nicht denaturierten Pseudoglobulin in Konz., die durch das Eiweiß noch gebunden werden, ändern R gegenüber dem Wert der ursprünglichen Lsg. nicht oder unbedeutlich. Größere Zusätze von Säuren oder Basen erhöhen R beträchtlich, Hitzedenaturierung bei Ggw. geringer Menge Säure oder Alkali sowie Bestrahlung ergeben gleichfalls eine Erhöhung, die in beiden Fällen weitgehend übereinstimmt. Der Dispersionsquotient $[\alpha]_{\text{F}}/[\alpha]_{\text{C}}$ bleibt bei Säure- oder Alkalizusatz in verschiedenen Konz. sowie Hitzedenaturierung konstant etwa 1,88–2. Bestrahlung erhöht ihn auf 2,2–2,9. Gleichzeitig durch Erhitzen u. Bestrahlen denaturierte Proben ergeben Werte zwischen den genannten. Der Wert 1,88–2 entspricht dem einer normalen, gesätt., opt. akt. Substanz. Das Ergebnis scheint mit der Annahme vereinbar, daß die Hitzedenaturierung auf einer Dehydratation, vielleicht unter Ringschlußbdg., beruht. Der Wert der Quotienten für bestrahltes Pseudoglobulin kommt dem von Ketonen mit 2,69–2,8 nahe. Das deutet auf eine chem. Änderung hin, vielleicht eine Desamidierung der

Aminosäuren unter Ketonbildung. Werden die reziproken Werte für $[\alpha]$ gegen die Quadrate der Wellenlängen in $m\mu$ aufgetragen, so ergeben sich angenähert gerade Linien. Der Schnittpunkt der Kurven mit der Abszisse ergibt die charakterist. Wellenlänge λ_0 . λ_0 bleibt ungeändert bei verschiedenen Säure- u. Alkalizusätzen zur ursprünglichen Lsg. sowie bei Hitzedenaturierung, nimmt aber stark zu bei Denaturierung durch Bestrahlung bei Säure- oder Alkaliglgv. Es werden die Beziehungen der gewonnenen Ergebnisse zu früheren theoret. Betrachtungen (SPIEGEL-ADOLF u. OSHIMA, C. 1929. II. 449) über das Wesen der Denaturierungsvorgänge auf Grund des spektralen Verhaltens bestrahlter u. hitzedenaturierter Eiweißlsgg. diskutiert. (Biochem. Ztschr. 213. 475 bis 488. 8/10. Wien, Inst. f. mediz. Kolloidchem. u. Lab. f. Lichtbiologie u. Lichtpathologie am physiol. Inst. d. Univ.)
LINDAU.

E. Biochemie.

W. Mansfield Clark, *Untersuchungen über Oxydoreduktion. I. Einleitung.* Ausgehend von den grundlegenden Arbeiten von GILLESPIE (vgl. C. 1921. I. 514) bespricht Vf. die elementaren Grundlagen der nachfolgenden Experimentalarbeiten u. bringt eine theoret. Analyse der Beziehungen zwischen Elektrodenpotential u. p_H . Die zwischen einer n. Wasserstoffelektrode u. einer, in eine den Reduktanten bzw. dessen Oxydationsprod. enthaltende Lsg. getauchten Elektrode aus indifferentem Metall herrschende Potentialdifferenz E_h wird durch die Gleichung:

$$E_h = C - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red.}]}{[\text{Ox.}]}$$

ausgedrückt, in welcher R die Gaskonstante, T die absol. Temp., F Coulombs u. n die Anzahl der Elektronen bedeuten. (Publ. Health Reports 38. 443—55. 1923. Washington, Hyg. Lab., U. S. Public Health Service. Sep.)
NORD.

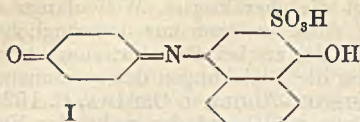
W. Mansfield Clark und Barnett Cohen, *Untersuchungen über Oxydoreduktion. II. Untersuchung der theoretischen Beziehungen zwischen Reduktionspotential und p_H .* (I. vgl. vorst. Ref.) Die in der vorhergehenden Arbeit hergeleitete Formel zur Berechnung des Reduktionspotentials wird hier für den Fall von konstanter Oxydant- bzw. Reduktantkonz., aber veränderlicher p_H für verschiedenwertige Anionen u. Kationen umgestaltet u. hierbei die allgemeine Gleichung:

$$E_h = \text{Konstante} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Sr}]}{[\text{So}]} - \frac{RT}{nF} \ln (\text{Funktion}[\text{H}^+] + \text{Gleichgewichts-Konstante})$$

gefunden. An Hand dieser Formel, deren erstes u. zweites Glied konstant ist, werden typ. Gruppen der Oxydation-Reduktionssysteme besprochen u. die Änderung des Potentials u. der p_H zahlenmäßig angegeben. Gruppe A. Bldg. von Anionen. Ist das Anion n-wertig, so kann $-dE/dp_H$ bei 30° die Werte 0, 0,06/n, 0,06/(n-1), . . . 0,06 annehmen. — Gruppe B. Zerstörung von Kationen. K 1. 1. Einwertiges Kation $-dE/dp_H = 0,0-0,06$, bei 30°. K 1. 2. Zweiwertiges Kation. $-dE/dp_H = 0,0-0,03$, 0,06, bei 30°. — Gruppe C. Gleichzeitige Zerstörung von Kationen u. Bldg. von Anionen. K 1. 1. Das Kation bzw. Anion ist einwertig. $-dE/dp_H = 0,0-0,03$, 0,06 bei 30°. — Gruppe D. Bldg. von Anionen u. Hydratation zur Base. K 1. 1. Bldg. eines einwertigen Anions. H. Red. + $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2$ Red OH. $-dE/dp_H = 0,0-0,06$, 0,12 bei 30°. K 1. 2. Bldg. eines zweiwertigen Anions. H. Red. + $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2$ Red OH. $-dE/dp_H = 0,0-0,03$, 0,06 u. 0,09 bei 30°. K 1. 3. Bldg. eines zweiwertigen Anions. H_2 Red + $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_1$ Red (OH)₂. $-dE/dp_H = 0,0-0,03$, 0,06, 0,09, 0,12 bei 30°. — Ist die tautomere Form einer Substanz aktiver als die andere u. ist ein echtes Gleichgewicht vorhanden, so gehört das System zu Gruppe A., K 1. 1. Eine an einer an der Oxydoreduktion beteiligten Stelle erfolgte Dissoziation beeinflusst das Red.-Potential nicht, wird aber hierdurch das Oxydoreduktion-Gleichgewicht gestört, so verschiebt sich die E_h - p_H -Kurve. Es wird der zwischen Red.-Potential u. theoret. Wasserstoff- bzw. Sauerstoffdruck bestehende Zusammenhang besprochen u. gefunden, daß der Sauerstoff- oder der Wasserstoffdruck ein Maßstab der Oxydoreduktion ist. (Publ. Health Reports 38. 666 bis 683. 1923. Sep.)
WEICHERTZ.

W. Mansfield Clark und Barnett Cohen, *Untersuchungen über Oxydoreduktion. III. Elektrodenpotentiale von Mischungen von 1-Naphthol-2-sulfonsäureindophenol und dessen Reduktionsprodukt.* (II. vgl. vorst. Ref.) Die Durchführung der Messungen stimmt im wesentlichen mit einer mittels Wasserstoffelektroden bewerkstelligten Messung überein (vgl. W. CLARK, The determination of Hydrogen Ions, Baltimore

1928.) Sauerstoffempfindliche Reduktionsprodd. wurden mit einem in sich geschlossenen System, durch welches sowohl H, als auch N geleitet werden konnte, in die Meßgefäße



eingefüllt. — *Na-Salz des 1-Naphthol-2-sulfonsäureindophenols*, $C_{16}H_{10}O_6NSNa$ (I), dargestellt durch Verreiben von 14,2 g Chinonchlorimid in 25 ccm Eiswasser mit einer Lsg. von 24,6 g 1-naphthol-2-sulfonsäurem Na in 75 ccm 4-n. NaOH, dunkelrote Säulen, l. in

H₂O, A., Methanol, Aceton. Das Potential einer Mischung von 2,5 ccm Reduktant + 2,5 ccm Oxydant in 50 ccm Pufferlsg. von $p_H = 6,291$ vermindert sich während 115 Min. von +0,1675 auf +0,1659, ohne daß die Ursache ergründet worden wäre. (Publ. Health Reports 38. 933—58. 1923. Sep.)

NORD.

M. X. Sullivan, Barnett Cohen und W. Mansfield Clark, Untersuchungen über Oxydoreduktion. IV. Elektrodenpotentiale verschiedener Indigosulfonate; jedes Sulfonat befindet sich im Gleichgewicht mit dem entsprechenden Reduktionsprodukt. (III. vgl. vorst. Ref.) Die in den bisherigen Arbeiten mitgeteilten Messungen wurden auf die Systeme: a) *Indigo-5-sulfonsaures K* \rightleftharpoons red. indigo-5-sulfonsaures K, b) *indigo-5,5'-disulfonsaures K* \rightleftharpoons red. indigo-5,5'-disulfonsaures K, c) *indigo-5,5',7-trisulfonsaures K* \rightleftharpoons red. Indigo-5,5',7-trisulfonsaures K, d) *indigo-5,5',7,7'-tetrasulfonsaures K* \rightleftharpoons red. indigo-5,5',7,7'-tetrasulfonsaures K ausgedehnt. — In einer kurzen Literaturbesprechung werden die widersprechenden Angaben über das Verh. von Indigo u. dessen Sulfonaten in vitro u. in vivo gewürdigt. — Die benutzten Verbb. wurden nach bekannten Literaturangaben hergestellt u. gereinigt. — Die Gleichung:

$$E_h = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{S_r}{S_0} + \frac{RT}{nF} \ln [K_1[H^+] + [H^+]^2],$$

in welcher E_h das auf den Wasserstoffstandard bezogene Elektrodenpotential, $[S_r]$ u. $[S_0]$ die Konz. der vorhandenen Gleichgew.-Komponenten, $[H^+]$ die Wasserstoffionenkonzentration der Lsg. u. K_1 die Dissoziationskonstante der Wasserstoffe der reduzierten Leukoverb. darstellt, stimmt mit den nachfolgend zusammengestellten Experimentalwerten gut überein: System a) $E_0 = +0,262$, $K_1 = 1,6 \times 10^{-8}$; System b) $E_0 = +0,291$, $K_1 = 4,9 \times 10^{-8}$; System c) $E_0 = +0,332$, $K_1 = 7,7 \times 10^{-8}$; System d) $E_0 = +0,365$, $K_1 = 11,2 \times 10^{-8}$. (Publ. Health Reports 38. 1669—1718. 1923. Sep.)

NORD.

Barnett Cohen, H. D. Gibbs und W. Mansfield Clark, Untersuchungen über Oxydoreduktion. V. Elektrodenpotentiale einfacher Indophenole; jedes Indophenol befindet sich im Gleichgewicht mit dem entsprechenden Reduktionsprodukt. (IV. vgl. vorst. Ref.) In dieser Arbeit wird über die Messung der Elektrodenpotentiale folgender Systeme berichtet: *Phenolindophenol*, *o-Kresolindophenol*, *m-Kresolindophenol*, *Thymolindophenol*, *Carvacrolindophenol*, *o-Bromphenolindophenol*, *m-Bromphenolindophenol* u. *o-Chlorphenolindophenol*. Bei 30° ist folgende Gleichung gültig:

$$E_h = E_0 - 0,03006 \log [S_r]/[S_0] + 0,03006 \log K_1 K_2 + K_r [H^+] + [H^+]^2 + 0,03006 \log [H^+] - 0,03006 \log [K_0 + [H^+]].$$

Die Einzelheiten sind im Original nachzulesen. (Publ. Health Reports 39. 381—414. 1924. Sep.)

NORD.

Barnett Cohen, H. D. Gibbs und W. Mansfield Clark, Untersuchungen über Oxydoreduktion. VI. Vorläufige Untersuchung von Indophenolen: a) Dibromderivate des Phenolindophenols; b) orthosubstituierte Indophenole; c) Verschiedenes. (V. vgl. vorst. Ref.) Die bisherigen Unterss. wurden auf folgende Systeme ausgedehnt: *o-Kresolindo-2,6-dibromphenol*, *m-Kresolindo-2,6-dibromphenol*, *Thymolindo-2,6-dibromphenol*, *Guajacolindo-2,6-dibromphenol*, *o-Bromphenolindo-2,6-dibromphenol*, *m-Bromphenolindo-2,6-dibromphenol*, *o-Chlorphenolindo-2,6-dibromphenol*, *Phenol-o-indophenol*, *o-Bromphenol-o-indophenol*, *Guajacolindophenol*, *Naphtholindophenol* u. *1-Naphthol-2-sulfoindo-o-kresol*. Die Mehrzahl der verwandten Indophenole dieser Reihe war nicht ganz rein. Die Schwierigkeit der Deutung der tabellar. zusammengestellten Ergebnisse dürfte im unbekanntem Verhältnis der tautomeren Prodd. begründet sein. (Publ. Health Reports 39. 804—23. 1924. Sep.)

NORD.

H. D. Gibbs, Barnett Cohen und R. K. Cannan, Untersuchungen über Oxydoreduktion. VII. Dichlorsubstitutionsprodukte von Phenolindophenol. (VI. vgl. vorst. Ref.) Eine Reihe verschiedener Messungsergebnisse an nachstehenden Farbstoffen, jeder im Gleichgewicht mit seinem Red.-Prod., wird mitgeteilt: *Phenolindo-2,6-dichlorphenol*, *o-Kresolindo-2,6-dichlorphenol*, *o-Chlorphenolindo-2,6-dichlorphenol* u. *Na-*

Salz des 1-Naphthol-2-sulfonsäureindo-2,6-dichlorphenols. Einzelheiten im Original. (Publ. Health Reports 40. 649—63. 1925. Sep.) NORD.

W. Mansfield Clark, Barnett Cohen und H. D. Gibbs, *Untersuchungen über Oxydoreduktion.* VIII. *Methylenblau.* (VII. vgl. vorst. Ref.) Es wird zuerst die Reinigung von handelsüblichem Methylenblauchlorid nach an sich bekannten Methoden besprochen. Das ebenfalls untersuchte *Lauthsche Violett* wurde durch Oxydation einer mit H_2S gesätt. salzsauren *p*-Phenylendiaminlg. u. Eisenchlorid hergestellt. Das gereinigte Methylenblau enthielt einen Überschuß an Chlor u. Schwefel. Durch Trocknen wurden die charakterist. Eigg. allmählich vernichtet. Die mit platinierem Asbest u. Wasserstoff katalyt. reduzierten u. entfärbten Methylenblausgg. (Methylenweiß) sind lichtempfindlich u. färben sich trotz sorgfältigem Ausschluß des Sauerstoffs wieder blau. Das hierbei neu entstandene Methylenblau wurde spektrophotometr. festgestellt. Es wurde ein in der Nähe des ultravioletten Teils des Spektrums liegendes Wirkungsmaximum gefunden ($0,380 \mu$). Methylenweiß ist nur schwerl. u. zwar sind die sauren Lsgg. ungefähr $0,0005$ -molar, die alkal. $0,00002$ -molar. Der Oxydationsgrad einer Methylenweißlg. durch Luft ändert sich mit der fünften Wurzel der Hydroxylionkonz. proportional. Gemische von Methylenblau u. Methylenweiß besitzen ein von der Totalkonz. abhängiges Potential. Das Verh. der Gemische verweist auf einen kleinen Geh. an akt. Verunreinigungen, wodurch die ganz genaue Best. der Gleichgewichtskonstanten des Oxydations-Reduktionssystems verhindert wird. Die erreichte Genauigkeit reicht aber zu folgenden mit der BERNTHSENSCHEN Thiazinformel in Einklang stehenden Feststellungen aus: Die Methylenblaubase besitzt als eine sehr starke Base eine für die angewandte Meßmethode zu hohe Dissoziationskonstante. LAUTHSches Violett hat eine bas. Dissoziationskonstante von $1,9 \times 10^{-3}$. In beiden Fällen hat die unpolare Aminogruppe eine für die angewandte Meßmethode zu kleine Dissoziationskonstante. Der Reduktant bindet ein Wasserstoffion. Die beiden Aminogruppen des Methylenblaus haben die Dissoziationskonstante $1,4 \times 10^{-8}$ u. $6,3 \times 10^{-10}$; für die Leukoverb. des LAUTHSchen Violetts betragen diese Werte $3,8 \times 10^{-9}$ u. $4,5 \times 10^{-10}$. Die Potentiale betragen bei 30° $0,532$ V u. $0,563$ V. Die freie Reduktionsenergie bei 1 at. Wasserstoffdruck u. $p_H = 0$ beträgt für das LAUTHSche Violett $24,53$ kcal, für Methylenblau $25,97$ kcal. Die Potentialgleichung, welche an Hand der in der II. Mitt. (vgl. C. 1929. II. 3151) gegebenen Grundgleichung hergeleitet wird, besitzt die Form:

$$E_n = E_0 - 0,03006 \log \frac{[Sr]}{[So]} - 0,03006 \log \frac{K_{ob}[H^+] + K_w}{K_r K_1 [H^+]^2 + K_r K_2 [H^+]^3 + [H^+]^4}$$

Die Übereinstimmung der ber. u. gef. Werte ist zufriedenstellend. Das Methylenblau ist infolge seiner Eigg. als Reduktionsindicator für besonders genaue Messungen ungeeignet. Die Umwandlung des Methylenblaus in Methylenweiß ist ein Fall des WIELANDSchen Wasserstofftransportes (Ergebn. d. Physiologie 20 [1922]. 477). Es werden die Beziehungen der WIELANDSchen Theorie zu den verschiedenen Verwendungen des Methylenblaus besprochen. Bezüglich der vitalen Zellfärbung wird betont, daß das Methylenblau unter bestimmten Bedingungen von lebenden Zellen reduziert wird u. so enthalten die Zellen das vom Methylenblau abweichende, schwach bas., fast neutrale Methylenweiß. Diese Tatsache wird hier nicht ausgewertet. Es wird die Bedeutung des Methylenblaus als Oxydations-Reduktionsindicator für eine ganze Reihe von Anwendungsfällen besprochen u. auch auf die pharmakolog. Zusammenhänge hingewiesen. Eine Reihe von Versuchsergebnissen bezieht sich auf die Schardingerrk. zur Prüfung der Milch, auf die bakterielle Red., auf Kloakenabwässer, auf die Anaerobiosis usw. (Publ. Health Reports 40. 1131—1201. 1925. Sep.) WEICHERTZ.

W. Mansfield Clark, Barnett Cohen und H. D. Gibbs, *Untersuchungen über Oxydoreduktion.* IX. *Potentiometrische und spektrophotometrische Untersuchung über Merichinone der p-Phenylendiamin- und Benzidinreihe.* (VIII. vgl. vorst. Ref.) Es wird das Oxydationspotential der bei Red. von Chinondichlorimin oder partieller Oxydation von *p*-Phenylendiamin von WILLSTÄTER, MAYER, PFANNENSTIEL u. PICCARD (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 1494. 4605. 41. 1458) gefundenen, Merichinone genannten, kristallisierenden Farbstoffe näher untersucht. Die Messungen wurden bei 30° u. verschiedener p_H an *o*-Tolidin, Benzidin, Benzidintrisulfonat, Dichlor-*o*-tolidin, an dem von WURSTER u. SENDTNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 12. [1879]. 1803) durch partielle Oxydation des *p*-Aminodimethylanilins gewonnenen roten Farbstoff, ferner an *p*-Phenylendiamin u. an dem als WURSTERS Blau bekannten partiellen Oxydationsprod. des Tetramethyl-*p*-phenylendiamins durchgeführt. Die gebrauchten Pufferlgg. sind in der VIII. Mitt. des Originals

beschrieben. Als Oxydationsmittel diente Chlorwasser, welches den Bedingungen, mit den Basen keine unl. Salze zu liefern u. eine rasche oxydierende Wrkg. zu besitzen, vollkommen genügte. An Stelle der früher verwandten Goldelektroden wurden Platinelektroden benutzt. Zur Berechnung der Oxydationspotentiale wurden auf Grund der bereits früher hergeleiteten Gleichungen spezielle Formeln mitgeteilt, welche mit den früheren wesensgleich sind. Infolge der Unbeständigkeit einiger Systeme gelang es nur in einzelnen Fällen, bestimmte Werte für das Oxydationspotential zu erhalten. Das ausführliche Zahlenmaterial muß in der Originalarbeit nachgesehen werden. Die ber. E_0 -Werte sind für Benzidin 0,921 V, für o-Tolidin 0,873 V. Die spektrophotometr. Unters. ergab für das Merichinon des o-Tolidins ein Absorptionsmaximum bei 630 $m\mu$, WURSTERS Rot weist zwei Maxima auf usw. bei 520 $m\mu$ u. 550 $m\mu$. Die Höhe des Maximums ist eine Funktion des Oxydationsgrades u. steigt bis zu 50%ig. Oxydation an, um von hier an wieder abzufallen. WURSTERS Blau besitzt ein Maximum bei 565 $m\mu$ u. ein anderes bei 615 $m\mu$. Die jeweilige Farbe eines Systems ist eine Resultante der Farbe des Merichinons u. des ebenfalls durch vollkommene Oxydation entstandenen Holochinons. Die Kompliziertheit der Gleichgewichtszustände u. die auf Autooxydation zurückführbare Unbeständigkeit der Lsgg. erlauben es nicht, aus den Farbrrk. des Benzidins, p-Phenylendiamins u. ihrer Homologen weitgehendere Schlüsse zu ziehen. (Publ. Health Reports Suppl. 54. 1—61. 1926.) WEICHERTZ.

R. K. Cannan, Barnett Cohen und W. Mansfield Clark, *Untersuchungen über Oxydoreduktion. X. Reduktionspotentiale von Zellaufschlammungen.* (IX. vgl. vorst. Ref.) Die früheren Arbeiten wurden in das Gebiet von Zellaufschlammungen übertragen. Die Reduktionspotentiale kleingehackter Rattenleber, in einer Pufferlsg. von $pH = 7,4'$ von Trockenhefe in verschiedenen Pufferlsgg., von Hefe in einer Pufferlsg., welcher 0,00003-m. Metylenblau zugefügt war, Muskelgewebe des Gluthathionsystems von *B. coli* u. *proteus vulgaris* wurden gemessen. Die Aufschlammungen zeigten in Abwesenheit von O steigende, negative Potentiale. Das Potential bewegt sich hierbei durch die für reversible Indicatoren kennzeichnende Zonen. In Ggw. der Indicatoren kommt das Potential allmählich in ein Gleichgewicht mit dem Potential des Farbstoffsystems, der Farbstoff wird mehr u. mehr reduziert u. das Potential bewegt sich aus der für den Farbstoff kennzeichnenden Zone darnach heraus, um nachher den n. Verlauf wieder anzunehmen. Wiederholte Addition kleiner Mengen des Oxydanten rufen vorübergehend eine Umkehr des Verlaufs der Potentiale hervor, um nachher wieder dem negativen Kurs Platz zu machen. Keine Klarheit wird erreicht über das tatsächliche Verhältnis des Potentials einer Zellaufschlammung zu den Bedingungen, die im unbeschädigten Zellinnern herrschen. (Publ. Health Reports 1926. Suppl. No. 55. Sep.) NORD.

M. Chanoz, *Elektromotorisches Verhalten einer tierischen verkupferten Membran in einer symmetrischen Neutralsalzketten.* (Vgl. C. 1929. I. 249.) Vf. untersucht das Verh. verkupfelter Membranen in der Kette $Na_2SO_4 | H_2O | Na_2SO_4$, wobei die Mem-

bran an der Stelle (1) eingeschaltet ist. Sehr alte verkupferte Membranen machen die Kette auf der linken Seite negativ (ca. 40 Millivolt). Frische, mit $CuSO_4$ imprägnierte Membranen machen die linke Seite der Kette zunächst positiv, die EK. nimmt beim Rühren zu. Der Wert der EK. nimmt im Verlauf der Zeit ab u. wird negativ bis zur Größe, die mit einer gewöhnlichen tier. Membran in einer ident. Fl.-Kette erhalten wird. Vf. erklärt das Verh. durch das Auftreten von Spuren von H_2SO_4 infolge der Rk. $CuSO_4 + Protein = Cu-Proteinat + H_2SO_4$, die allmählich durch Diffusion verschwinden. (Compt. rend. Soc. Biol. 101. 457—58. 14/6. Lyon, Physik. biol. Lab. d. Univ.) LINDAU.

E. Enzymchemie.

F. F. Nord und J. Weichertz, *Die Kinetik der Zellgärung vom Standpunkt einer Reaktion im geschlossenen Raum.* 5. Mitt. zum Mechanismus der Enzymwirkung. (4. vgl. C. 1929. II. 1802.) Die Ausgestaltung der bisherigen Unters. (l. c., vgl. auch C. 1929. II. 1801) führte zu einer Prüfung der Rolle der Zellmembran in der Reaktionskinetik einer Zellgärung. — Als App. diente ein mit Quecksilberschluß versehener Kolben, dessen Inhalt gerührt werden konnte. — Es wurde bei Geschwindigkeiten von 0, 21, 52, 106 u. 166 Touren/Min. gearbeitet. Die Kurven zeigen grundsätzlich übereinstimmenden Charakter. Nach einem verhältnismäßig raschen Anstieg der Anfangsgeschwindigkeit erreichen sie ein Maximum, das einem langsamen Abfall weicht. Gegen Ende des Reaktionsverlaufes nähern sie sich asymptot. 0. Es handelt sich

hier, nachdem bei einer Rührgeschwindigkeit von 21 Touren/Min. die durch Sedimentation bewirkten Konzentrationsunterschiede ausgeglichen sind, um ein Beispiel im heterogenen Medium verlaufender Rkk., bei denen sich der chem. Vorgang in einem oder mehreren geschlossenen, durch Membrane geteilten Räumen abspielt, u. bei denen die Reaktionskomponenten sich in Bewegung vom äußeren Raum nach dem eigentlichen geschlossenen Reaktionsraum befinden. Die Unters. des Einflusses der Zuckerkonz. ergab im Gegensatz zu den Befunden von SLATOR (Journ. chem. Soc., London 89 [1906]. 133. 97 [1910]. 922), daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei 4% kein Maximum besitzt, sondern bis etwa 20% ansteigt, um bei weiterem Anstieg abzufallen. Plasmolyse konnte mkr. nachgewiesen werden. — Aus der Kurvenform geht hervor, daß die Geschwindigkeitsfunktion exponentielle Form $-d\sigma/dt = a(c^{-kt} - e^{-\mu t})$ besitzt. — Die Ableitung ergibt folgende Annäherungsformel:

$$-d\sigma/dt = \mu K/K - \mu S_0 (c^{-kt} - e^{-\mu t}).$$

Die bisherige Annahme vom annähernd monomolekularem Reaktionsverlauf trifft nicht zu. (Ztschr. Elektrochem. 35. 612—18.) NORD.

E. F. Armstrong und T. P. Hilditch, *Siebenter Bericht der Kommission für Kontaktkatalyse. Enzymkatalysatoren*. Die physikal. Form des Enzyms ist die eines dispersen kolloiden Sols, das Kolloidmol. ist vermutlich sehr komplex. Was die chem. Natur des Enzymmol. anbetrifft, so steht fest, daß weder Proteine, Kohlehydrate, organ. P- oder Fe-Verbb. als notwendige Bestandteile vorhanden sein müssen. Wir können annehmen, daß ein großes Mol. von unbestimmter Zus. gewisse Gruppen von sehr spezif. Charakter u. Konfiguration enthält, die in Verb. mit spezif. Substraten treten können. Das ganze Mol. neigt dazu, Komplexe mit anderen großen Mol.-Arten zu bilden, wenn die erwähnten reaktiven Gruppen dabei nicht selbst beteiligt sind, so werden sie dadurch doch stark beeinflußt. Die Frage der Enzymanregung oder *Koenzymaktivität* scheint mit der Kombination mit anderen kolloiden Moll. eng verbunden zu sein. Die katalyt. Eigg. eines Enzyms lassen sich zurzeit am besten erklären, wenn man das Enzym als Katalysator unter labilen oder dynam. Bedingungen ansieht. Das soll nicht heißen, daß der wesentliche Katalysator, das Enzym an sich, dauernd gebildet, zerstört u. wieder gebildet wird, sondern im Gegenteil, daß das Enzym selbst ein für allemal in der Zelle gebildet ist, aber seine Fähigkeit zur Assoziation oder Wechselwrkg. mit anderen Zellprodd. zu einer bestimmten Zeit von vielerlei Bedingungen abhängig ist. — Am Schlusse des Berichts gibt Vf. eine ausführliche Bibliographie der Enzymkatalyse, die seit ca. 25 Jahren erforscht wird. (Journ. physical Chem. 33. 1441—55. Okt. Nat. Research Council.) WRESCHNER.

D. Müller, *Das Verhalten der Glucoseoxydase gegenüber Dialyse, HCN, CO und Methylenblau*. (Vgl. C. 1929. I. 1574.) Glucoseoxydase kann nicht dialysieren. Kochsaft steigert nach Dialyse die Sauerstoffabsorption nicht, es ist also kein Coenzym herausdialysiert. Die Wrkg. des Enzyms nimmt in Glucoselsg. schnell ab, da die $[H^+]$ durch Gluconsäureblgd. größer wird. Gleichzeitig wirken die Gluconationen hemmend. HCN hemmt erst in Konz. $>1/100$ -n. CO hat keine Wrkg. In Ggw. von Glucose wird bei Sauerstoffabschluß Methylenblau nicht schneller reduziert als in glucosereier Lsg. (Biochem. Ztschr. 213. 211—19. 23/9. Kopenhagen, Univ.) WEIDENHAGEN.

Mosuke Matsuyama, *Zur Kenntnis der Malzkatalase*. In $1/20$ -n. H_2O_2 -Lsg. liegt das Optimum der Malzkatalase bei $pH = 7,4-7,5$. Die Konstanten der monomolekularen Reaktionsfallen in Lsgg. von $1/10-1/80$ -n. H_2O_2 u. bei 20°. Die C_1 -Werte nach MAXIMOWITSCH u. AWTONOMOWA (C. 1928. I. 3078) zeigen dagegen gute Konstanz. Die monomolekularen Reaktionskonstanten sind bei 10—15 Min. Reaktionszeit den Katalasemengen proportional. Die optimale Temp. liegt bei 30°, die Tötungstemp. bei 40°. Bei 0° behält das Enzym seine Aktivität lange. Der Wert des Temperaturkoeffizienten $K_t + 5$: K_t ist zwischen 5 u. 25° fast konstant. Ebenso bleibt die Größe A der ARRHENIÜSSchen Temperaturformel zwischen 5 u. 25° konstant, wenn mit einer Temperaturdifferenz von 5° gerechnet wird. Die Inaktivierung ist nach einstündiger Erhitzung auf 30° sehr gering, auf 35° jedoch deutlich sichtbar. Durch einstündiges Erhitzen auf 60° verschwindet die Aktivität fast vollkommen. Die Inaktivierung verläuft nicht als Reaktion erster Ordnung, sondern die Inaktivierungsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Erhitzungsdauer ab. Die Werte von $K \cdot c = 1/t \log (K a/K t)$ nehmen ab. Bei sinkender Enzymkonz. wird die Temperaturempfindlichkeit größer, außerdem ist sie stark vom pH der Lsg. abhängig. Das Maximum der Stabilität liegt bei $pH = 7,2$. (Biochem. Ztschr. 213. 123—37. 23/9. Tokyo, Japan.) WEIDENHAGEN.

Brocq-Rousseau, Z. Gruzewska und G. Roussel, *Die Amylase des Pferdeserums und die Änderung ihrer Wirksamkeit als Folge wiederholter Blutentnahme*. Zur Feststellung der Wirksamkeit der Amylase brachten die Vf. steriles Serum während 24 Stdn. bei 37° mit einer 1,4⁰/₁₀g. Lsg. von Stärke in Berührung, welche bei 120° im Autoklaven sterilisiert wurde. — Aus den im Original mitgeteilten Kurven ist zu entnehmen, daß die Wirksamkeit der Amylase nicht nur an sich, sondern auch period. entsprechend der Blutentnahme schwankt. (Compt. rend. Acad. Sciences 199. 501—03. 30/9.)

NORD.

Franz Delhougne, *Untersuchungen über den Fermentgehalt des Blutes*. I. Mitt. *Methodisches. Die Fermentzahlen des Blutes beim gesunden Menschen*. Für klin. Unterr. wird die Methodik von BACH u. ZUBKOWA empfohlen. Proteasemengen schwanken stark bei gesunden Individuen, daher klin. nicht zu verwerten. Katalase, Peroxydase u. Esterasewerte liegen gleichmäßiger beim Gesunden. Unter dem Einfluß körperlicher Arbeit werden wesentlich gesteigert Katalase u. Peroxydase, weniger Esterase. (Dtsch. Arch. klin. Med. 165. 213—22. Okt. 1929. Medizinische Poliklinik Bonn.)

PAAL.

Fritz Sturm, *Tierexperimentelle Peptidasenuntersuchungen*. Die Leber spielt im Peptidasenhaushalt eine bedeutsame Rolle, u. Schädigungen ihres Gewebes rufen, auch wenn sie durch klin. Leberfunktionsprüfungen nicht nachweisbar sind, tiefgreifende Veränderungen des Peptidasenhaushalts hervor. Dementsprechend geht mit dem Absterben von Leberparenchym ein starker Anstieg des peptolyt. Index einher, dessen Größe einen Maßstab für die Beurteilung nekrobiot. Prozesse darstellt. (Ztschr. ges. exp. Medizin 66. 506—16. 9/7.)

NORD.

E₃. Pflanzenchemie.

Simon Blanco, *Ein neues Dihydroterpen*. Früchte von *Pittosporum* wurden in A. eingelegt; der alkoh. Extrakt wurde durch Dest. eingengt u. hinterließ ein flüchtiges Öl, das nach dem Ausschütteln mit W. folgende Konstanten zeigte: $d^{20} = 0,7692$; $n_D^{25} = 1,435$; $n_D^{23} = 20,02^\circ$ im 100 mm-Rohr, u. das der Elementaranalyse nach außer C u. H etwa noch 10% Sauerstoff enthielt. VZ. 0,67, nach der Acetylierung 8,56. Bei der fraktionierten Dest. gingen die Hauptfraktionen über zwischen 97 u. 120°, dann zwischen 150—154°, u. zwar das meiste davon bei 152—153°. In dieser Fraktion war das von BACON (C. 1909. IV. 1449) ermittelte Dihydroterpen C₁₀H₁₈ enthalten, aus dem der Vf. durch Einleiten von Nitrosylchlorid in eine Heptanlsg. ein in trockenem Zustand nicht beständiges Nitrosochlorid erhalten konnte, das er in alkoh. Lsg. durch Benzylaminchlorhydrat in ein Nitrobenzylamid, C₁₆H₁₈NO·NH·CH₂·C₆H₅(C₂₂H₂₆ON₂), F. 147—148° (aus A. umkrystallisiert) überführte. Außerdem wurde ein Nitroloperidin vom F. 159° erhalten, dessen Meng. indes zu einer N-Best. nicht ausreichte. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 18. 474—77. Mai.)

ZIMMERMANN.

Tsan-Quo Chou, *Die Alkaloide der chinesischen Corydalis ambigua (Yen-Hu-So)*. III. *Corydalis I und die Monomethyläther von Corydalis F und G*. (II. vgl. C. 1929. I. 1705.) Aus Fraktion 2 der Alkaloide von *Corydalis ambigua* hat Vf. ein neues Alkaloid, *Corydalis I*, isoliert. Die Zus. ist noch nicht ermittelt. Die Abscheidung u. Reinigung erfolgt aus dem bas. Rückstand der Fraktion 2 mit Hilfe seines Hydrochlorids. Die Base hat keinen Phenolcharakter. Aus A. mit PAe. Prismen vom F. 104°, $[\alpha]_D^{25} = +112,5^\circ$ (A.; c = 0,4), unl. in PAe., ll. in organ. Lösungsmm. Farblos l. in konz. H₂SO₄; gibt mit FROEHD'S Reagens grüne, dann blaue Färbung, mit ERDMANN'S Reagens grün, orange, rötlichbraun. *Oxalat*, aus A. Prismen, vom F. 185°, ll. in w. W. mit saurer Rk. *Hydrochlorid*, aus A. oder W. in der Kälte als Gallerte, die sich beim Erwärmen in seidige Nadeln umwandelt. F. 236°. *Hydrobromid* aus W. oder A. seidige Nadeln vom F. 241°. Zeigt gleichfalls Neigung gallertartig auszufallen. Die *pharmakolog. Prüfung* ergab, daß die neue Base als Hydrobromid bei Mäusen u. Ratten zunächst eine leichte Depression des Zentralnervensystems verursacht, der starke Krämpfe folgen, die zum Tode führen. Bei Fröschen trat die gleiche Depression auf, dann gesteigerte Reflexe u. vermehrter Extensor-tonus, aber keine Krampferscheinungen. — Der *Monomethyläther von Corydalis F*, C₂₁H₂₅O₄N, aus *Corydalis F* mit Nitrosomethylurethan u. methylalkohol. KOH 2 Tage bei Zimmertemp., ist wahrscheinlich ident. mit dem *Monomethyläther des l-Corypalmins*. Aus A. große Prismen vom F. 140°, $[\alpha]_D^{25} = -275^\circ$ (A.; c = 0,4), ll. in Chlf., weniger in Ä., unl. in PAe. Färbt sich stark an der Luft. *Hydrochlorid* u. *Hydrobromid* aus A. prismat. Nadeln, ll. in W. — Der aus *Corydalis G* nach demselben Verf.

bereitete *Monomethyläther* erwies sich als ident. mit *Corydalin*. Aus A. sechsstellige Prismen vom F. 135°, $[\alpha]_D^{25} = +300^0$ (A.; $c = 0,1$). *Pt-Salz*, braune Krystalle vom F. 227. *Nitrat*, Prismen vom F. 197°. *Corydalis G* ist demnach ident. mit *Corybulbin*. (Chinese Journ. Physiol. 3. 301—05. Juli. Peking, Union Med. Coll.) OHLE.

E₃ Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Konrad Meyer, *Die Einwirkung äußerer Wachstumsbedingungen auf das Keimverhalten von Getreide in Zuckerlösungen*. Das Verh. derselben Sorte ist abhängig von der Herkunft, den Standortverhältnissen, Alter u. Aufbewahrung. Dadurch wird der Wert der Samenkeimung in Zuckerlsgg. als Methode der Saugkraftmessung erheblich eingeschränkt. Hafer zeigt im Gegensatz zu Roggen kleine Saugkraftwerte. Die Prüfung der Triebkraft von Saatgut muß vorhergehen. (Journ. Landwirtsch. 77. 97—138. Okt. Göttingen, Univ.) TRÉNEL.

Thomas W. Turner, *Einwirkung von Mineralnährstoffen auf Keimpflanzen. II. Phosphate*. (I. vgl. Am. Journ. Bot. 8 [1922]. 415.) Wasserkulturvers. mit Gerste, Weizen, Mais, Baumwolle mit niedrigem P₂O₅-Geh. u. im Vergleich dazu mit einem 20-mal so hohen P₂O₅-Geh. Die Rk. wurde durch entsprechenden Zusatz von $\frac{1}{20}$ -n NaOH bzw. 0,1%/ig HCl annähernd konstant gehalten. Nach 16, 23, 29 bzw. 48 Tagen wurde das Gewicht von den über- u. unterird. Pflanzenteilen bestimmt. Das Gewichtsverhältnis von Sprossen zu Wurzeln wurde durch die hohe P₂O₅-Gabe verringert. Jedoch ergab die Unters. der Wurzelbildung, daß die Wurzeln in der schwachen P₂O₅-Lsg. besser ausgebildet waren als in der starken. (Botanical Gazette 88. 85—95. Sept.) TRÉ.

G. Mezzadrolì und **E. Varetton**, *Über die Wirkung eines oszillierenden Stromes auf die Keimung von Samen*. Die Verss. zeigten die begünstigende Wrkg. auf die Keimung. Der Vorsprung gegenüber nicht behandelten Samen betrug 1—3 Tage. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 9. 350—54. 17/2.) GRIMME.

Helmut Petow, **Hans Kosterlitz** und **Harry Fischgold**, *Zur Frage des aktiven Eisens. II. Seine biologische Aktivität: Kann es in der Kultur hämophiler Bakterien als X-Faktor wirken?* (I. vgl. C. 1929. II. 977.) Der Influenzabacillus braucht zum Wachstum zwei accessor. Substanzen: eine thermolabile, den V-Stoff, u. eine thermostabile, den X-Stoff. Beide Substanzen sind in den roten Blutkörperchen enthalten. Der X-Faktor ist im Hämoglobin enthalten u. noch in großer Verd. nachweisbar. Aus Verss. von WEBSTER u. BAUDISCH schien hervorzugehen, daß sogen. akt. Fe-Verbb. wie der X-Faktor wirken können. Es wurde *Natriumpentacyanoaquoferrato* ebenso wie von diesen beiden Forschern, ferner *das gleiche Ferrisalz*, sodann sogen. akt. *Eisenoxyd* aus Magnetit benutzt. Keines dieser drei Präparate besaß die X-Wirksamkeit auf das Wachstum von Influenzabacillen oder von Hundebacillen. — Auch andere „benzidinaktive“ Eisenoxyde oder Ferroferricarbonat erwiesen sich als unwirksam. (Ztschr. ges. exp. Medizin 66. 491—99. 9/7. Kiel, Med. Klinik d. Univ.) F. MÜ.

E₄ Tierchemie.

Ava Josephine Mc Amis, **William E. Anderson** und **Lafayette B. Mendel**, *Die Jodwerte von „physiologischem“ oder „synthetischem“ Rattensfett*. Junge Ratten wurden mit einer prakt. fettfreien Kost ernährt, u. die Jodzahl (nach HANUS) des Gesamtkörperfettes, das also vom Körper synthetisiert sein mußte, zu 64—71 bestimmt. Die Zufütterung einer kleinen Menge Fett änderte an diesen Werten nichts. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. 26. 515—16. März. New Haven, Lab. of Physiol. Chem., Yale Univ.) WADEHN.

P. Rothschild, *Diffusionsversuche an den phosphorsäurehaltigen Verbindungen des Muskels*. Zur Entscheidung der Frage, in welcher Form das anorgan. Phosphat, Kreatinphosphat u. Adenylypyrophosphat im Muskel vorliegen, stellt Vf. Diffusionsverss. mit Muskelextrakt in Kollodiumhülsen an u. bestimmt parallel die Diffusionskonstanten der isolierten Verbb. in wss. Lsg., sowie die absol. Diffusionskonstanten aus ihrer Diffusion aus Agargallerten gegen reines W. nach dem Verf. von HILL, EGGLETON u. STELLA (vgl. C. 1929. I. 555. 1355). Es ergab sich weitgehende Übereinstimmung der Diffusionskonstanten für jede einzelne Verbb., ob man die Diffusion aus dem Muskelextrakt der reinen wss. Lsg. oder aus Agargallerte bestimmte. Vf. zieht daraus den Schluß, daß die genannten Verbb. im Muskel frei — d. h. nicht an Eiweißkomplexe gebunden — vorkommen. Die Diffusionsgeschwindigkeiten des anorgan. Phosphats sowie der Kreatinphosphorsäure sind nahezu gleich. Es ist deshalb nicht möglich, über den Zustand des anorgan. Phosphats im Verhältnis zum

Kreatinphosphat im Muskelextrakt Schlüsse zu ziehen. Verss. mit den isolierten Verb. an Agargallerten ergeben einen Unterschied der Diffusionsgeschwindigkeiten von etwa 19%. Anorgan. Pyrophosphat u. Adenylpyrophosphat ergeben bei Verss. an Agar Unterschiede von 32%. Hier findet man auch Unterschiede bei Messung der Diffusion durch Kollodiumhülsen mit präformiertem Adenylpyrophosphat u. anorgan. Phosphat im Muskelextrakt u. anorgan. Pyrophosphat u. anorgan. Phosphat in wss. Lsg. Bzgl. der Vers.-Methodik u. der Berechnungen muß auf das Original verwiesen werden. (Biochem. Ztschr. 213. 251—61. 8/10. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Biol.)

LINDAU.

J. Cluzet und Kofman, *Über den Einfluß von Sterinen, die mit ultraviolettem Licht bestrahlt sind, auf die photographische Platte*. Die Tatsache, daß mit ultraviolettem Licht bestrahltes Ergosterin u. Cholesterin die photograph. Platte schwärzt, daß aber die Schwärzung gleichmäßig ist, u. daß zwischengelegte Körper keinen Schatten geben, läßt Vff. glauben, daß es sich nicht um ultraviolette Phosphoreszenz handeln könne. Neue Verss. bestätigen diese Vermutung u. stützen die Ansicht, daß durch die Bestrahlung gasförmige Stoffe gebildet werden, die dann auf die photograph. Platte einwirken. — Die Einw. von bestrahlten Sterinen auf die Platte wird aufgehoben, wenn nach der ultravioletten Bestrahlung auf etwa 80° erwärmt oder mit ultrarotem Licht bestrahlt wird. Radioaktive Bestrahlung wirkt ähnlich wie ultraviolette. (Compt. rend. Acad. Sciences 189. 45—47. 1/7.)

LORENZ.

L. Hugounenq und E. Couture, *Über die photochemische Wirkung von Sterinen verschiedener Herkunft*. (Vgl. C. 1929. I. 2067.) Sterine aus Rinderblut u. aus der Weinbergschnecke riefen keinen Eindruck auf der photograph. Platte hervor, bei Sterin aus der Seidenraupe sehr deutliche Wrkg. (15 Tage Exposition). Ein reines Präparat aus Bierhefe, weiße Blättchen (F. 154—155°, $[\alpha] = -148^\circ$), gab nach 15 Tagen einen sehr deutlichen Effekt, noch größere photochem. Aktivität bei einem weniger reinen Ergosterinpräparat aus Hefe. Mäßige Bestrahlung erhöht die photochem. Wirksamkeit. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 742—43. 4/3.)

KRÜGER.

L. Hugounenq und E. Couture, *Über die photochemische Aktivität verschiedener Sterine und über die Natur ihrer Wirkung*. (Vgl. vorst. Reff.) Werden Sterine diffusivem Licht ausgesetzt, so schwärzen nur die Sterine des Lebertrans, des Bombyx (Cholesterin) u. der Bierhefe die photograph. Platte; andere Sterine bleiben inaktiv. Nach einer Sonnenbestrahlung durch eine sehr dünne Cellophanschicht hindurch ist die photochem. Aktivität des Lebertran- u. des Hefesterins verstärkt; außerdem sind dann noch die Sterine des Ochsenbluts, der grauen Substanz des menschlichen Hirns u. des Mutterkorns photochem. aktiv. Dieselbe Wrkg. wird hervorgerufen durch Bestrahlung mit einer Hg-Lampe. — Wenn aber alle diese Stoffe 3 mm bis 6 cm von der photograph. Platte entfernt wurden, so blieb nur das Lebertransterin aktiv, sogar, wenn es in der Ebene der Platte lag. — Die photochem. Aktivität wird intensiver, wenn die Temp. auf 40° erhöht ist, u. wenn ein Oxydationsmittel zugegen ist. — Auch bestrahltes Indol u. Skatol sind photochem. aktiv. — Vff. nehmen an, daß die photochem. Aktivität die Folge einer chem. Rk. ist; denn nach Belichtung nahmen die Präparate eine bräunliche Färbung an, u. es konnte ein gasförmiges Zers.-Prod. nachgewiesen werden, das aldehydhaltig war; außerdem zeigte sich aktiver Sauerstoff durch Ausscheidung von J₂ aus Jodidlsg. Es wird angenommen, daß die Sterine infolge der im Molekül bestehenden Doppelbindung Ozonide geben. (Compt. rend. Acad. Sciences 189. 47 bis 49. 1/7.)

LORENZ.

Jay W. Woodrow, *Die photographische Aktivität von Dorschlebertran*. Bei der Oxydation von Dorschlebertran werden Teilchen emittiert, die ein entwickelbares Bild auf einer photograph. Platte hervorbringen können. Diese Teilchen werden beim Durchgang durch dünne Blätter von Cellophan nur wenig gestreut u. durch einen Luftstrom nur wenig abgelenkt. Durch wenige cm Luft werden die Teilchen völlig absorbiert. Die Absorption in Cellophan folgt dem gewöhnlichen Exponentialgesetz, der Absorptionskoeffizient beträgt ca. cm/150. Der Effekt steigert sich bei erhöhter Temp. (Physical Rev. [2] 33. 119. Jan. Iowa State Coll.)

WRESCHNER.

Eg. Tierphysiologie.

Hans Horsters und Heinrich Brugsch, *Insulinstudien*. III. Mitt. *Über den Insulingehalt menschlicher Organe beim Diabetes mellitus*. (I. vgl. C. 1929. II. 1021.) Aus menschlichen Organen wurden blutzuckersenkende Körper isoliert, die mit dem *Pankreasinsulin* übereinstimmen. Aus den Organen von Diabetikern wurden gleich-

falls blutzuckersenkende Extrakte gewonnen, deren Insulingeh. quantitativ festgestellt wurde. In einem Falle von Selbstmord, in dem schon in der 2. Stde. nach dem Tode die Verarbeitung stattfinden konnte, fanden sich im Pankreas 1241 klin. Einheiten, im Herzen 421 (auf 1000 g Organ berechnet). In den anderen 7 untersuchten Fällen waren die Werte für alle Organe erheblich niedriger, aber doch größer, als die bsher gen. u. zeigten größere Schwankungen als beim Gesunden. Krankheitsdauer, Ernährungszustand, Alter des Patienten, u. vor allem die Schwere des Diabetes sind von großem Einfluß. Auch für das Pankreas dürfte dies zu bejahen sein. Bei an Coma Gestorbenen wurden noch 200—300 Einheiten, d. h. etwa $\frac{2}{3}$ der bei Gesunden gefundenen Menge festgestellt. Trat der Tod durch interkurrente Krankheiten ein, so waren die Werte teils höher, teils niedriger. Immerhin besitzt der Zuckerkranke bis ins Coma hinein im Pankreas noch verhältnismäßig große Mengen Insulin, auch ohne vorherige Insulinzufuhr. — Auch der Herzmuskel enthält recht große Mengen Insulin. Dagegen ist die blutzuckersenkende Substanz in der Leber in recht kleinen Mengen enthalten. Sie entsprechen nur bei Umrechnung auf das Gesamtorgan im ganzen den Pankreaswerten. — Auf die Gesamtmenge im Organismus berechnet, enthält die quergestreifte Muskulatur am meisten Insulin. Diese Menge ist beim Diabetiker zum Teil recht niedrig. In einem Falle fiel die verhältnismäßig große Insulinmenge in der Niere auf, während sonst Milz u. Nieren gar keine derartigen Substanzen enthielten. (Ztschr. ges. exp. Medizin 66. 143—56. 22/6. Halle-Wittenberg, Med. Klinik d. Univ.) F. MÜLLER.

Eskil Kylin, *Studien über die Ödemausschwemmung*. V. Mitt. *Über den kolloidosmotischen Druck des Blutserums während der Insulinbehandlung schwerer Diabetiker. Studien über das Insulinödem*. Unterss. über den kolloidosmot. Druck des Blutserums bei schweren Diabetikern ergaben ein deutliches Absinken während der Insulinbehandlung, während vor der Insulinbehandlung derselbe n. war. Der Druck sank unter der Insulinbehandlung pro Prozent Eiweiß. Wurden Insulinödeme ausgeschwemmt, so ergab sich erneut ein Absinken des kolloidosmot. Druckes pro Prozent Eiweiß. (Dtsch. Arch. klin. Med. 165. 235—42. Okt. 1929. Innere Abteilung des Krankenhauses Jönköping.) PAAL.

J. F. Mc Clendon und **James R. Sanford**, *Der Jodgehalt der Gewässer in Maryland in seiner Beziehung zum Kropf*. In den 3 westlichen Counties, in denen Kropf häufig ist, ist das Trinkwasser J-arm. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. 26. 263. Dez. 1928.) WADEHN.

W. Kurkowsky, *Über Gehalt und Ausscheidung der Milchsäure im Blut nach leichter Muskelanstrengung*. Unmittelbar nach Körperarbeit nahm der Milchsäuregeh. des Blutes bei allen untersuchten Personen zu, stärker bei nicht trainierten. Nach Verlauf von $\frac{1}{2}$ Stde. war bei allen der Milchsäurewert wieder zur Norm zurückgekehrt. (Ztschr. ges. exp. Medizin 66. 196—205. 22/6. Leningrad, Staatl. Inst. f. körperl. Ausbildung, Lehrstuhl f. Physiol.) F. MÜLLER.

Max Mecklenburg und **Helene Dau**, *Die Bedeutung des vegetativen Nervensystems für den Wirkungsmechanismus des Phlorrhizins*. Bei Kaninchen wurde eine Niere entfernt, u. die erhaltene Niere entweder von ihrem sympath. oder von ihrem parasympath. Nervensystem getrennt. Darauf erhielten die Tiere Phlorrhizin. Statt der vorher notwendigen 4 mg genügten jetzt schon 2,5 mg, um Zucker im Harn aufzutreten zu lassen. Schon Ausschaltung des Sympathikus im Halsteil führte zu sehr starker Erhöhung der Empfindlichkeit gegenüber Phlorrhizin. Das Gleiche wurde bei gleichzeitiger Dekapsulation beider Nieren u. Entnervung festgestellt. — Sympath., wie parasympath. Nierenerven wirken hemmend auf die Phlorrhizinglucosurie. Die vegetativen Nerven beeinflussen nicht direkt die Phlorrhizinwrkg., sondern indirekt, indem sie die Nierenzellen gleichsam sperren u. so die Phlorrhizinwrkg. eher zur Geltung kommen lassen. (Ztschr. ges. exp. Medizin 66. 500—05. 9/7. Schömberg b. Wildbad, Neue Heilanstalt.) F. MÜLLER.

Hans Horsters, *Studien über den Diabetes mellitus des Menschen*. I. Mitt. *Über den Phosphatkohlenhydratstoffwechsel beim Diabetes mellitus (nach experimentellen und klinischen Untersuchungen)*. Bei Menschen mit gesundem Stoffwechsel u. bei Diabetikern wurde die P-Bilanz u. die Verteilung der säurelöslichen anorgan. Phosphorsäure in Blut, Harn u. Kot festgestellt. Darauf wurde bei Hunden die Verteilung des säurelöslichen P u. des organ. gebundenen P in Muskulatur, Herz u. Leber studiert. Durch *Insulin* fand sich bei Hunden gleichzeitig mit Verdünnung des Blutes um durchschnittlich 20% eine Abnahme des Blutphosphats u. des Blutzuckers um etwa 50%. — Beim Stoffwechsel gesunder Menschen ist die Abnahme nicht so stark, beim Diabe-

tiker mit maximal 12% recht gering. Der organ. gebundene P stieg im Gegensatz dazu im Blut des Stoffwechselgesunden oft mächtig an. Beim Diabetiker ging der Erniedrigung des säurelöslichen P im Blut eine Abnahme des organ. gebundenen P oft parallel oder folgte ihr. — Die Bilanzverss. beim Diabetes verschiedener Schwere deuten nach Ansicht des Vfs. darauf hin, daß Insulin die Verwertung der Kohlehydrate u. der Phosphorsäure zu aktivieren imstande ist. (Ztschr. ges. exp. Medizin 66. 89—128. 22/6. Halle-Wittenberg, Univ. Med. Klinik.) F. MÜLLER.

W. Karatygin und A. Hefter, *Über die Veränderungen der Alkalireserve und des Zuckergehaltes in der Galle bei Einwirkung von verschiedenen physiologischen Reizmitteln*. I. Mitt. *Der Einfluß von Nahrungsreizmitteln*. Die Alkalireserve der Galle schwankt bei Hunden in Nüchternheit zwischen 0 u. 70—80% CO₂; Traubenzucker, Casein oder Pepton, sowie Liebig's Fleischextrakt verschieben die Gallerk. nach der sauren Seite hin, Seifen nach der alkal. — Während der Magensekretion wird die Rk. der Galle nach der alkal. Seite hin verschoben. — Die Zuckerausscheidung durch die Galle wird verstärkt durch Aufnahme von Kohlehydrat, Eiweiß u. Extraktivstoffen, vermindert durch Fett, während W. kaum wirkt. — Im allgemeinen verliefen Änderungen des Zuckergeh. u. der Alkalireserve in der Galle im umgekehrten Sinne. Die Werte der Zuckerausscheidung ändern sich leichter als die der Alkalireserve. (Ztschr. ges. exp. Medizin 65. 183—97. 10/4. Woronesh, Univ., Hospital-therap. Klinik.) F. MÜLLER.

E. Fauré-Fremiet, C. Léon, André Mayer und L. Plantefol, *Der freie Sauerstoff und die Bewegungen der Paramäcien*. Die Kultur von Paramäcien stirbt ab, wenn der O₂-Druck auf einige mm Hg sinkt; der Absterbevorgang geht allmählich vor sich, offenbar abhängig von der Ggw. reduzierender Substanzen. Setzt man nämlich die Paramäcien unter O₂-Mangel aber in ein Milieu, das reichlich reduzierende Stoffe, z. B. Hydrosulfit in noch nicht tox. Konz. enthält, so bleiben die Bewegungen erhalten. (Compt. rend. Soc. Biol. 101. 627—28. 28/6.) OPPENHEIMER.

H. E. Magee, Wm. Anderson und J. M'Callum, *Einige Wirkungen von unzureichender Nahrung auf die rhythmischen Bewegungen des isolierten Darms*. (Quarterly Journ. exp. Physiol. 19. 171—79. 1928. Aberdeen, The Rowett Inst.) WADEHN.

Bruno Rewald, *Über den Phosphatidgehalt der Organe bei Verfütterung großer Mengen von Phosphatiden*. II. (I vgl. C. 1928. II. 1683). Die Verfütterung von 30 g Sojaphosphatiden über 15 Monate an einen Hund war auf das Allgemeinbefinden des Tieres von gutem Einfluß. Die schon früher bei einem ähnlichen, aber nur 6 Monate andauernden Vers. beobachtete Steigerung der Lipide in den Organen wurde bestätigt. Diese Steigerung ging aber nicht über das durch die 6-monatige Fütterung erreichte hinaus. Es tritt demnach ein gewisser Sättigungsgrad der Organe ein, der auch bei vielfach gesteigerter Dosierung nicht überschritten wird. Eine besonders große Lipidsteigerung erfuhren Ovarien, Schilddrüsen u. Pankreas. (Biochem. Ztschr. 208. 179—84. 30/4.) Hamburg.) WADEHN.

Leona Baumgartner, Earl J. King und Irvine H. Page, *Die Abnahme der Knochenphosphatase bei Überfütterung mit bestrahltem Ergosterin*. Die Aktivität der Knochenphosphatase der mit Viganol (MERCK, bestrahltes Ergosterin in Öl) gefütterten Kaninchen ist im Vergleich mit der der Kontrolltiere sehr stark vermindert, 17,27% zu 60,75% abgespaltener Phosphor während 6 Stdn. Der anorgan. u. der Gesamtphosphor der Proben wurden colorimetr. nach der modifizierten BRIGGS-Methode bestimmt. (Biochem. Ztschr. 213. 170—76. 23/9. München, Chem. Abt. d. Dtsch. Forschungsanst. f. Psychiatrie, Kaiser Wilh.-Inst.) WEIDENHAGEN.

M. Bürger und W. Winterseel, *Sterinausscheidung und Sterinbilanz bei totalem Gallengangverschluss*. Es wurde der Cholesteringeh. des Blutes bei gesunden Menschen u. bei an Lebereirrhose Erkrankten nach Zufuhr von Cholesterin verfolgt. Im Gegensatz zu den Befunden bei Gesunden wurde bei den Leberkranken eine mehr oder weniger schwere Störung der Fett- u. Cholesterinresorption konstatiert. — Bei gesunden Menschen findet man das in der Nahrung enthaltene, wie das in Öl gel. als Zulage hinzugegebene Cholesterin in den ersten 6 Tagen im Kot nur zum Teil. Bei den Leberkranken fand sich wesentlich mehr Sterin im Kot. Immerhin blieb die Bilanz für Sterin auch hier noch gerade positiv. Etwa 50% der Gesamtsterine im Kot waren als Cholesterin vorhanden. — Es scheint die Entstehung von Koprosterin erst nach Resorption seiner Muttersubstanz, des Cholesterins, einzutreten, u. dadurch begünstigt zu werden. (Ztschr. ges. exp. Medizin 66. 459—74. 9/7. Kiel, Univ., Med. Klinik.) F. MÜLLER.

A. Worobjew und I. Żurawlew, *Über den Einfluß des Lecithins auf die Erregbarkeit der Großhirnrinde*. Wenn man soviel *Ovolecithin* ins Blut von Hunden

einführt, daß die Menge nicht unter 0,01% beträgt, so beobachtet man eine Steigerung der Erregbarkeit der psychomotor. Zentren, Zunahme der Muskelkontraktionen bei farad. Reizung u. Herabsetzung der Reizschwelle. Dasselbe Ergebnis wurde in noch deutlicherem Grade bei direkter Einw. der Lecithinemulsion auf die Großhirnrinde erzielt. (Ztschr. ges. exp. Medizin 66. 206—11. 22/6. Ukrain. Organo-therap. Inst., Physiol. Lab.) F. MÜLLER.

K. Hoesch, *Beiträge zur Magenfunktion. I. Mitt. Über die Phosphate im reinen Magensaft.* Phosphatunterss. mit der Mikromethodik von HOLTZ. Im Magensaft wurden hauptsächlich ionisierte Phosphate gefunden u. nur geringe Mengen organ. P. Durch das Duodenalsondierungsverf. ließ sich zeigen, daß die Phosphate in reinem Sekret nicht aus der Nahrung stammen müssen, sondern von vornherein vorhanden sind, ebenso nach einem Alkohol- oder Coffeinprobetrunk, Histamininjektionen u. bei patholog. Magenveränderungen. Die Drüsenzellen des Magens sollen Phosphorsäure sezernieren. Die geringste Phosphorsäureausscheidung wurde bei saurer Rk. ermittelt, die größte bei alkal. bzw. neutraler Rk. Dieser Antagonismus wird in Zusammenhang gebracht mit den Befunden über alkal. Rk. der Drüsenzellen u. Phosphorsäureausscheidung im Harn. (Dtsch. Arch. klin. Med. 165. 201—12. Okt. 1929. Medizinische Klinik Frankfurt a. M.) PAAL.

B. Purjesz und J. Kup, *Tiereperimentelle Untersuchungen über die Ausscheidungsfunktion der Darmwand.* Bei Hunden wurden, um die Ausscheidung von Stoffen allein aus dem Darm zu verfolgen, einzelne Darmabschnitte auf verschiedene Weise voneinander getrennt u. meist auch beide Nieren entfernt. Untersucht wurde $HgCl_2$, KJ , Harnstoff, Benzopurpurin u. ein Bitterwasser. Die Ausscheidung erfolgte im ganzen Magendarmkanal nach intravenöser Zufuhr der genannten Stoffe. Sowohl im Dickdarm, wie im Dünndarm wurden patholog. anatom. Veränderungen konstatiert, auch wenn diese Darmteile voneinander getrennt waren. Im allgemeinen waren die Veränderungen mundwärts vom Coecum aus stärker als nach dem Mastdarm hin, also als in dem Dickdarm. (Ztschr. ges. exp. Medizin 66. 419—35. 9/7. Szeged [Ungarn], Univ., Inst. f. patholog. Anatomie u. Histol., Med. Klinik.) F. MÜLLER.

W. Griesbach, *Über die Verwertung einiger Zucker im Muskel.* Der Stoffwechsel im Muskel wurde durch Durchströmungsverss. in dem BORNSTEIN'schen App. studiert. *Lävulose* u. *Dextrose* verschwinden bei dieser Durchströmung der überlebenden Extremitäten in ziemlich erheblichem Umfange. Eine Umwandlung von *Lävulose* in *Dextrose* zeigte sich nicht. — Die Milchsäurebdg. konnte nicht verfolgt werden, da der Milchsäuregeh. des Durchströmungsblutes weitgehend von der O_2 -Versorgung des Präparates abhängt. Auch über die Bldg. von Glykogen ließ sich nichts Bestimmtes sagen. — *Galaktose* verschwindet nicht. — *Mannose* verschwand in 2 mit Kälberblut ausgeführten Verss. nicht, dagegen in anderen, in denen mit Hundeblut durchströmt wurde. (Ztschr. ges. exp. Medizin 65. 172—78. 10/4. Hamburg, Pharmakolog. Inst. d. Allg. Krankenh. St. Georg.) F. MÜLLER.

W. Griesbach, *Über den Fettsäureabbau in der überlebenden Hundemuskulatur.* II. Mitt. (I. vgl. C. 1928. I. 1788; vgl. auch vorst. Referat.) Bei der gleichen Versuchsanordnung war durch Zusatz niederer Fettsäuren zum Durchströmungsblut Bldg. von *Aceton* nicht konstatiert worden. Auch bei energ. Muskeltätigkeit durch elektr. Reizung wurde keine *Aceton*bdg. aus niederen Fettsäuren gefunden. Zugesetzte *Acetylssigsäure* wurde während der Tätigkeit des Muskels nicht schneller zerstört als in der Ruhe. (Ztschr. ges. exp. Medizin 65. 179—82. Hamburg, Pharmakolog. Inst. d. Univ., Allg. Krankenh. St. Georg.) F. MÜLLER.

Carl Bachem, *Sammelreferat aus dem Gebiete der Pharmakologie (April bis Juni 1929).* (Vgl. C. 1929. II. 2218.) (Ztrbl. inn. Med. 50. 898—906. 946—53. 12/10.) PFLÜ.

Wolf Rabinowitsch, *Untersuchungen über die alveolare Kohlensäurespannung bei natürlichem Schlaf und bei Wirkung von Schlafmitteln.* Die alveolare CO_2 -Spannung wurde mittels der Nasenventilmethode von W. TRENDELENBURG gemessen (Gasanalyse nach ZUNTZ-DURIG). Bei natürlichem Schlaf stieg die CO_2 -Spannung. Die Spannungskurve kann als Maß der Schlaftiefe dienen. Beim *Chloralhydratschlaf* nimmt die CO_2 -Spannung ab u. die Atemfrequenz zu. Das Mittel erregt also gleichzeitig das Atemzentrum u. narkotisiert die Hirnrinde. Daher kann die Spannungskurve hier nicht als Maß für die Schlaftiefe dienen. (Ztschr. ges. exp. Medizin 66. 284—90. 22/6. Berlin, Univ., Physiol. Inst.) F. MÜLLER.

Soma Weiss, *Die therapeutischen Indicationen und die Gefahren der intravenösen Anwendung des phenyläthylbarbitursäuren Natriums (Natrium-Luminal) und anderer*

Barbitursäurederivate. Bericht über klin. Erfahrungen mit Barbitursäurederiv. (Amer. Journ. med. Sciences 178. 390—405. Sept. Boston [Mass.], Harvard Med. School.) OHLE.

D. L. Drabkin, I. S. Ravdin, J. C. Hirst und M. E. Lapham, *Die Wirkung der Amytalanästhesie auf den Uterus und ihr Gebrauch bei der Geburtshilfe*. Bericht über klin. Erfahrungen mit Amytal. (Amer. Journ. med. Sciences 178. 379—83. Sept. Univ. of Pennsylvania.) OHLE.

I. Alexejew-Berkmann, *Die Wirkung der Calcium- und Strontiumsalze auf Diurese, pH im Harn und Pulsfrequenz beim Hunde*. An Hunden wurden die beiden Harnleiter mitsamt der Harnblasenschleimhaut in eine Hautwunde eingenäht u. dann nach Zufuhr von 0,06 g Ca pro kg in 100 W. der Einfluß auf die Nierentätigkeit verfolgt. In der 1. Stde. sank die Diurese deutlich, in den folgenden stieg sie an, u. zwar etwas stärker als nach der gleichen Menge reinen W. 6 mg Ca pro kg in 100 W., durch den Mund oder Mastdarm zugeführt, zeigten keine deutliche Wrkg.; 120 mg pro kg in 100 W. wirkten giftig, dabei sank die Diurese in der 1. Stde. stark, stieg dann an u. blieb 3—4 Stdn. stark vermehrt, so daß die Gesamtmenge an Harn während 6 Stdn. fast doppelt so groß war, als nach der gleichen Menge reinen W. — Unl. Ca-Salze, wie CaCO₃, durch den Mund zugeführt, veränderten die Diurese nicht. — Durch den Mastdarm zugeführte Ca-Salze verminderten die Diurese im allgemeinen stärker als Zuführung der gleichen Menge per os. (Ztschr. ges. exp. Medizin 66. 408—18. 9/7. Leningrad, Inst. f. exper. Med., Physiolog. Abt.) F. MÜLLER.

D. Scherf, *Untersuchungen über die Entstehungsweise der Extrasystolen und der extrasystolischen Allorhythmien*. III. Mitt. *Über den Einfluß der Herznerven auf die Extrareizbildung in der Kammer des mit Aconitin vorbehandelten Säugetierherzens*. Aconitin (amorph) bewirkt beim Hundeherzen (im Elektrokardiogramm genau untersucht) zunächst Verlangsamung des Sinusrhythmus, auch nach Durchschneidung der Vagusnerven. Oft tritt Arrhythmie ein, u. in der Folge Beschleunigung der Herz-tätigkeit. Im Verlauf der Vergiftung wurde dann Dissoziation zwischen Vorhof u. Kammer konstatiert. Es folgte langdauernde (20—75 Min.) regelmäßige Bigeminie. — Die Befunde über Reizung der Herznerven u. Extrasystolen sind von speziell physiolog. Bedeutung. (Ztschr. ges. exp. Medizin 65. 198—221. 10/4. Wien, I. Med. Univ.-Klinik, Inst. f. allg. u. exp. Pathol.) F. MÜLLER.

D. Scherf, *Untersuchungen über die Entstehungsweise der Extrasystolen und der extrasystolischen Allorhythmien*. IV. Mitt. *Wirkung der Vagusreizung auf die Reizbildung und Kontraktibilität des Vorhofes nach Aconitinvorbehandlung; Atropin- und Cholinversuche*. (III. vgl. vorst. Ref.) Die Erregung des peripheren Hemmungsapparates im Herzen mittels Aconitin konnte durch Atropin beseitigt werden. Die Bigeminie konnte fortbestehen, auch wenn die Vagusendapparate durch Atropin gelähmt waren. — Die Reizung der Vagusenden durch Cholin wurde eingehend untersucht. Es ruft auch am vollkommen atropinisierten Herzen Extrasystolen hervor. (Ztschr. ges. exp. Medizin 65. 222—54. 10/4. Wien, I. Med. Univ.-Klinik, Inst. f. allg. u. exp. Pathologie.) F. MÜLLER.

D. Scherf, *Untersuchungen über die Entstehungsweise der Extrasystolen und der extrasystolischen Allorhythmien*. V. Mitt. *Wirkung des Kaliums und Calciums auf die Reizbildung des mit Aconitin vergifteten Säugetierherzens*. (IV. vgl. vorst. Ref.) Wenn nach genügender Vorbehandlung mit Aconitin Cholin oder Acetylsymkolin intravenös zugeführt wurde, so trat dieselbe Wrkg. ein wie bei farad. Vagusreizung: Extrasystolen, die sich häufen bis zu tachykard. Anfällen. Cholin fördert die Extrareiz-bldg. auch am atropinisierten Herzen. — Kleine K-Mengen wirken ebenso wie Acetylcholin oder farad. Vagusreizung auch am atropinisierten Herzen, wenn K intravenös u. damit den Coronargefäßen zugeführt wurde. Ca beseitigt in jedem Vergiftungsstadium etwa bestehende Extrasystolie, es trat Sinusrhythmus hervor. — Im Gegensatz zur Nervenreizung u. Cholin wirkten K u. Ca auf alle Herzzentren in gleicher Weise. (Ztschr. ges. exp. Medizin 65. 255—75. 10/4. Wien, I. Med. Univ.-Klinik, Inst. f. allg. u. exper. Pathologie.) F. MÜLLER.

Nikolai Schilow, Iwan Speransky und Nikolai Speransky, *Über die physiologische Wirkung der hypertonischen Lösungen von anorganischen Salzen*. Die Beobachtungen an an schwerer Arteriosklerose leidenden Personen nach intravenöser Injektion hypert. , nur arteigene, anorgan. Salze enthaltender Lsgg. zeigten, daß die Konz. des Cholesterins im Blut anstieg, u. daß das Verhältnis von Ca⁺⁺ zu K⁺-Ionen sich änderte. — Es wird darauf eine Theorie aufgebaut, nach der die Blutgefäßwände zuerst Anionen adsorbieren, u. daß bei der Bekämpfung der Arteriosklerose u. der

Blutacidose die Beeinflussung der Pufferkapazität des Blutes durch hyperten. Lsgg. von Wichtigkeit ist. (Ztschr. ges. exp. Medizin 66. 395—407. 9/7. Moskau, Zentral-krankenhaus d. Nordeisenbahnen, Wiss.-chem. Forsch.-Inst., Lab. f. anorgan. Chemie.) F. MÜLLER.

L. Friedmann, E. Buch und J. Deichsel, *Über den Einfluß kleiner Jodkalimengen auf den erhöhten Blutdruck*. Wiederholte kurzfristige Blutdruckmeßreihen bei 25 Hypertonikern nach KJ-Gaben. Nur bei gutartigen Hypertonien mäßige Blutdrucksenkung, bei nierengeschädigten Patienten Steigerung. (Dtsch. Arch. klin. Med. 165. 243—44. Okt. 1929. Medizin'sche Poliklinik Bonn.) PAAL.

P. Gorski, *Zur Frage der Wirkung des Chlorcalciums auf die Gefäße der isolierten Niere*. Die an isolierten Kaninchen- u. Katzennieren durchgeführten Beobachtungen zeigten, daß CaCl_2 in schwachen Konz. (1:1000) die Nierengefäße erweitert, dadurch den Blutstrom durch die Niere beschleunigt u. infolgedessen diuret. wirkt. (Ztschr. ges. exp. Medizin 66. 355—58. 9/7. Kasan.) F. MÜLLER.

K. E. Greinacher, *Vorübergehende Glykosurie bei Leuchtgasvergiftung ohne Blutzuckersteigerung*. (Dtsch. Arch. klin. Med. 165. 247. Okt. 1929.) PAAL.

F. Pharmazie. Desinfektion.

Ludwig Kroeber, *Studienergebnisse einer Reihe von Fluidextrakten aus heimischen Arzneipflanzen*. Angabe der Unters.-Ergebnisse von *Extractum Symphyti officinalis fluidum* (Beinwellfluidextrakt) u. von *Extractum Chelidonii majoris fluidum* (Schellkrautfluidextrakt). (Pharmaz. Zentralhalle 70. 503—06. 8/8. 597—600. 19/9. München-Schwabing.) L. JOSEPHY.

Gregor Kogan, *Über Ipecacuanha-Arzneiformen*. Es wurden frische Ipecacuanha-aufgüsse nach D. A.-B. VI, trockene Infusa nach DIETERICH u. Infusa concentrata nach dem russ. bzw. norweg. A.-B. auf Alkaloidgeh. untersucht. Die Ergebnisse zeigen, daß Infusum conc. liquidum dem Alkaloidgeh. der Droge am nächsten ist; die trockenen Infusa enthielten etwa $\frac{3}{4}$, die frischen Infusa etwa $\frac{1}{2}$ des Alkaloidgeh. des Infusum conc. liquidum 10:1. Außer den Alkaloiden werden auch die anderen Inhaltsstoffe der Droge verschieden extrahiert, da die Extraktionsfl. auch verschieden sind, nämlich 1. W., 2. W.-A.-Gemisch, 3. HCl. Es kann also die eine Form des Aufgusses nicht durch die andere ersetzt werden. (Pharmaz. Zentralhalle 70. 600—02. 19/9. Leningrad.) L. JOSEPHY.

Paul Gloess, St.-Mande, Frankreich, *Gewinnung organischer Jodverbindungen aus Seetang* (Nachtrag zu F. P. 643 534; C. 1928. II. 2587) durch Extraktion der getrockneten Pflanzen mit W. u. Auspressen u. Wiederholung der Extraktion, bis alles Jod extrahiert ist. Der wss. Extrakt wird entweder als solcher im Vakuum bei möglichst tiefer Temp. eingetrocknet oder er wird mit Pb- oder Cu-Sulfat oder -Chlorid in die unl. Pb- oder Cu-Organojodverb. übergeführt, die mit Eisenfeilspänen in l. Eisenverb. übergehen; diese werden mit Soda in die l. Na-Salze übergeführt. Die Jodsalze dienen zu therapeut. Zwecken. Die anfallenden Rückstandswässer eignen sich wegen ihres Salzgeh. als Düngemittel. Die in den Tangrückständen enthaltenen schleimigen Stoffe werden mit Sodalsg. extrahiert u. mit Säuren ausgefällt; sie dienen insbesondere als Bindemittel u. Überzüge für die verschiedenen Zwecke, z. B. zum Leimen von Textilien u. Papier, beim Drucken, zum Konservieren von Fischen u. dgl. durch Überziehen derselben, bei der Herst. von künstlicher Seide, photograph. Filmen, als Flockungsmittel beim Reinigen von Fil. u. a. m. (A. P. 1 710 255 vom 2/7. 1927, ausg. 23/4. 1929.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Heinrich Jensch, Frankfurt a. M.-Höchst), *Darstellung von 1-Amino-3-dialkylamino-2-propanolen* der allgemeinen Zus. $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}<$, worin N tertiären Charakter hat, dad. gek., daß man entweder 3-Halogen-2-oxypropylphthalimid auf sek. Basen einwirken läßt u. den Phthalsäurerest abspaltet oder nach vorheriger Abspaltung des Phthalsäurerestes das 3-Halogen-2-oxypropylamin mit sek. Basen zur Umsetzung bringt. — Hierzu vgl. Schwz. P. P. 130 697 u. 131 960; C. 1929. II. 350. 2370; E. P. 276 012; C. 1929. II. 1214. Nachzutragen ist folgendes: 3-Chlor-2-oxypropylphthalimid (I) liefert mit Diäthylamin (II) in A. durch Erhitzen am Rückfluß α -Amino- β -oxy- γ -diäthylaminopropan, Öl, Kp.₂₀ 114—115°; das Hydrochlorid ist sehr hygroskop. Zur gleichen Verb. gelangt man durch Einw. von II auf 3-Chlor-2-oxypropylaminhydro-

chlorid durch Erhitzen in A. — Aus I u. *Piperidin* entsteht die Verb. $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NC}_5\text{H}_{10}$, Öl, Kp.₂₉ 148—150°, bei längerem Stehen erstarrend. Durch Ansäuern der äth. Lsg. der Base mit alkoh. HCl wird das *Dihydrochlorid* erhalten, F. 181°, sl. in W. — Aus I u. *Monomethylanilin* entsteht *3-Phenylmethylamino-2-oxypopylamin*, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, Kp.₃₀ 205—210°, Krystalle aus A., F. 71°, F. des Dihydrochlorids 201° (Zers.). Die Verb. haben blutzuckersenkende Wrkg. (D. R. P. 479 354 Kl. 12 q vom 14/8. 1926, ausg. 15/7. 1929.) ALTPETER.

Vereinigte Chemische Werke Akt.-Ges., Berlin-Charlottenburg, Herstellung von *Cholinmonoborat*. (D. R. P. 479 016 Kl. 12 q vom 9/7. 1927, ausg. 4/7. 1929. — C. 1929. I. 1585 [E. P. 293 438].) ALTPETER.

E. Merck, Chemische Fabrik, Darmstadt, *Entgiften von Scopolamin* durch Vermischen mit der 10—50-fachen Menge *Ephedrin*. Durch die antagonist. Wrkg. des letzteren wird die atem- u. herzlähmende Giftwrkg. des Scopolamins beseitigt, so daß die Anwendung größerer Dosen möglich ist. (E. P. 278 693 vom 24/9. 1927, Auszug veröff. 30/11. 1927. D. Prior. 11/10. 1926.) ALTPETER.

Kalle & Co. Akt.-Ges., (Erfinder: Hans Altgelt), Biebrich a. Rh., Gewinnung von *Enzymen aus Lösungen in fester, haltbarer Form*. (D. R. P. 479 285 Kl. 12 p vom 4/7. 1924, ausg. 13/7. 1929. — C. 1927. I. 917 [A. P. 1 590 663].) ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Darstellung der wirksamen Stoffe aus *Hypophysenvorderlappen*, dad. gek., daß die frischen Ausgangsstoffe mit W. u. organ. Lösungsmm. behandelt werden. — Z. B. werden fein zerkleinerte *Hypophysenvorderlappen* mehrmals mit k. Aceton extrahiert, die Lsg. im Vakuum eingeengt u. der Rückstand in wss. *Diäthylin* gel. Die Lsg. hat oestrushemmende Wrkg. Durch Extraktion des acetounl. Rückstandes mit W. erhält man den oestrusauslösenden Anteil. Zur Auslaugung ist neben W. von $\text{pH} = 2,5-9$ auch physiolog. NaCl-Lsg. oder RINGER-Lsg. verwendbar. (Hierzu vgl. E. P. 283 493; C. 1929. II. 2347.) (E. P. 291 018 vom 23/5. 1928, Auszug veröff. 18/7. 1928. D. Prior. 23/5. 1927.) ALTPETER.

Schering-Kahlbaum Akt.-Ges., Berlin, Gewinnung von *Hormonen aus Harn* durch Behandlung des zweckmäßig konz. Harns mit adsorbierend wirkenden Mitteln wie *Kohle*, *Kieselgur* unter Verrühren oder durch Filtrieren über solche Stoffe. Aus dem Adsorbens können die Hormone durch Auslaugen mit geeigneten Lösungsmm. als Hormone bestimmter Einzelwrkg. wie *Ovarialhormon* (mit organ. Lösungsmm.) oder *Hypophysenhormon* (mit wss. Fl. geeigneter pH) abgetrennt werden. Auch kann der Harn zuerst mit einem Lösungsm extrahiert u. hierauf mit einem Adsorbens behandelt werden. (E. P. 310 056 vom 20/4. 1929, Ausg. veröff. 12/6. 1929. Prior. 21/4. 1928.) ALTPETER.

Egon Rosenberg, Berlin-Schöneberg, *Vorrichtung zur Gewinnung von mit Radiumemanation angereicherter Flüssigkeit*, bestehend aus einem zylindr. Behälter mit darin eingepaßtem, hin u. her beweglichem Kolben, welcher auf einer Kolbenseite mit einem radioakt. Präparat u. auf der entgegengesetzten Kolbenseite mit einem Auslaß für emanationshaltige Fl. versehen ist u. an dem eine Umleitung für den Transport von aktiviertem Gas auf der einen Kolbenseite in den Fl.-Raum auf der anderen Seite vorgesehen ist. — Das Radiumpräparat aktiviert unmittelbar nur das Gas u. ist gegen jede Einw. durch die Fl. geschützt. Die Bewegungen des Kolbens drücken das Gas in den mit Fl. angefüllten Raum, wo es durch Schütteln verlustlos in die Fl. überführt wird. (D. R. P. 479 371 Kl. 21 g vom 10/12. 1927, ausg. 13/7. 1929.) HEINE.

Franz Duberow, Berlin, Herstellung von besonders wirksamen *Moorpräparaten*, vorwiegend zu *Badezwecken*, dad. gek., daß Moor durch ultraviolette Strahlen aktiviert wird. — Z. B. wird *Mooreerde* mit W. u. NaHCO_3 vermahlen u. bei 50° in dünner Schicht mit Hg-Licht bestrahlt. Durch Zusatz von Katalysatoren wie z. B. aus Carbonylen oder elektrolyt. hergestellten Metallschwämmen, Fe- oder Ni-Schlamm soll die Mooreerde besonders stark in der therapeut. Wrkg. verbessert werden. Auch kann vor der Bestrahlung der Ausgangsstoff auf etwa 120° unter Druck u. Einpressen von Luft vorbehandelt werden. (D. R. P. 484 279 Kl. 30 h vom 27/11. 1927, ausg. 12/10. 1929.) ALTPETER.

Rudolf Rusteberg, G. m. b. H., Danzig-Langfuhr, *Kosmetisches Mittel*, bestehend aus den bei der Entbitterung von Lupinensamen mit sauren oder alkal. Wässern abfallenden neutralisierten u. entsprechend konz. Laugen, die mit bekannten, konservierenden u. duftenden Stoffen versetzt worden sind. — Das Mittel, dem Cumarin, Menthol, A., $\text{B}(\text{OH})_3$, H_2O_2 usw. zugesetzt werden können, soll zur Reinigung der Haut verwendet werden. (D. R. P. 484 139 Kl. 30 h vom 17/3. 1927, ausg. 10/10. 1929.) ALT.

W. Harrison Martindale and W. Wynne Westcott, The extra pharmacopoeia of Martindale and Westcott. Rev. by W. H. Martindale, 19th ed. (In 2 vols.) Vol. 2. London: Lewis 1929. (760 S.) 8°. 22 s 6 d. net.

G. Analyse. Laboratorium.

S. Pexton und W. K. Hutchison, *Die Aufsammlung von Gas über Quecksilber mit konstanter Geschwindigkeit*. Vff. verweisen auf die Mängel des „Huntly“-Gas-aufsammlers, die schon WEIGHT (C. 1928. II. 2385) betont hat: Es treten bei ihm Schwankungen in der Aufsammlungsgeschwindigkeit von 50% auf. Es wird ein App. beschrieben, der diese Fehler vermeidet; er beruht auf Wasserverdrängung durch fallendes Hg; dabei reguliert eine capillare Rohrstelle im Strömungsweg des W. den Druck auf konstante Größe. Es wird die mathemat. Theorie des App. entwickelt u. gezeigt, daß bei bestimmter Dimensionierung seiner Einzelteile die Konstanz der Gasaufsammlungsgeschwindigkeit am besten gewahrt bleibt. Die den App. in seinen Einzelteilen darstellenden Figuren sind im Original einzusehen. Kontrollverss. ergeben eine sehr befriedigende Konstanz der Gasaufsammlungsgeschwindigkeit. (Journ. Soc. chem. Ind. 48. Transact. 242—44. 9/8. Lab. der Gas Light and Coke Comp.) FKBG.

J. E. Shrader, *Ein einfaches Luftthermometer*. Beschreibung eines besonders einfachen gegen Zerbrennen geschützten Luftthermometers, dessen Glaskolben sich in einem mit Hahn versehenen Metallgehäuse befindet, welcher das Einleiten von Dampf u. Ablassen von Schmelzwasser ermöglicht. (Journ. opt. Soc., America 19. 162—63. Sept. Philadelphia, Drexel Inst.) ASCHERMANN.

Chas. T. Knipp und P. C. Ludolph, *Hochvakuumtechnik*. — *Untersuchung des Einflusses der Ionisierung auf die Pumpgeschwindigkeit*. Beschreibung einer zwei-stufigen Quecksilberdampf-pumpe mit Innenkühler u. eingeschmolzenen Elektroden zum Anlegen von Hochspannung. Es wird festgestellt, daß, wenn die Gasentladung die gleiche Richtung wie der Luftstrom hat, d. h. wenn die Elektronen ihm entgegenfliegen, die Pumpwrkg. verlangsamt wird, da die negativen Ionen unter dem Einfluß des elektr. Feldes sich der Luftströmung entgegen bewegen. Ist die Entladung hingegen dem Luftstrom entgegengesetzt, so wird dieser beschleunigt u. zwar beispielsweise um mehr als 90%, wenn der Pumpdruck 0,1 mm Hg u. das Vorrakuum 0,49 mm betragen. (Journ. opt. Soc. America 19. 152—57. Sept. Illinois, Physikal. Labor. d. Univ.) ASCHERMANN.

John Hume, *Thermostat zum Anschluß an das Wechselstromnetz*. Beschreibung eines direkt an das Wechselstromnetz anzuschließenden Thermostaten für ein Bad von 150 l H₂O, welches 5 Monate lang Tag u. Nacht mit einer größten Abweichung von 0,001° auf konstante Temp. gehalten wurde. Der Thermoregulator war mit 135 cem Toluol gefüllt. (Journ. opt. Soc. America 19. 158—61. Sept. Leeds, Anorg. Inst. d. Univ.) ASCHERMANN.

A. H. W. Aten und L. M. Boerlage, *Die Bestimmung der Leitfähigkeit von Elektrolyten mit Wechselstrom niedriger Frequenz*. (Vgl. C. 1921. II. 869; vgl. auch C. 1929. II. 2227.) Es wurde ein Vergleich zwischen den Messungen von elektr. Widerständen mit einem käuflichen Wechselstromgalvanometer (LEEDS u. NORTIRUP, bei 1000 Ω Widerstand Empfindlichkeit = 0,025 μA.) bei der Frequenz 50 u. mit einem Telefon bei den Frequenzen 1100 u. 2300 gezogen. Dabei wurde gezeigt, daß mit einer Zelle geeigneter Konstruktion Widerstände oberhalb 200 Ω mit dem Galvanometer mit einer relativen Genauigkeit von 0,01% gemessen werden können. Widerstände größer als 10 000 Ω lassen sich besser mit dem Galvanometer messen als mit dem Telefon, weil bei den Messungen mit höherer Frequenz, besonders im W.-Bade, Fehler entstehen durch elektrostat. Kapazität u. durch kapazitive Erdverb., die sich nicht in einfacher Weise beseitigen lassen. Es wurde eine Schaltungsweise angegeben, welche gestattet, direkt die spezif. Leitfähigkeit abzulesen, u. eventuell auch den Einfluß der Polarisation u. der Temp. zu beseitigen. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48. 698—710. 15/7. Amsterdam, Univ.) WRESCHNER.

F. C. Hymas, *Photochemische Methoden zur Eichung ultravioletter Strahlenquellen*. Drei chem. Methoden zur Eichung von Ultraviolettlampen wurden untersucht. Die 1. Methode beruht auf dem Freiwerden von Cl₂ aus CCl₄ (2 CCl₄ = C₂Cl₆ + Cl₂). Die 2. Methode benutzt die Zers. von Oxalsäure mit Uranylsulfat als Katalysator. Die Prodd. dieser Rk. sind CO₂ u. HCOOH. Die 3. Methode beruht auf der Zers. von KJ. Der Einfluß von Belichtungsdauer, Temp. u. Alter der Lampe auf alle drei Methoden

wurde untersucht. Methode 1 ist unbefriedigend, da die Rk.-Geschwindigkeit mit der Zeit zunimmt. Die beiden anderen Methoden ergeben nicht gleiche Resultate, da sie für verschiedene Spektralgebiete verschieden empfindlich sind. (Quarterly Journ. Pharmac. Pharmacol. 2. 281—91. April/Juni.) WRESCHNER.

Beverly L. Clarke und Leland A. Wooten, *Die Anwendung differential-potentiometrischer Titration zur Bestimmung schwacher Säuren in verdünnter Lösung*. Es wird ein App. u. eine Methode beschrieben zur differentialpotentiometr. Titration schwacher Säuren in Konz. bis herunter zu 0,0004-n. Es wird eine Theorie der Methode gegeben u. eine Methode zur Best. des Endpunktes abgeleitet. (Journ. physical Chem. 33. 1468—80. Okt. Bell Telefon Labor.) WRESCHNER.

Grégoire Gutzeit, *Über eine Methode der qualitativen Schnellanalyse. II. Methode der Schnellanalyse nach dem „Tüpfel“-Verfahren für die häufigsten Kationen und Anionen*. (I. vgl. C. 1929. II. 2228.) Die früher beschriebenen zahlreichen spezif. Rkk. unter weitgehender Benutzung von organ. Reagenzien (Tüpfelrkk. für die durch Filtrierpapier aufgesogenen u. teilweise durch verschiedene Diffusion darin getrennten Lsgg.) ermöglichen einen regelrechten Analysengang, der eingehend mit Abbildungen einiger Rkk. beschrieben wird. Es wird auch ein abgekürztes Verf. (Schnellanalyse) geschildert. (Helv. chim. Acta 12. 829—50. 1/10. Genf, Univ., Lab. f. analyt. Chemie.) R. K. MÜLLER.

Elemente und anorganische Verbindungen.

A. Benedetti-Pichler, *Fortschritte in der Mikroanalyse*. Zusammenfassender Vortrag. Besonders eingehend werden Verss. aus dem Grazer Institut mitgeteilt, die Beobachtung von „Schlieren“ zu verfeinern. Die erforderliche, verhältnismäßig einfache Apparatur, die gestattet, die „Stärke“ der Schlierenbildg. objektiv zu messen, wird beschrieben. Die Schlierenmethode ist vorteilhaft, um die Konz. einer Lsg. durch Vergleich mit Standardlsgg. zu bestimmen, ferner um die Reinheit eines Präparats zu prüfen (Vergleich mit Standardpräparat sowie verschiedener Siede- bzw. Schmelzfraktionen miteinander), sowie schließlich zum Nachweis von Fermenten usw. Näheres im Original. (Ztschr. angew. Chem. 42. 954—59. 28/9. Graz, Techn. Hochsch.) KLEMM.

—, *Prüfung von Schwefelsäure auf Wasser*. Der W.-Geh. von H_2SO_4 läßt sich durch Zugabe von 1% $BaSO_4$ bestimmen. Bei H_2SO_4 bis herab zu 93% bildet sich eine Verb. $BaSO_4 \cdot H_2SO_4$, die in Lsg. bleibt; unter diesem Prozentgeh. bildet sich eine unl. Verb. $BaSO_4 \cdot 2H_2SO_4 \cdot H_2O$ in Form von Nadeln. Bei Säuren unter 83% die für Trockenzwecke nicht mehr in Frage kommen, setzt sich das $BaSO_4$ als pulveriger Nd. ab. (Text le Colorist, 51. 615. Sept.) BRAUNS.

Walter Rudolph, *Über den Ersatz von metallischem Quecksilber durch Quecksilbersulfat beim Aufschluß nach Kjeldahl*. Vf. schlägt vor, das metall. Hg beim KJELDAHL-Aufschluß von Futtermitteln wegen der großen Giftigkeit von Hg durch $HgSO_4$ zu ersetzen. Vergleichende Analysen ergeben die Brauchbarkeit des Hg-Salzes. (Landwirtschl. Vers.-Stat. 109. 123—25. Sept.) TRÉNEL.

Harry Dugald Keith Drew und Charles Raymond Porter, *Die Mikrobestimmung von Selen und Tellur in organischen Verbindungen*. Zur Best. von Se in 5 bis 20 mg Ausgangssubstanz wird nach Erhitzen auf 250° mit HNO_3 das Cariusrohr abwechselnd mit W. u. konz. HCl gespült u. in die saure Lsg. (ca. 10 ccm) auf dem Wasserbad SO_2 eingeleitet; der Nd. wird nach Koagulation bei 100° durch einen PREGLSCHEN Goochtiegel mit capillarem Ansatz filtriert, bei 110° im Luftstrom getrocknet u. gewogen. — Für die Mikrobest. von Te wird das Verf. von LENHER u. HOMBERGER (Journ. Amer. chem. Soc. 30 [1908]. 387) entsprechend modifiziert. Auch Cl u. Br lassen sich mikrochem. in Te-Verbb. bestimmen durch Zers. mit konz. HNO_3 , J nach KOH-Behandlung durch Fällen mit k. $AgNO_3$ -haltiger HNO_3 . (Journ. chem. Soc., London 1929. 2091—95. Sept. Birmingham, Univ.) R. K. MÜLLER.

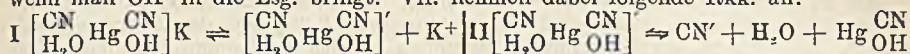
C. Tama, *Schnellanalyse in der Metallgießerei*. Bei den chem.-analyt. Verff. hat man die Wahl zwischen sogenannten gravimetr. u. volumetr. Verff. Die erstgenannten scheiden im allgemeinen als Schnellanalyse aus. Dagegen können die volumetr. Verff. verhältnismäßig schnell durchgeführt werden. Für die Zwecke der Schnellbest. im Betriebe haben sich weiter die Schnellelektrolyse u. die Spektralcolorimetrie als geeignet erwiesen. (Ztschr. Metallkunde 21. 342—43. Okt.) KALPERS.

Harry Baines, *Eine volumetrische Methode zur Bestimmung von Silber in Gegenwart von Halogeniden und Cyaniden*. Zur Best. von Ag in Ggw. von Halogeniden u. Cyaniden löst Vf. alles Ag in einem geringen Überschuß KCN-Lsg. (etwa 13 g

KCN + 5 ccm NH₃, D. 0,880, in 1 l), titriert dann mit $\frac{1}{10}$ -n. J-Lsg. (zweckmäßig nach dieser Methode gegen AgNO₃ eingestellt) in 2 Stufen zurück a) nach KCN + J₂ = KJ + CNJ bis zur Opalescenz durch AgJ-Ausscheidung (diese wird befördert durch Ggw. von Elektrolyten, wie NaCl oder KNO₃), b) nach KAg(CN)₂ + 2 J₂ = KJ + AgJ + 2 CNJ in Ggw. von Stärkelsg. bis zur Blaufärbung, deren Erkennung neben der durch CNJ bedingten Rotfärbung durch Verd. erleichtert wird. Geeignete Farbstoffe für die Verwendung als „J-Körper“ nach FAJANS (C. 1924. II. 1610) konnten nicht gefunden werden. Die Methode hat sich, vor allem zur Unters. von photograph. Prodd., gut bewährt. (Journ. chem. Soc., London 1929. 2037—41. Sept. Iford, Rodenside-Lab.)

R. K. MÜLLER.

F. Feigl und J. Tamchyna, *Eine komplexchemische Methode zur Bestimmung von Silber*. Während Komplexbldg. im allgemeinen die Rk.-Fähigkeit herabsetzt, ist auch der umgekehrte Fall möglich, Erhöhung der Rk.-Fähigkeit eines Stoffes nach dessen Einbau in eine Komplexverb. Nach K. A. HOFMANN u. WAGNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 41 [1908]. 317. 1628) gibt Hg(CN)₂ mit Ag-Salz erst dann eine Fällung, wenn man OH⁻ in die Lsg. bringt. Vff. nehmen dabei folgende Rkk. an:



Wenn man, gemäß diesen Gleichungen, zu einer klaren Lsg. von Hg(CN)₂ u. AgNO₃ einen Tropfen mit Phenolphthalein geröteter Laugenlsg. bringt, so fällt AgCN aus u. die Lsg. entfärbt sich. Man kann diese Rk. zu einer Ag-Best. ausbauen u. zu einer mit Hg(CN)₂-Lsg. im Überschuß versetzten AgNO₃-Lsg. entweder 1. NaOH-Lsg. bis zur bleibenden Rötung von Phenolphthalein zugeben u. das gebildete AgCN wägen, oder aber 2. NaOH-Lsg. bis eben zum Auftreten einer bleibenden Färbung von Phenolphthalein zugeben u. aus dem Laugenverbrauch die Ag-Menge berechnen. Nähere Einzelheiten, auch über einige Trennungen, im Original. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1897—1901. 18/9. Wien, Univ.)

KLEMM.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Hubert Bradford Vickery und Charles S. Leavenworth, *Die Trennung des Cystins von Histidin*. Die basischen Aminosäuren des menschlichen Haares. Cystin gibt in saurer Lsg. eine Ag-Verb., deren Löslichkeit mit steigendem p_H abnimmt. Bei p_H = 6 wird fast das gesamte Cystin als Ag-Verb. ausgeschieden. Da diese Aminosäure auch von anderen Schwermetallverb. weitgehend gefällt wird, die zur Abscheidung des Histidins Verwendung finden, gelangt sie bei der üblichen Eiweißanalyse stets mit in die *Histidinfraktion*. Die Abtrennung des Cystins aus diesen Fraktionen kann mit Hilfe der sehr wl. Cu-Verb. dieser Aminosäuren bewerkstelligt werden. Dies geschieht am besten durch $\frac{1}{2}$ -std. Kochen der wss., mit H₂SO₄ schwach angesäuerten Lsg. von einem Teil Cystin mit 6 Teilen Cu(OH)₂. Zur völligen Abscheidung des Cystins läßt man die Fl. $\frac{1}{2}$ Stde. stehen, bevor filtriert wird. Durch die Entfernung des Cystins wird die Best. des Histidins mit Dinitronaphtholsulfosäure wesentlich erleichtert. Eine mit menschlichem Haar durchgeführte Analyse ergab 0,5% Histidin, 8% Arginin, 2,5% Lysin u. 16,5% Cystin (letzteres colorimetr. bestimmt). (Journ. biol. Chemistry 83. 523—34. Sept. New Haven, Landwirtschaftliche Versuchsstation.)

OHLE.

H. O. Calvery, *Die basischen Aminosäuren*. Die Bestimmung der basischen Aminosäuren in kleinen Mengen von Casein und Edestin mit Hilfe der modifizierten Methode von Vickery und Leavenworth und anderer Methoden. Das von VICKERY u. LEAVENWORTH (C. 1928. II. 172) beschriebene Verf. zur Best. der bas. Aminosäuren in Proteinen erfordert relativ große Substanzmengen, die in vielen Fällen nicht zur Verfügung stehen u. wurde daher so umgearbeitet, daß die Bestst. auch bei Anwendung von nur 5 g Protein durchführbar sind. Die Vers. wurden mit Casein u. Edestin angestellt u. ergaben gute Übereinstimmung mit den früher gefundenen Ergebnissen. Dabei wurden noch folgende Beobachtungen gemacht. Der Total-N der Argininfraktion ist kein Maß für das wirklich vorhandene Arginin. Bei der alkal. Hydrolysenmethode von VAN SLYKE gibt der Total-N jedoch einen richtigen Aufschluß über den Arginingeh. dieser Fraktion. — In der Histidinfraktion zeigt der Total-N auch bei der Methode von VICKERY u. LEAVENWORTH den wahren *Histidinh.* an, in Übereinstimmung mit der colorimetr. Methode von HANKE u. KOESSLER u. der Bromierungsmethode von PLIMMER u. PHILLIPS. Die Ergebnisse der letztgenannten Methode werden jedoch von der Säurekonz., Bromierungsdauer u. vor

allem von der Rk.-Temp. stark beeinflusst. Außerdem wirkt die Anwesenheit verschiedener anderer Aminosäuren, z. B. Cystin u. Tryptophan sowie dessen Zers.-Prodd., störend. — Die Löslichkeit der *Hg-Verb. des Histidins* wird stark verändert durch die Säurekonz. Bei einem H_2SO_4 -Geh. von 13 Gewichtsprozent fällt die *Hg-Verb.* überhaupt nicht mehr aus. Die optimale Fällung findet statt bei einem Geh. von 3–5 Gew.-% H_2SO_4 . (Journ. biol. Chemistry 83. 631–48. Sept. Ann Arbor, Univ.) OHLE.

W. Stepp und J. Sauer, *Untersuchungen über den Restkohlenstoff des menschlichen Blutes mittels Mikromethodik*. I. Mitt. *Zur Methodik der Mikrobestimmung. Ergebnisse beim menschlichen Diabetes*. Es wird eine Mikromethodik beschrieben, die Rest-C-Bestst. in 0,5 ccm Blut auszuführen gestattet. Die Best. gliedert sich in Enteweißung, Verbrennung nach PREGL u. Wägung. Der PREGLSche Blasenähler wurde modifiziert durch das Anblasen einer kleinen Kugel, an deren Wänden der vom Verbrennungsrohr kommende Wasserdampf sich niederschlagen konnte. $\frac{9}{10}$ des W. aus dem verbrannten Filtrat wurden in dieser Kugel niedergeschlagen, u. das restliche $\frac{1}{10}$ wurde in dem Absorptionsröhrchen absorbiert. In Verss. mit Benzoesäure u. mit Hexamethylentetramin wurde eine Fehlergrenze von 0,3% mit der Mikromethodik erzielt. Blutunterss. an 10 gesunden Menschen bestätigten frühere Ergebnisse von STEPP, nämlich daß im Bereich des Nichtzucker-C bei verschiedenen Menschen recht erhebliche Abweichungen bestehen. Über Verss. der Rest-C-Best. bei Normalpersonen nach Traubenzuckerbelastung u. Bestst. bei Diabetikern wird berichtet. Die Arbeiten DEUTSCHBERGERS, der das Rest-C-Problem auf dem Wege der direkten chem. Best. der wichtigsten im enteweißten Filtrat enthaltenen C-haltigen Verb. untersuchte, werden gewürdigt. (Dtsch. Arch. klin. Med. 165. 223–31. Okt. 1929. Medizinische Universitätsklinik Breslau.) PAAL.

René Guyot, *Oxydasenreaktion des Blutes*. Vf. versuchte, das im Saft von zerriebenen *Russula nigricans* (nach Zerstörung der Tyrosinase durch sd. A.) enthaltene Tyrosin durch *Blut* zu Melanin zu oxydieren, was indessen selbst nach mehreren Tagen nicht gelang. Der Saft von *Boletus cyanescens* wurde dagegen durch Blut, Hämoglobin, Fe-Lactat, Mn-Lactat (schwach) u. a. gebläut. (Bull. Soc. Pharmac., Bordeaux 67. 131–40.) HARMAS.

A. Poljakow und N. Kolokolow, *Ein Verfahren für die colorimetrische quantitative Arsenbestimmung*. Das von FEIGL angegebene Verf. zur colorimetr. Analyse von As wird ausgearbeitet u. As-Bestst. in Harn u. Blut durchgeführt. Die zu analysierende Lsg. wird mit einigen Tropfen k. gesätt. $(NH_4)_2MoO_4$ -Lsg., darauf mit überschüssigem salzsaurem $SnCl_2$ versetzt. Bei Anwesenheit von As tritt Blaufärbung auf, die der vorhandenen As-Menge proportional ist. Bei sehr geringen As-Mengen wird die Färbung durch braune Red.-Prodd. des Mo verdeckt. Man extrahiert dann das blaue Mo-Oxyd mit Amylalkohol u. bestimmt dessen Färbung. Empfindlichkeit bis 1 mg/l. Das As muß in Form der Arsensäure vorliegen. Die Färbung bleibt durch 2 Monate unverändert. Organ. Material wird mit Königswasser auf dem W.-Bad mehrmals zur Trockene eingedampft u. dann in W. gelöst. Vorhandene Stickoxyde sowie Phosphorsäure stören die Rk. Es wird das As dann mit NaH_2PO_2 in salzsaure Lsg. als braunes As gefällt, filtriert u. mit H_2O_2 gel., die Lsg. eingedampft u. mit W. aufgenommen. — Die Methode wird für As-Bestst. im Blut bei As-Therapie sowie zur Unters. der Ausscheidung durch den Organismus empfohlen. (Biochem. Ztschr. 213. 375–79. 8/10. Kasan, Staatl. Univ., Lab. f. biol. Chem.) LINDAU.

Staatliche Porzellanmanufaktur, Berhn, Deckel für Laboratoriumstiegel mit nach dem Tigelinneren vorspringendem Mittelteil, dad. gek., daß der Auflagerand auf etwa $\frac{3}{5}$ des Umfanges mehr als doppelt so breit ist wie auf dem übrigen Teil u. gleichzeitig der vorspringende Mittelteil geringere lichte Weite als der Tiegel besitzt, so daß der Tiegel auch bei Schrägstellung völlig oder teilweise abgeschlossen werden kann, ohne daß der Deckel herunterfallen könnte. — Tigeldeckel dieser Form aus Porzellan sind gegen ungleichmäßige Erhitzung widerstandsfähiger als die bekannten Deckel mit Ringöse u. umgebördeltem Rand. Der Tigeldeckel kann mit Einkerbungen versehen sein, von denen eine zur sicheren Lagerung des Deckels den Eisendraht des Glühdreiecks umfaßt. (D. R. P. 478 891 Kl. 42l vom 27/11. 1926, ausg. 9/7. 1929.) HEI.

Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Jena, Kolben für Laboratoriumszwecke, dad. gek., daß er mit einer oder mehreren, schräg nach unten gerichteten Abplattungen versehen ist, um eine Schrägstellung des Kolbens u. so ein Abgießen einer überstehenden

Fl. von einem gebildeten Nd. ohne Aufrühren des letzteren zu ermöglichen. — Der untere Teil des ERLÉNMEYER'Schen Kolbens kann auch als Kegelstumpf ausgebildet sein, auf dessen Mantellinien der Kolben bei der Schrägstellung ruht. Die Kegelfläche kann wiederum mit Abplattungen versehen sein. (D. R. P. 483 434 Kl. 421 vom 13/12. 1925, ausg. 30/9. 1929.) HEINE.

Pieroni & Cori, Neapel, *Metallfieberthermometer in Form einer Taschenuhr* mit einem von einer Metallspirale gegen die Wrkg. einer Gegenfeder verdrehbaren Zeiger, dad. gek., daß die Gegenfeder kompensiert u. mit der Zeigerachse über einen Hebel durch ein Haar verbunden ist, das eine auf der Zeigerachse sitzende Scheibe gewickelt ist. — Durch die neue Einrichtung wird ein empfindliches u. fein arbeitendes Meßinstrument geschaffen. (D. R. P. 480 629 Kl. 421 vom 23/7. 1927, ausg. 6/8. 1929. It. Prior. 23/3. 1927.) HEINE.

Hartmann & Braun Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Schutzhülle mit Signalvorrichtung für Thermolemente, Widerstandsthermometer oder ähnliche zum Eintauchen in Metallschmelzen* o. dgl., 1. dad. gek., daß sie mit einer Signalvorr. versehen ist, die bei Eindringen der zu messenden Schmelze o. dgl. in Tätigkeit tritt. — 2. bestehend aus einer inneren, elektr. nicht leitenden u. einer äußeren, elektr. leitenden Schutzhülle (oder umgekehrt aus einer inneren leitenden u. einer äußeren nicht leitenden Hülle), dad. gek., daß zwischen diesen beiden Hüllen ein elektr. Leiter isoliert eingeführt ist u. dieser Leiter u. die metall. Schutzhülle mit einem Alarmstromkreis verbunden sind. — 3. Schutzverkleidung nach 1. u. 2., bestehend aus einer inneren u. einer äußeren Schutzhülle, die beide elektr. leitend sind, dad. gek., daß beide Schutzhüllen von einander isoliert u. beide mit einem Alarmstromkreis verbunden sind. — 4. dad. gek., daß die Glocke in an sich bekannter Weise als Fortschellglocke eingerichtet ist. (D. R. P. 484 071 Kl. 74 b vom 13/5. 1928, ausg. 12/10. 1929.) DREWS.

Karl Mauch, Karlsruhe-Grünwinkel, Baden, *Viscosimeter mit Fallkörper*, dad. gek., daß der Fallkörper mit einem Fangstück versehen ist, um nach jeder Messung mit Greifmitteln hochgeführt werden zu können. — Der Fallkörper soll zylindr. ausgestaltet u. an beiden Enden mit Einarbeitungen versehen sein, damit ein klammerartiger Greifer den Fallkörper fassen u. hochziehen kann. Man kann mit einem solchen App. die Messung sofort wiederholen. (D. R. P. 483 611 Kl. 421 vom 1/10. 1926, ausg. 3/10. 1929.) HEINE.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Gefäße zum Erhitzen von NH_3 oder NH_3 enthaltenden Gasen* auf Temp. von mehr als 400°. Die Gefäße bestehen aus beliebigen Metallen oder Legierungen mit Ausnahme der Metalle der Eisengruppe. (E. P. 307 843 vom 13/3. 1929, Auszug veröff. 8/5. 1929. D. Prior. 14/3. 1928.) KÜHL.

W. C. Holmes & Co. Ltd., England, *Vorrichtung zum Mischen von Flüssigkeiten mit Gasen oder Dämpfen*, bestehend aus mehreren um eine rotierende Achse angeordneten scheibenartigen Elementen, welche durch zeitweises Eintauchen in die Fl. die Berührung zwischen Fl. u. Gasen bzw. Dämpfen vermitteln. (F. P. 659 295 vom 26/7. 1927, ausg. 26/6. 1929. E. Prior. 13/4. 1927.) HORN.

Carl Heinrich Schol, Deutschland, *Verfahren und Vorrichtung zum Entstauben von Luft und Gasen*. Die von Staub u. Sand zu reinigenden Gase, insbesondere Hochofengase, werden in einer Entstaubungsvorr. derart über kammartige Vorsprünge geleitet, daß in den Gasströmen Wirbel entstehen, die eine Abscheidung der festen, suspendierten Teilchen bewirken. (F. P. 660 097 vom 8/9. 1928, ausg. 6/7. 1929.) HORN.

Studienges. für Gasindustrie m. b. H., Berlin-Britz, *Verfahren zum Verflüssigen und Aufbewahren von Gasen*. Zwecks Wiederverflüssigung der beim Ab- u. Umfüllen entweichenden Gase leitet man diese in den Verflüssigungs- u. Trennungsvorrichtung, in dem durch Druckerhöhung u. Temp.-Erniedrigung in einer Expansionsmaschine ausreichend Kälte erzeugt wird, um die sonst verlorenen Gase zu verflüssigen. (Aust. P. 11 041/1928 vom 29/12. 1927, ausg. 9/4. 1929. D. Prior. 29/12. 1926.) DREWS.

L'Air Liquide Société Anonyme pour l'Étude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude, Paris, *Verflüssigung und Trennung von Gasgemischen bei tiefer Temperatur*. (D. R. P. 484 055 Kl. 12i vom 2/6. 1927, ausg. 14/10. 1929. — C. 1928. II. 477 [F. P. 638382].) DREWS.

L'Air Liquide (Soc. Anon. pour l'Etude et l'Exploit. des Procédés G. Claude), Frankreich, *Verbesserungen an Apparaten zur Trennung von Gasmischungen*. Zwei Kolonnen zur Trennung von fl. Luft in fl. O₂ u. fl. N₂ werden an der Hand von Zeichnungen beschrieben. Die stark rektifizierte, komprimierte Luft wird durch einen Hahn in den unteren Teil der Kolonnen entspannt u. dort mit Hilfe fl. oder verdampfenden O₂ verflüssigt, wobei sich zunächst O₂ u. oberhalb von diesem ein N₂-reiches Luftgemisch kondensiert. Durch Steigeröhre werden die beiden Kondensate getrennt nach der oberen, eigentlichen Rektifikationszone der Kolonnen geführt, u. zwar der O₂ in den mittleren, das N₂-reiche Kondensat nach dem oberen Abschnitt. (F. P. 659 890 vom 23/12. 1927, ausg. 4/7. 1929.) HERBST.

Waldemar Hessling, Genf, *Verfahren und Maschine zum Zusammenpressen von festem Kohlendioxyd*. (D. R. P. 484 570 Kl. 12i vom 22/7. 1928, ausg. 17/10. 1929. Schwz. Prior. 27/7. 1927. — C. 1928. II. 2274 [E. PP. 294584 u. 294614].) DREWS.

Felten & Guillaume Carlswerk Act.-Ges., Köln-Mülheim, *Verfahren zur Überwachung von Trockenvorgängen*, bei denen die Trocknung durch Wärme u. Vakuum erfolgt u. bei welchen das Fortschreiten der Trocknung durch Untersuchung der dem Trockenraum entnommenen Luftproben festgestellt wird, dad. gek., daß der Feuchtigkeitsgeh. aus dem Unterschiede des Druckes der Probe vor u. nach der mittels eines Absorptionsmittels vorgenommenen Entfernung des W.-Dampfes ermittelt wird. 2. Vorr. zur Ausführung des Verf. nach 1., gek. durch ein an ein Manometer u. einen Absorptionsbehälter angeschlossenes Gefäß, das über den Mehrweghahn mit dem Trockenraum oder mit einer Hochvakuumpumpe in Verbindung gebracht oder auch gegen diese beiden Wege abgesperrt werden kann, um eine nach vorausgegangener Evakuierung des Aufnahmegefäßes in dieses eingelassene Probe der Trockenraumluft durch Beobachtung des den Partialdruck des W.-Dampfes anzeigenden Manometers auf ihren Feuchtigkeitsgeh. prüfen zu können. — 2 weitere Ansprüche. (D. R. P. 484 074 Kl. 82 a vom 21/5. 1925, ausg. 12/10. 1929.) DREWS.

G. M. Thomson, Caledonia, Kanada, *Wärmeisolierende und schalldämpfende Massen*. Die Massen bestehen aus vorzugsweise kugelförmigen Stücken porigen Gipses oder anderer schnell abbindender Stoffe, u. werden zweckmäßig wasserdicht gemacht. Z. B. erzeugt man in Gipseschlamm in bekannter Weise gleichmäßig verteilte Gasblasen, formt zwischen 2 mit halbkugelförmigen Öffnungen versehenen Bändern u. dichtet nach dem Abbinden mit Caseinleim. (E. P. 309 256 vom 31/1. 1928, ausg. 2/5. 1929.) KÜHLING.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, *Katalytischer Apparat zur Durchführung exothermischer Reaktionen o. dgl.* (D. R. P. 482 925 Kl. 12k vom 13/4. 1926, ausg. 24/9. 1929. E. Prior. 4/5. 1925. — C. 1926. I. 2132 [E. P. 241817].) KÜHL.

Frederic S. Crispin, Dictionary of technical terms. Milwaukee: Bruce Pub. Co. 1929. (284 S.) 16°. Lw. \$ 1.25.

II. Gewerbehygiene; Rettungswesen.

—, *Ein Jahrzehnt Gasschutz in der Eisen- und Hüttenindustrie*. Der Gasschutz in der Hüttenindustrie hat sich erst in der Nachkriegszeit entwickelt, besonders seitdem das CO-Filter der Auergesellschaft bekannt wurde. (Zentral-Europ. Gießerei-Ztg. 1929. Nr. 10. 16—17. Okt.) KALPERS.

—, *Behandlung von Rauchvergiftungen mit salpetriger Säure und Mischsäuren*. Die Vorschriften des National Safety Council über die erste Hilfe bei Rauchvergiftungen mit salpetriger Säure oder mit Säuregemischen werden mitgeteilt. (Textile Colorist 51. 606. Sept.) BRAUNS.

C. Simonin und R. Stauder, *Vergiftung durch nitrose Gase anlässlich der Verwendung gewisser Sprengstoffe in Bergwerken*. Beschreibung einer tödlich verlaufenen Vergiftung. (Ann. Mines [12] 15. 400—06. Straßburg.) SPLITTGERBER.

Patrick Heffernan, *Einige Bemerkungen zur Biophysik der Kieselsäure und Geschichte der Gesteinstauberkrankungen*. Vf. behandelt die wahrscheinlichen Ursachen der Gesteinstauberkrankungen. (Brit. med. Journ. 1929. II. 489—92. 14/9. Derbyshire Counti Council.) SPLITTGERBER.

E. L. Middleton, *Der augenblickliche Stand der Gesteinstauberkrankungen in englischen Industrien*. Nach der Behandlung der Krankheit vom medizin. Standpunkt

aus, beschäftigt sich Vf. mit ihrem Auftreten in den einzelnen Industriezweigen. (Brit. med. Journ. 1929. II. 485—89. 14/9.) SPLITTGERBER.

Karl Kaestle, *Über die Pneumonokoniose der Sandstein-, Kieselkreide-, Porzellan-, Granit-, Zement- und Muschelkalkarbeiter*. Teilergebnisse von Massenunterss. an etwa 1000 Arbeitern oben näher gekennzeichnete Betriebe über den Einfluß der Einatmung von Staub in die Lungen. (Zentralblatt Gewerbehygiene Unfallverhüt. 16. Beiheft No. 15. 73—107. München.) SPLITTGERBER.

R. Freitag, *Lumpenkrankheit*. Die bei mit der Sortierung von Lumpen, Hadern u. Knochen beschäftigten Arbeitern auftretenden Krankheitserscheinungen werden kurz besprochen. (Melliands Textilber. 10. 784. Okt.) BRAUNS.

Galewsky, *Alkohol, ein wenig bekanntes Mittel zur Behandlung von Brandwunden*. Alkohol soll nicht zur Behandlung offener Brandwunden (vgl. C. 1929. II. 2588) verwendet werden, sondern nur bei solchen Brandverletzungen, bei denen offene Wunden nicht vorhanden sind. (Chem.-Ztg. 53. 769. 2/10.) JUNG.

Minimax A. G. und Deutsche Pyrotechnische Fabriken A. G., *Brennstoffgemisch zur Erzeugung von Druckgas*, bestehend aus einem Gemisch von 15 Teilen Tierkohle u. 85 Teilen $NH_4 \cdot NO_3$, das in Formen gepreßt u. mit einer wasserundurchlässigen Umhüllung versehen wird. Dient zur Erzeugung von Druck in Feuerlöschern, Spritzpistolen u. dgl. (F. P. 662 864 vom 24/10. 1928, ausg. 13/8. 1929. D. Prior. 25/10. 1927.) DERSIN.

Karl Wilhelm Jötten und Thea Kortmann, *Gewerbestaub und Lungentuberkulose*. Tl. 2. Berlin: J. Springer 1929. gr. 8°. = Schriften aus d. Gesamtgebiet d. Gewerbehygiene. N. F., H. 26.

2. Zement-, Tabak- u. Tonschiefer-Staub. Mit einem Beitrag: Übt das Staubreueverfahren in d. Kohlenbergwerken einen schädigenden Einfluß auf die Gesundheit d. Bergleute aus? Von Gustav Schulte. (IV, 125 S.) M. 21.—

III. Elektrotechnik.

Maschinenfabrik Oerlikon, *Oerlikon, Elektrode für elektrolytische Apparate, insbesondere solche zur Zerlegung des Wassers in Wasserstoff und Sauerstoff*. Die wirksame Elektrodenfläche wird durch wenigstens annähernd wagrecht verlaufende Windungen eines Elektrodendrahtes gebildet, der um einen leitenden Träger in Schraubendrehwindungen aufgewickelt ist. (Schwz. P. 132 486 vom 5/7. 1928, ausg. 17/6. 1929. Zus. zu Schwz. P. 118 711.) DREWS.

Soc. de Construction d'Apparails Mécaniques et Electriques pour Automobiles, Paris, *Funkenelektroden*. Die Elektroden werden mit einem schwer flüchtigen Metall, vorzugsweise Cr, überzogen. (E. P. 307 941 vom 16/3. 1929, Auszug veröff. 8/5. 1929. Prior. 16/3. 1928.) KÜHLING.

Alloy Welding Processes Ltd., London, übert. von: *Soudure Electrique Autogene*, Brüssel, *Lichtbogenelektroden*. Den Überzügen von zur autogenen Schweißung benutzten Lichtbogenelektroden werden 2—10% eines oder mehrerer Alkali- oder Erdalkalisalze von Säuren zugesetzt, welche bei Rotglut O_2 abgeben, z. B. Nitrate, Chlorate, Nitrite, Chlorsalze o. dgl. Die zur Erzeugung der Lichtbogen erforderliche Spannung wird verringert. (E. P. 307 760 vom 12/3. 1929, Auszug veröff. 8/5. 1929. Prior. 12/3. 1928.) KÜHLING.

Ephraim Banning, Chicago, übert. von: **Philip E. Edelman**, Chicago, *Polarisierender Elektrolyt*. Als Elektrolyt für Sammler, Gleichrichter u. dgl. hat sich eine Lsg. von Gummi arabicum ($C_{12}H_{22}O_{11}$) oder ähnlichen organ. Stoffen, wie $C_5H_{10}O_5$, $C_{10}H_{18}O_9$ in H_2O bewährt. Die Stromverluste sind gering u. Funkenbildg. wurde selbst bei Spannungen von 220 V. an Al-Elektroden nicht beobachtet. Der Zusatz von Boraten oder Boriden erhöht die Leitfähigkeit dieses Elektrolyten noch mehr. (A. P. 1 730 725 vom 19/3. 1928, ausg. 8/10. 1929.) HEINE.

Batterien- und Elemente-Fabrik System Zeiler Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zum Einbau von galvanischen Elementen*, insbesondere von Trockenelementen, auf dem Wege des Kaltverf., dad. gek., daß die Puppen der Elemente zuerst mit einer konz. Erdalkalichloridlg. getränkt u. dann erst in die Becher, die mit einem üblichen, $(NH_4)Cl$ -haltigen oder $(NH_4)Cl$ -freien Stärke-Elektrolytgemisch gefüllt sind, bei n. Temp. eingehaut werden. — Die Quellung der Stärke unter dem Einfluß von z. B.

MgCl₂ erfolgt hierbei erst nach dem Einbau der Puppen. Es erübrigt sich hierdurch die Vorrathaltung von quellendem Kleister u. Verluste u. Schwierigkeiten durch vorzeitiges Eindicken des Elektrolyten werden vermieden. Die Verwendung von LiCl zusammen mit Erdalkalichlorid ruft eine wesentliche Beschleunigung der Verdickung des Kleisters hervor. (D. R. P. 479 734 Kl. 21b vom 9/9. 1928, ausg. 22/7. 1929.) HEI.

Johann Prosz und **Alexander Bihari**, Sopron, Ungarn, *Verfahren zur Ermittlung des Ladungszustandes von Bleiakkulatoren*. Auf Grund der Farbenänderung von mit der Zellsäure zusammengebrachten Farbstoffen, dad. gek., daß ein mit dem Farbstoff gefärbter Körper (Farbstoffträger) entweder unmittelbar in die zu untersuchende Zelle oder in eine aus der Zelle entnommene Säureprobe eingetaucht wird. — Als Farbindikatoren dienen Disulfosäuren der sekundären Disazokörper, vorzugsweise Croceinscharlach 3B, die bei einer H₂SO₄-Konz. von 22° B_e. rot, bei der Konz. des geladenen Akkulators von 28° B_e. dagegen blau gefärbt werden. Mit Hilfe einer Farbskala, ähnlich wie bei colorimetr. Analysen, läßt sich etwa nach Art der Tüpfelprobe jede Zwischenkonz. genau bestimmen. (D. R. P. 479 990 Kl. 21b vom 12/4. 1927, ausg. 25/7. 1929.) HEINE.

Russell Hart, Santa Monica, Kalifornien, *Photoelektrische Zelle*. Die Behandlung von sublimiertem Se mit J oder Jodverb. in alkoh. Lsg. macht es empfindlich für ultrarote Strahlen. (A. P. 1 730 505 vom 30/1. 1928, ausg. 8/10. 1929.) HEINE.

Dubilier Condenser Co., London, *Elektrischer Kondensator*, dessen Dielektrikum aus faserigem Material besteht u. mit 2 Isolationsmassen versetzt ist, deren E. verschieden ist, z. B. Wachs u. Petrolatum (d. h. gesätt. KW-stoffe); die Dielektrizitätskonstante soll erhöht werden. (Schwz. P. 130 007 vom 14/12. 1927, ausg. 2/1. 1929. A. Prior. 13/1. 1927.) HEINE.

Michael Polanyi und **Stephan von Bogdandy**, Berlin, *Herstellung eines Kondensators*. Zwei verschiedene Stoffe werden gleichzeitig auf eine schnell umlaufende rotierende Trommel an verschiedenen Stellen niedergeschlagen oder aufgespritzt u. so schichtenweise übereinandergelagert. (Oe. P. 112 562 vom 17/10. 1927, ausg. 25/3. 1929. D. Prior. 13/7. 1927. Schwz. P. 130 254 vom 26/10. 1927, ausg. 1/2. 1929. D. Prior. 7/7. u. 13/7. 1927.) HEINE.

IV. Wasser; Abwasser.

—, *Sand- und Kiesbedarf für Filter*. Kurze Darlegung von Forschungsergebnissen der National Sand and Gravel Association. (Water Works Sewerage 76. 434. Okt.) SPLITTGERBER.

M. P. Hatcher, *Mischung und Ausflockung in der Praxis der Wasserwerke*. Allgemeine Theorie der Ausflockung durch Chemikalien bei der Wasserreinigung. (Water Works Sewerage 76. 435—36. Okt. Kansas City [Mo.] Burns & Donnell Eng. Co.) SPLITTGERBER.

S. R. Trotman, *Industrielles Weichmachen von Wasser für Textilzwecke*. (Vgl. C. 1929. II. 1446.) Vf. bespricht unter besonderer Berücksichtigung der Patentliteratur das Weichmachen von W. mit NaOH u. Na₂CO₃, mit Na₃PO₄, Ba-Salzen, durch Basenaustausch, die Herst. solcher basenaustauschender Verb., ihre Eig., die Vor- u. Nachteile dieser Methode u. die chem. Eig. von weichgemachtem W. (Dyer Calico Printer 62. 17—19. 147—49. 1/7.) BRAUNS.

Charles H. Spaulding, *Vorbehandlung mit Ammoniak in der Wasserreinigungsanlage in Springfield*. (Water Works Sewerage 76. 437—39. Okt. — C. 1929. II. 1955.) SPLITTGERBER.

Percy Sanders, *Automatische Chlorierung*. Erfahrungen, die innerhalb eines Jahres in Coucord mit einem automat. Chlordosierungsapp. gemacht worden sind. (Water Works Sewerage 76. 432. Okt. Concord, N. H., Water works.) SPL.

A. Sivade, *Über einen neuen Apparat zur Wassersterilisation durch Hypochlorit*. Durch Abbildungen verdeutlichte Beschreibung einer Apparat zur Wassersterilisation mit Hypochlorit. (Ann. Hygiène publ. ind. sociale [2] 7. 625—34. Okt.) SPLITTG.

A. S. M. Parsons, *Der Betrieb einer Belebtschlammanlage in Großbritannien*. Vf. kann der allgemeinen Ansicht, daß der Prozeß ein einfacher biolog. Vorgang sei, auf Grund seiner Unters. nicht beipflichten. (Water Works Sewerage 76. 397—99. Sept. Reading, England.) SPLITTGERBER.

A. H. Goodmyn und **C. E. Wheeler**, *Schlammabseitung in den Abwasserbehandlungswerken von Calumet*. Beschreibung der Betriebserfahrungen mit Emscher-

brunnen in Calumet. (Water Works Sewerage 76. 440—42. Okt. Calumet Sewage Treatment Works, Sanitary District of Chicago.) SPLITTGERBER.

Anthony J. Fischer, *Sammlung und Verwendung von Gasen*. Vf. bespricht Menge, Zus., Speicherung u. Verwendung des Faulgases. (Water Works Sewerage 76. 422. Okt. New York, Dorr-Co.) SPLITTGERBER.

Leroy Forman, *Ergebnisse von Versuchen zur Bestimmung des biochemischen Sauerstoffbedarfs*. Die wichtigsten Faktoren zur Erzielung guter Ergebnisse bei der Best. des biochem. Sauerstoffbedarfs: Salzzugabe zum W. vorzugsweise mit alkal. Kalisalzen, geeignete Verdünnung des W. u. Anwendung einer Temp. nicht unter 20°. (Water Works Sewerage 76. 401—02. Sept. New Jersey, State Department of Health.) SPLITTGERBER.

Freitag, *Hinweise für die Probenahme von Wasser zu Untersuchungszwecken*. Es werden in Anlehnung an die Vorschriften der Preuß. Landesanstalt für W.-Boden- u. Lufthygiene in Berlin-Dahlem einige Hinweise für die Probenahme von W. zu Untersuchungszwecken unter besonderer Berücksichtigung der für Wäschereien, Färbereien u. Appreturanstalten wichtigen Gesichtspunkte gegeben. (Melliands Textilber. 10. 829—30. Okt.) BRAUNS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verhinderung und Entfernung der Kesselsteinbildung durch Zusatz von huminsauren Salzen, insbesondere Alkalisalzen, die insbesondere aus Humuskohle, Braunkohle, Torf, Walderde, oder auch künstlich erhalten werden, z. B. aus Lignin, Cellulose, Phenolen, Eiweißstoffen, Zuckern, oder aus Furanderivv. durch Behandlung mit Alkali*. (E. P. 315 287 vom 10/4. 1928, ausg. 8/8. 1929.) M. F. MÜLLER.

Travers Lewis Process Corp., Columbus (Ohio), *Reinigen von Abwässern durch Zusatz von Alkali bis zu einem pH = 8—11, z. B. von Kalk, ferner eines Elektrolyten, wie CaSO₄, u. eines Koagulierungsmittels, wie FeSO₄*. (E. P. 312 754 vom 10/4. 1928, ausg. 27/6. 1929.) M. F. MÜLLER.

J. C. Dallas und **M. Wilson**, Calcutta, Indien, *Reinigen von Abwasser mit aktiviertem Schlamm* unter Verwendung eines Lufthebers, der das W. u. den Schlamm durch ein zentrales Bodenrohr nach oben hebt u. oberhalb der Oberfläche in feiner Verteilung herabfließen läßt. In Absitzgefäßen wird das W. von dem Schlamm getrennt. An Hand von Zeichnungen ist das Verf. u. die App. näher beschrieben. (E. P. 316 795 vom 4/9. 1928, ausg. 29/8. 1929.) M. F. MÜLLER.

V. Anorganische Industrie.

Alexander Vosmaer, Belgien, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Ozon durch dunkle elektrische Entladungen*. Eine überschüssige Luftmenge wird senkrecht zur Längsachse von übereinander gelagerten Reihen von Glasröhren, die an einem Ende geschlossen sind u. im Innern Metallelektroden enthalten, durch die Apparatur geleitet. Die Elektroden sind an eine Stromquelle so angeschlossen, daß die Elektroden jeder Reihe entgegengesetzte Polarität aufweisen. (F. P. 663 058 vom 26/10. 1928, ausg. 16/8. 1929. Blg. Prior. 28/10. 1927.) DREWS.

Canadian Industries Ltd., Montreal, Canada, übert. von: **David A. Pritchard**, Windsor, und **Jesse H. Hubel**, Sandwich, *Herstellung von reinem Chlor*. Cl-haltige Gasgemische werden mit einer k. wss. Lsg. geeigneter Salze behandelt, so daß sich Krystalle von Chlorhydrat Cl₂ · 10 H₂O bilden können. Letztere werden aus der Lsg. entfernt u. ergeben bei der Erwärmung über 9,6° Cl₂-Gas von sehr hoher Reinheit. (A. P. 1 723 300 vom 31/3. 1925, ausg. 6/8. 1929.) DREWS.

Wallace L. Chandler, V. St. A., *Herstellung von fein gepulvertem Jod*. Das Verf. des F. P. 627 400 wird dahin abgeändert, daß die dort erhaltene wss. J-Suspension mit Kohlenhydraten oder ähnlichen Stoffen versetzt wird, die imstande sind, beim Eindampfen der Lsg. eine Haut zu bilden, durch die zwar W.-Dampf, aber nicht J passieren kann. (F. P. 34 600 vom 12/3. 1927, ausg. 9/9. 1929. A. Prior. 13/3. 1926. Zus. zu F. P. 627 400; C. 1927. II. 2561.) DREWS.

Henri Corblin, Frankreich, *Vorrichtung zum Extrahieren und automatischen Messen von Gasen bei hohem Druck vermischten Flüssigkeiten*. Die Vorr. besteht aus einem unter hohem Druck stehenden u. einem unter geringerem Druck stehenden Raum. Das erste dieser Gefäße ist mit einer auf einer Waage angeordneten Flasche verbunden.

Jede Entnahme einer Fl.-Menge bedingt ein Ausschlagen der Waage, so daß sich aus der Zahl der Ausschläge die Gesamt-Fl.-Menge berechnen läßt. Die Vorr. soll insbesondere zum Messen von synthet. hergestellten Fl., z. B. von NH_3 , CH_3OH u. dgl. dienen. (F. P. 660 353 vom 24/12. 1927, ausg. 10/7. 1929.) HORN.

Compagnie Nationale de Matières Colorantes et Manufactures de Produits Chimiques du Nord, Réunion, Etablissements Kuhlmann, Paris, *Katalytische Oxydation des Phosphors in Gegenwart von Wasserdampf und Katalysatoren.* (D. R. P. 484 568 Kl. 12i vom 12/5. 1928, ausg. 17/10. 1929. F. Prior. 2/6. 1927. — C. 1928. I. 2744 [F. PP. 635432 u. 635501].) DREWS.

Claude G. Miner, Berkeley, Californien, *Herstellung von Phosphorchlorid.* Ein Gemenge von Phosphat u. Silicat wird in Ggw. von C u. überschüssigem Cl_2 auf etwa 1300° erhitzt. Man kann auch so verfahren, daß zunächst nur mit C erhitzt u. dann das gebildete PCl_3 durch nachträglichen Zusatz von Cl_2 in PCl_5 übergeführt wird. (A. P. 1 730 521 vom 6/7. 1926, ausg. 8/10. 1929.) DREWS.

Commercial Solvents Corp., Terre Haute, Indiana (übert. von: William C. Arsem, Schenectady, New York), *Herstellung von Kohlenoxyd.* Ein Gemenge von CO_2 u. H_2 wird in Ggw. von Katalysatoren, z. B. Fe mit U oder CeO_2 , mit ThO_2 , schnell auf 1000 bis 1200° erhitzt u. anschließend schnell auf unter 100° herabgekühlt. Das kondensierte W. wird entfernt u. der Vorgang nach Bedarf wiederholt. Die 45% H_2 u. 55% CO_2 enthaltenden Gase der C_4H_9OH -Gärung sind besonders für die Durchführung dieses Verf. geeignet. (A. P. 1 719 867 vom 27/4. 1925, ausg. 9/7. 1929.) DREWS.

Ernst Berl, Darmstadt, *Herstellung von aktiver Kohle.* (D. R. P. 484 056 Kl. 12 i vom 22/1. 1927, ausg. 12/10. 1929. — C. 1928. I. 2118 [E. P. 283 968].) DREWS.

Western Electric Co., Inc., New York, übert. von: Homer H. Lowry, Mountain Lakes, New Jersey, *Herstellung körniger Kohle.* C-haltiges Material wird in inerter Atmosphäre (H_2) zunächst auf etwa 350° erhitzt, wobei ein schwach poriges Prod. entsteht. Die anschließende Erhitzung auf etwa 800 — 1100° erfolgt zwecks Aufrauherung der Oberfläche des Prod. in schwach oxydierend wirkender Atmosphäre, z. B. von CO_2 , Luft, CO_2 + Luft, CO_2 + Luft + W.-Dampf, CO_2 + H_2 + W.-Dampf. (A. P. 1 722 055 vom 1/6. 1925, ausg. 23/7. 1929.) DREWS.

Alfons Fechter und Philipp Burger, Deutschland, *Vorrichtung zur Zersetzung von Kohlenwasserstoffen.* Der Zersetzungszylinder wird mit einer Reihe mechan. gesteuerter Eintritts- u. Auslaßventile versehen. Die schnelle Folge der Zersetzungsoperationen ermöglicht eine hohe Ausbeute an $Ruß$ u. H_2 in kleinen Aggregaten. (F. P. 661 691 vom 20/8. 1928, ausg. 25/7. 1929. D. Prior. 20/8. 1927.) HEINE.

Harry P. Bassett, Cynthia, Kentucky, *Herstellung von Natriumhydrosulfid.* $CaSO_4$ wird mit C erhitzt, wobei ein aus CaS , $CaSO_3$ u. CaO bestehendes Rk.-Prod. erhalten wird, das man unter Druck mit Na_2SO_4 -Lsg. behandelt. Ein Teil der durch Auslaugen entstandenen Na_2S -haltigen Lsg. wird mit Säure behandelt u. der frei werdende H_2S in den restlichen Teil der Lsg. eingeleitet, wobei $NaHS$ erhalten wird. Die entstandenen Zwischenprodd. wie $CaSO_4$ u. gegebenenfalls Na_2SO_4 bzw. $NaHSO_4$ werden wieder in den Kreislauf zurückgeführt. (A. P. 1 722 170 vom 9/10. 1925, ausg. 23/7. 1929.) DREWS.

American Doucil Co., Philadelphia, übert. von: Thomas Percy Hilditch, Grappenhall und Harald Joseph Wheaton, Lower Walton, England, *Herstellung basenaustauschender Verbindungen.* Eine Lsg. eines neutralen Alkali-Metallsalzes wird mit einer Lsg. eines Alkali-Metallsilicates umgesetzt. Das entstandene Gel wird abfiltriert, gewaschen u. getrocknet. (A. P. 1 717 777 vom 13/8. 1923, ausg. 18/6. 1929. E. Prior. 14/8. 1922.) DREWS.

Permutit Co., New York, übert. von: Robert O. Friend, Chicago, und Edwin M. Partridge, Hammond, Indiana, *Herstellung basenaustauschender Silicate.* 600 kg Glauconit oder Grünsand werden zunächst mit W. unter Rühren gewaschen. Das Waschwasser strömt hierbei von unten nach oben, um leichtere Beimengungen wegzuschwemmen. Das gereinigte Prod. wird mit 22,5 kg $NaOH$ in Substanz oder Lsg. unter Zugabe von soviel W. gemischt, daß es davon überdeckt ist; gegebenenfalls wird erwärmt, wobei man bei direktem Einblasen von W.-Dampf auch unter Druck arbeiten kann. Nach anschließendem Waschen setzt man unter gleichen Bedingungen 50 kg Na_2SiO_3 hinzu u. nach abermaligem Auswaschen eine Lsg. von 12 kg $Al_2(SO_4)_3$ in W. Nach dem Auswaschen ist das Prod. gebrauchsfertig. (A. P. 1 720 074 vom 29/10. 1925, ausg. 9/7. 1929.) DREWS.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

Werner Mylius, *Die Glasforschung im Jahre 1928*. Bericht über die Forschungsarbeiten des Jahres. (Sprechsaal 62. 677—80. 696—99. 12/9.) SALMANG.

G. Aschermann, *Die elektrischen Eigenschaften der Gläser*. Bericht über die Elektrolyse des Glases. (Glas u. Apparat 10. 197—98. 6/10.) SALMANG.

M. Hottinger, *Vom Wärmedurchgang durch Glasscheiben*. Glas ist für Wärmestrahlen wenig durchlässig. Trotzdem kann die durchgegangene Menge lästig werden. Berieselung der Scheiben mit W. hilft nicht, da die Sonnenstrahlen durch W. hindurchgehen. Berieselung hilft wohl, wenn nur die Wärme der Außenluft abgehalten werden soll. Abwehr von Sonnenbestrahlung durch Vorhänge nutzt nur, wenn diese außerhalb der Glasscheiben angebracht werden. Zweckmäßig ist ein Farbanstrich mit Berieselung. Der Vf. machte Verss. mit einer Holzkammer, die durch eine Glasscheibe nach einer Licht- u. Wärmequelle hin abgeschlossen war. Die Temp. konnte an einem berußten Thermometer abgelesen werden. An einem reichhaltigen Kurven- u. Zahlenmaterial wurde gezeigt, wie bei Verwendung von Licht aus einem Projektionsapp., direktem Sonnenlicht u. dunklen Wärmestrahlen bei klarem Glas, Berieselung, angestrichenem Glas, Vorhang, Buntglas die Raumtemp. steigt. Die Ergebnisse müssen im Original eingesehen werden. (Gesundheitsing. 52. 705—08. 12/10. 1929. Zürich, Techn. Hochsch.) SALMANG.

F. H. Stang, *Einige beachtenswerte Störungen beim Glasziehpriozess*. Die Falten im Glase verraten sich durch Knotenbildg., besonders an den Rändern des Glases. Sie können durch Hitzeeinw., falsch eingestellte Glastemp. oder durch schiefe Borde entstanden sein. Durch Hin- u. Herschwanken der Glastafel im Schacht entstehen die Serpentinien. Sie entstehen durch Nachgeben der ersten Walzen beim Durchlaß von faltigem Glas. Zu heißes oder zu kaltes Glas können die Dicke des Glases oder von Teilen desselben stören. (Keram. Rdsch. 37. 680—82. 3/10. 1929.) SALMANG.

Hermann Salmang und Benno Wentz, *Umwandlung von Quarz verschiedener Korngröße in Gegenwart verschiedener Flußmittel zu Silicasteinen*. Reinster Sand verschiedener Korngröße wurde mit Kalk, Sulfitlauge, 2% Fe₂O₃, 1% Na₂O u. 1% K₂O (als Carbonate) zu 10 Silicarohmassen verformt, die sich nur durch verschiedene Verteilung der Korngrößen unterschieden u. auf 1410° gebrannt wurden, ohne Aufrechterhaltung der Temp. Die D.D. betragen 2,413—2,306. Diese Werte ließen, wie auch die Unters. von Dünnschliffen, Druckerweichungsproben u. Ausdehnungsverss., auf gute Umwandlung der Mischungen mit viel feinem Korn schließen. Bei 1 kg Belastung je qcm entsprach die Druckerweichung derjenigen guter Silicasteine. Die Kaltdruckfestigkeit stieg bis auf 221 kg/qcm. Die Porigkeit war hoch, kann aber durch mechan. Pressung erniedrigt werden. Die gute Umwandlung wird außer der feinen Körnung der Ggw. von NaFeO₂ zugeschrieben. Es ist auch die Ursache genügender Kaltdruckfestigkeit. (Keram. Rdsch. 37. 711—16. 17/10. 1929. Aachen, Techn. Hochsch.) SALMANG.

V. Bodin und P. Gaillard, *Beitrag zu einer Studie über die Trocknung von Tonen und tonigen Pasten*. Vff. versuchen eine Methode auszuarbeiten, die es erlaubt, Tone u. Lehme in Abhängigkeit vom W.-Verlust u. den krit. Punkten in Klassen einzuordnen. Die untersuchten Tone werden vorerst einer genauen mkr., chem. u. physikal. Unters. unterworfen. Besonders ausführlich werden die Trockenschwindung, die Best. des „kolloiden“ u. gebundenen W., die Porosität u. Schwindung nach dem Erhitzen, sowie das Aussehen der gebrannten Probekörper mit u. ohne Zusatz von Schamotte behandelt. Aus den Resultaten der Arbeit ergibt sich, daß aus der mkr. u. chem. Analyse keine Schlußfolgerungen auf die Plastizität u. Trocknungsfähigkeit gezogen werden können. Der Einfluß der D. äußert sich dahin, daß sich mit Abnahme derselben die Schwierigkeiten der Trocknung u. die Trocknungszeit erheblich verringern. Ebenso erleichtern im allgemeinen Zusätze von Entfettungsmitteln die Trocknung, eine bestimmte Gesetzmäßigkeit in Abhängigkeit von der D. des Entfettungsmittels ließ sich jedoch nicht feststellen. Die Abhängigkeit von der Korngröße der zugesetzten Schamotte wurde nicht gesondert untersucht. (Bull. Soc. Encour. Ind. Nationale 128. 453—80. Juni.) KLEVER.

K. Endell, *Über Wärmeausdehnung und Temperaturempfindlichkeit feuerfester Steine in der Zementindustrie*. Beschreibung der Bedeutung dieser beiden Eig. u. ihrer Messung mit den App. von STEGER u. ENDELL (C. 1928. II. 180). (Zement 18. 1154—58. 19/9. 1929. Berlin, Techn. Hochsch.) SALMANG.

M. Pulfrich, *Angriffswirkungen auf feuerfeste Baustoffe*. Besprechung der Zerstörung feuerfester Stoffe durch Wärme, Druck, mechan. Wrkgg., Schmelzen u. Gase. (Korrosion u. Metallschutz 5. 193—99. Aug. 1929. Berlin, Chem. Labor. f. Tonindustrie.) SALMANG.

—, *Gipsformen in der Keramik*. Allgemein gehaltene Ausführungen über Gipsarten u. deren Verarbeitung. (Tonind.-Ztg. 53. 1429—30. 7/10.) SALMANG.

Hans Kühn, *Die Theorie des Zementbrennens*. (Vgl. C. 1929. II. 2594.) Eine gute Übersicht über die Ergebnisse der Forschung der letzten Jahre. (Tonind.-Ztg. 53. 1397—1401. 30/9. Berlin-Lichterfelde.) SALMANG.

K. A. Goslich, *Die Wasserbindungsstufen des Gipses*. Vf. macht auf einige neue Verff. aufmerksam, die durch Minderung des Wasserdampfdrucks über dem Gips Entwässerung bei tieferen Temp. gestatten als es jetzt üblich ist. (Tonind.-Ztg. 53. 1425—26. 7/10.) SALMANG.

F. Niebling, *Das Engobieren der Dachziegel*. Die Anforderungen an Engoben vom Standpunkt des Bausachverständigen u. des Keramikers. Angaben über die Herst. von Engoben. (Dtsch. Ton-Ziegel-Ztg. 6. 558—60. 11/10.) SALMANG.

C. R. Platzmann, *Die künstliche Beeinflussung der Festigkeit von Beton*. I. Die Festigkeit von Beton kann außer durch ein richtiges Verhältnis von Zement, Zuschlägen u. W. durch die Art der Zuschläge beeinflusst werden. Diabas u. noch härtere Stoffe sind dazu geeignet. Die Hartbetone sind fett u. deshalb starker Schwindung ausgesetzt, man muß sie deshalb vor Austrocknung schützen. Das kann durch Aufspritzen von CaCl₂-Lsg. erreicht werden. Als weitere Mittel der Festigkeitssteigerung werden Traß u. Fluat genannt. (Zement 18. 1142—44. 1167—68. 12/9. 1929.) SALM.

Bruce Johnston, *Versuche über Beton in Coolidge Dam*. Der Einfluß einiger untergeordneter Faktoren auf die Güte. Die chem. Zus. des W., die Anwesenheit feinstkörniger Materials im Sand u. die Reihenfolge der Mischung der Komponenten können von großer Wichtigkeit werden. (Engin. News-Record 103. 456—57. 19/9. 1929. U. S. Coolidge Dam.) SALMANG.

Carborundum Co. Ltd., Manchester, übert. von: **H. C. Martin**, Niagara Falls, New York, *Schleifmittel*, bestehend aus granuliertem oder gepulvertem künstlichen Harz u. einem Schleifmittel, bestehend aus SiO₂, Granat, Siliciumcarbid, geschmolzener Tonerde, MgO oder Al-Silicat unter Verwendung eines Durchfeuchtungsmittels, wie Furfurol. Als Kunstharz sind beispielsweise Phenolkondensationsprodd. genannt. Das Zusammenmischen geschieht bei gewöhnlicher Temp. u. darunter. Eine Mischung besteht z. B. aus 900 g Carborundum, 100 g Kunstharz u. 10 ccm Furfurol. (E. P. 316 189 vom 23/7. 1929, Auszug veröff. 18/9. 1929. Prior. 24/7. 1928.) M. F. MÜLLER.

N. V. Philips Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland, *Glas*. Die Gläser bestehen aus wenigstens 75% SiO₂, wenigstens 6% B₂O₃ u. geringen Mengen von Al₂O₃, MgO, CaO oder mehreren dieser Oxyde, z. B. aus 85% SiO₂, 12,5% B₂O₃ u. 2,5% Al₂O₃. Sie dienen zum Verbinden von Quarz u. Glas. (E. P. 307 994 vom 22/12. 1927, ausg. 11/4. 1929.) KÜHLING.

J. A. Jobling & Co. Ltd., Newcastle-on-Tyne, übert. von: **G. L. Hockenyo**s, Urbana, V. St. A., *Glashohlgefäße*. Die inneren, gegebenenfalls auch die Außenflächen der Gefäße werden mittels Sandstrahlgebläses, Ätzung o. dgl. aufgerauht, um Siedeverzug der darin erhitzten Fll. u. Zerstörung der Gefäße durch Dampf oder chem. Einflüsse zu vermeiden. (E. P. 307 793 vom 22/2. 1929, Auszug veröff. 8/5. 1929. Prior. 13/3. 1928.) KÜHLING.

K. Balthasar, Klagenfurt, **R. Krause**, Wien, **A. Zingl**, **C. Derflinger** und **J. Ortis**, Klagenfurt, *Zement*. Zur Herst. von Zement werden magnesiareiche Rohstoffe, wie Hochofenschlacke, verwendet u. die gesinterte Mischung wenigstens 20 Min. lang auf mehr als 1450° erhitzt. (E. P. 309 069 vom 31/1. 1929, Auszug veröff. 29/5. 1929. Prior. 4/4. 1928.) KÜHLING.

Soc. an. des Chaux et Ciments de Lafarge et du Teil, übert. von: **Georges Dumas**, Viviers, Frankreich, *Schmelzzement*. (A. P. 1 728 597 vom 15/1. 1924, ausg. 17/9. 1929. F. Prior. 29/9. 1923. — C. 1924. II. 2080.) KÜHLING.

Bindphast Products Ltd., Westminster und **E. Wood**, East Molesey, England, *Kunststeine und Kunstmarmor*, bestehend aus MgO, ZnO, MgCl₂, Farbstoffen, Füllmitteln u. gegebenenfalls Schwefel. Glasuren werden dadurch erhalten, daß die Wände der Formen, in denen die Kunststeine usw. gestaltet werden, mit Celluloidlack bedeckt

werden. Zum Befestigen der Erzeugnisse auf Wandflächen u. dgl. dienen Mischungen von MgO, Al₂O₃, Schwefel u. MgCl₂. (E. P. 309 242 vom 16/1. 1928, ausg. 2/5. 1929.) KÜ.

Chemische Fabriken Dr. K. Albert Ges., Amöneburg, *Bituminöse Mischungen*. Teer, Mischungen von Teer u. Bitumen oder Bitumen allein werden bei Ggw. eines Emulgierungsmittels, wie Sulfitablauge, in W. dispergiert u. die entstandenen Emulsionen mit Steinklein gemischt. Die Erzeugnisse dienen zum Straßenbau. (E. P. 309 070 vom 6/2. 1929, Auszug veröff. 29/5. 1929. Prior. 4/4. 1928.) KÜHLING.

Luigi Santarella, Il cemento armato nelle costruzioni civili ed industriali, 2. ed. rifatta. Vol. II. parte IV. Monografie di costruzioni italiane in cemento armato ed Atlante di LXXXV tavole di disegni costruttivi. Milano: U. Hoepli (C. Sironi) 1928. 2 voll. (XIII, 364 S.) L. 85.—.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

Th. Pollinger, *Die Wirkung des Volldüngers „Nitrophoska“ im Lichte der Wissenschaft und Praxis*. Polemik gegen ENGELS (C. 1929. II. 2716). Vf. hält Nitrophoska für keinen geeigneten Dünger, weil er zu teuer ist, u. weil er zu wenig P₂O₅ enthält. (Fortschr. d. Landwirtsch. 4. 636—38. 1/10. Berlin.) TRÉNEL.

Ernst Truninger, *Phosphorsäuredüngungsversuche auf Wiesland*. II. Mitt. *Vergleichende Düngungsversuche über die Wirkung und Nachwirkung verschiedener Phosphorsäureformen auf saurem Wiesenboden bei gleichzeitiger Verwendung von Gülle*. (I. vgl. C. 1928. I. 1318.) Die Analyse der Trockensubstanz des ersten Schnittes erlaubt die Beurteilung des P₂O₅-Bedarfs des Bodens. Durch 10-jährige Düngung mit jährlich 90 kg P₂O₅/ha wurde ein mit P₂O₅ gesätt. erster Schnitt nicht erzielt. Auf dem sauren Boden hat bei einfacher Gabe (30 kg P₂O₅) das Thomasmehl besser als Superphosphat, entleimtes Knochenmehl u. Rohphosphat gewirkt; bei der doppelten Gabe setzt sich das entleimte Knochenmehl an die Spitze. Bzgl. der Nachwrgk. ordnen sich die untersuchten Phosphate in folgende Reihe: Algierphosphat, Knochenmehl, Thomasmehl, Superphosphat. Je höher die P₂O₅-Gabe, um so weniger wurde sie aufgenommen. Durch reine Güledüngung wurde die Qualität des Heues verschlechtert. Vf. wendet sich gegen die Düngung mit Superphosphat auf sauren Böden. (Landwirtsch. Jahrbch. Schweiz 43. 653—98. Liebefeld-Bern, Agrik. chem. Anst.) TRÉNEL.

R. E. Stephenson, *Kolloidale Eigenschaften von Böden aus dem Willamettetal*. Vf. hat aus verschiedenen Böden den tonigen Anteil durch Schlämmanalyse isoliert u. den Geh. an Al₂O₃, Fe₂O₃, Ca, organ. Substanzen u. austauschbarem Ca bestimmt. Einige der untersuchten Böden zeigen Anfänge laterit. Bldgg. Die Adsorptionskraft gegenüber P₂O₅ ist hoch. (Soil Science 28. 235—47. Sept. Oregon, Agric. Exp. Stat.) TRÉNEL.

Ot. Kopecký, *Gravimetrische Volumbestimmung einiger Getreidesamen und ihre physikalischen Veränderungen während des ununterbrochenen Weichens in destilliertem Wasser (Gerste, Weizen, Erbse und Mais)*. Ausführliche Arbeit über absol. u. spezif. Gew., Vol. u. Verlauf der Veränderung. Tabellen u. Kurven im Original. (Sborník Československé Akad. Zemědělské 4. 297—358. Brünn, Landw. Hochsch.) MAUTN.

Wilbert C. Hopper, *Die Ausrottung von Unkraut durch chemische Mittel*. Kurze Literaturübersicht. (Scient. Agriculture 10. 128—35. Okt. Ottawa, Exp. Farm.) TRÉNEL.

Schmidt, Binger und Böger, *Fütterungsversuche mit „Biovita“*. „Biovita“-Kleie hatte hinsichtlich Milchertrag u. Fettgeh. der Milch gegenüber Rohkleie keine spezif. Wrgk. Eine besondere Anregung der Freßlust trat durch „Biovita“ nicht ein. Die Biovitafütterung stellt sich wesentlich teurer. (Landwirtsch. Vers.-Stat. 109. 85—122. Sept. Göttingen, Univ., u. Kiel, Vers.-Anstalt f. Milchwirtschaft.) TRÉNEL.

A. Floyd Heck, *Methoden zur Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs und Kohlendioxids im Boden*. Vf. beschreibt zwei Glasapparaturen zur Adsorption von CO₂ in 0,5-n. NaOH-Lsg. Die Carbonate werden mit überschüssiger 2-n. BaCl₂-Lsg. gefällt u. das restliche Alkali mit 0,5-n. HCl u. Phenolphthalein als Indicator zurücktitriert. (Soil Science 28. 225—32. Sept. Univ. of Wisconsin.) TRÉNEL.

Imperial Chemical Industries Ltd., Westminster und **C. C. Smith**, Norton-on-Tees, *Düngemittel*. Gemische von CaCO₃ u. konz. Lsgg. von NH₄NO₃ werden innerhalb eines Turmes von oben her verstäubt, zweckmäßig in der Weise, daß h. Luft zum Zerstäuben benutzt wird. Am Boden des Turmes sammelt sich das aus CaCO₃

u. festem NH_4NO_3 bestehende Erzeugnis, wird gegebenenfalls völlig getrocknet u. durch Windsichtung von pulverförmigen Bestandteilen befreit. (E. P. 309 299 vom 31/3. 1928, ausg. 2/5. 1929.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Saatgutbeizmittel*, bestehend aus verd. alkal. Lsgg. von komplexen organ. Hg-Verbb. u. einem Salz der HJ bzw. einem Deriv. des Cyanamids. — Z. B. wird *o-Kresolquecksilberoxyd* (25 Teile) mit *KJ* (10 Teile) oder *Na-Cyanamid* gemischt u. in verd. Alkali (0,05%ig) gel. (E. P. 317 813 vom 29/5. 1928, ausg. 19/9. 1929.) ALTPETER.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

E. F. Ferrari, *Das Wälzverfahren zur Behandlung von Mineralien*. Das Wälz-Verf., welches sich vor allem zur Aufbereitung relativ armer Zn- u. Pb-Erze eignet, besteht vor allem darin, daß das fein zerkleinerte Material nach Mischen mit Brennmaterialien im Drehofen bis zur Verflüchtigung des zu gewinnenden Metalls erhitzt wird. Wegen der hohen Temp. werden die Öfen am besten mit Sillimanit ausgekleidet. (Rassegna mineraria metallurg. Italiana 69. 100—03. Juni.) GRIMME.

P. Chevenard, *Löslichkeitsgrenze des Kupfers in den umkehrbaren Ferro-Nickellegierungen*. Cu im festen Zustand ist in jedem Verhältnis mit Ni mischbar, dagegen wenig l. mit Ferro-Ni-Legierungen. Diese Frage ist bisher nur mit Hilfe der therm. Analyse u. der Mikrographie untersucht worden. Vf. zeigt nun, daß das dilatometr. Verf. es gestattet, die Löslichkeitsgrenze aufzudecken. Die Empfindlichkeit dieses Verf. ist sowohl für sehr schnelle als auch sehr langsame Abkühlungen gleich groß. (Compt. rend. Acad. Sciences 189. 576—78. 14/10.) KALPERS.

Am. Matagrín, *Die korrosionsbeständigen Eisenlegierungen*. (Vgl. C. 1929. II. 2602.) Zu den korrosionsbeständigen Eisenlegierungen gehören die Ni-Stähle, Si-Eisen, die rostfreien Cr-Stähle. Ni wird zum Stahl im SIEMENS-MARTIN- oder im Tiegelofen legiert. Schon bei 10% Ni bieten die Legierungen von perlit. Gefüge einigen chem. Widerstand. Mehr gekennzeichnet ist der Widerstand gegen Luft, W. u. hohe Temp. von Invar (36% Ni), Platinit (46% Ni). Cu in Ni-Stahl verhütet die Rostbildung in der Atmosphäre. Eine neue Legierung besitzt 49% Fe, 40% Ni, 10% Al u. 1% Ti. Si-reiches Eisen ist nicht walzbar u. läßt sich nur im gegossenen Zustand verwenden. Dieses Sondergußeisen enthält 80,87—83,99% Fe, 13,16—16,92% Si, 0,59—1,25% C, 0,83—2,50% Mn, 0,01—0,10% S u. 0,05—0,10% P. Die Ferro-Cr-Legierungen werden vielfach in der chem. Industrie verwendet. Sie besitzen nur niedrige Ni-Gehalte von etwa 0,05—0,7% u. Cr-Gehalte von 11,7—13,5%. In einer Zusammenstellung wird das Verh. von Stahl mit 0,3% C, gewöhnlichem Gußeisen, Elektrolyt-eisen, Mn-Stahl, Ni-Stahl (30% Ni), Si-Eisen u. Cr-Ni-Stahl (12—15% Cr, 0,05 bis 20% Ni) in Seewasser, NaCl, NaOH, Na_2SO_4 , HNO_3 , HCl, H_2SO_4 u. organ. Säuren angegeben. (La Nature 1929. II. 354—60. 15/10.) KALPERS.

J. H. Küster und Carl Pfannenschmidt, *Über Elektrograuß*. Es werden Angaben über die Festigkeitseig. von hochkohlenstoffhaltigem Elektrograuß gemacht. Hochgekohlter Elektrograuß weist C-Gehalte bis zu 3,4% u. dabei Zugfestigkeiten von etwas unter 30 kg/qmm auf. Die Biegewerte liegen bei rund 45 kg/qmm. Bis ungefähr 3,15% C gelingt es noch, verhältnismäßig gute Dauerschlagwerte zu erzielen; von da ab sinkt die Schlagzahl auf die Werte eines guten Maschinengusses. Trotzdem ist die Graphitabildung in Anbetracht der großen C-Menge noch als gleichmäßig fein zu betrachten. (Gießerei 16. 969—75. 18/10.) KALPERS.

J. H. Andrew und David Binnie, *Die Löslichkeit der Eisen- und Mangansulfide im Stahl*. Die bei den Unters. (vgl. C. 1929. II. 638) angewandte Methode bestand in der Best. der Wrkg. des Eisen- u. des Mangansulfids auf die Temp. u. die Stärke der A_3 -Änderung im Fe. (Journ. Iron Steel Inst. 119. 346—58. Glasgow, CARNEGIE College.) WILKE.

Charles Parsons und H. M. Duncan, *Ein neues Verfahren zur Herstellung von gesundem Stahl*. Auf den besonders großen Meinungsaustrausch über das schon C. 1929. II. 637 kurz geschilderte Verf. sei besonders hingewiesen. (Journ. Iron Steel Inst. 119. 255—304. Newcastle-upon-Tyne.) WILKE.

L. B. Pfeil, *Die Oxydation von Eisen und Stahl bei hohen Temperaturen*. In Ergänzung der C. 1929. II. 1454 u. 2363 im Auszug angeführten Arbeit ist noch nachzutragen, daß auch die Oxydation von Legierungsstählen verfolgt wurde, u. zwar von

Ni-Stahl, Ni-Fe-Legierung, rostbeständiger Stahl, Ni-Cr-, W-, V-, Mn- u. Si-Stahl. (Journ. Iron Steel Inst. 119. 501—60. Swansea.) WILKE.

H. Sutton, *Der Einfluß der Beizoperationen auf die Stahleigenschaften*. Die genauere Wiedergabe der schon C. 1929. II. 637 im Auszug gegebenen Arbeit mit umfangreichem Meinungsaustausch. (Journ. Iron Steel Inst. 119. 179—215. Farnborough, Hampshire.) WILKE.

O. C. Ralston, C. R. King und F. X. Tartaron, *Kupfersulfat als ein Flotationsaktivator für Zinkblende*. CuSO_4 bildet bei diesem Verf. ein unsichtbares, aber physikal. nachweisbares Häutchen aus Kuprisulfid auf der Oberfläche der Zinkblendeteilchen, wie durch erhöhte elektr. Leitfähigkeit, durch chem. Metathesis u. durch die Fähigkeit der Desaktivierung mit Alkalicyanidlgg., die als Lösungsm. für Kupfersulfide bekannt sind, nachgewiesen werden konnte. Pyrit, Chalcopyrit u. einige Gangartminerale verbrauchen ebenfalls CuSO_4 . In neutralen oder alkal. Trüben ist die erste Rk. die Fällung von bas. Kupfercarbonat oder Kupferhydroxyd, u. diese geringlöslichen Ndd. sind während der eigentlichen Aktivierung in der Lsg. u. als Suspension vorhanden. Die zur wirksamen Aktivierung durch CuSO_4 -Hydrat oder bas. Carbonat notwendige Zeit beträgt nur rund 1 Min. Immerhin ist es im Interesse eines guten Mischens oder Rührens anzuraten, 5 Min. in Ansatz zu bringen. Es konnte weiter bewiesen werden, daß das meiste Cu, das durch Sulfidzersehung verbraucht wird, in Cuprisulfid übergeführt wird, obgleich nur ein Teil des Kupfersulfids auf dem Zinksulfid ein Häutchen bildet. Die Flotation von Pyrit wird durch CuSO_4 nicht so stark aktiviert, eine Theorie zur Erklärung dieser Tatsache wird von Vff. gegeben. Ob nun die erhöhte Flotation der aktivierten Teilchen auf die bessere Flotierbarkeit der Kupfersulfide oder auf die Neigung des Flotationssammlers, eine Verb. mit dem Cu zu bilden u. dabei die Teilchenoberfläche zu fetten, zurückzuführen ist, ist nicht bekannt. (Techn. Publ. Amer. Inst. Mining metallurg. Engineers 1929. Nr. 247. 11 Seiten. Clarkdale [Ariz.], United Verde Copper Co.) WILKE.

Oliver C. Ralston und William C. Hunter, *Die Aktivierung der Zinkblende für die Flotation*. Zu den Unterss. wurde das Vork. bei Jerome, Ariz., benutzt mit folgender Zus.: 0,695% Cu, 6,17% Zn, 36,23% Fe, 9,27% SiO_2 , 43,35% S, 0,46% CaO, 1,30 oz/t Ag u. 0,02 oz/t Au usw. Es enthält demnach 2% Chalcopyrit, 10,32% Marmatit, 73% Pyrit, 3,2% Silist, 8,2% Quarz u. 0,9% Calcit. Verschiedene Salze, vor allem Cu-Salze, wurden auf ihre aktivierende Wrkg. hin untersucht. Wurden die gut eingeführten Flotationsbedingungen bei Benutzung des Cuprisulfats als Sammler für den Marmatit im Flotationsschaum angewandt, so zeigte sich, daß Cuprosalze keine Verbesserung in der Ausführung ergeben. Die Ergebnisse sind mit Cupri- oder Cuprosalzen vollkommen gleich, was man durch die Oxydation des Cupro- zum Cupri-zustand durch den in der Trübe gel. O_2 erklären kann. Mercuri- u. Mercurosalze sind ebenfalls Aktivatoren von etwa der gleichen Kraft, sie sind aber nicht so gut wie die Cu-Salze. Geht man vom Cupri-Cu aus zum Ag in der elektromotor. Reihe, so fällt die aktivierende Wrkg. besonders in bezug auf die Art des gewonnenen größeren Konzentrats, geht man vom Cu in die andere Richtung der Reihe bis zum Zn, so sind die Pb-Salze wirkungslos, die Cd-Salze sind tox. u. die Zn-Salze noch stärker tox. Die Cu-Salze organ. Säuren, wie Oleate, Resinate u. Xanthate des Cu, arbeiten als kombinierte Aktivatoren u. Sammler nicht zufriedenstellend. Der beste festgestellte Aktivator für die Flotation von Zinkblende (Marmatit) ist der allgemein gebräuchliche, nämlich CuSO_4 . Ganz gleich, in welcher Form auch das Cu in die alkal. Trübe eingeführt wird, es wird sofort als Carbonat, Hydrat, bas. Sulfat oder Carbonat gefällt. Diese nur wenig l. Ndd. scheinen die eigentlichen Aktivatoren zu sein, die mit den Zinksulfidteilchen unter Bldg. von Cuprisulfidhäutchen reagieren. (Techn. Publ. Amer. Inst. Mining metallurg. Engineers 1929. Nr. 248. 13 Seiten. Clarkdale [Ariz.], United Verde Copper Co.) WILKE.

W. Ernst, *Berylliumfortschritte und Zukunftsaussichten*. Das techn. Be enthält 98% Be, 1% Fe u. geringe Schlackeneinschlüsse; es ist sehr hart u. sehr spröde, so daß es mechan. nicht bearbeitet werden kann. Die große Verwandtschaft des Be zum O macht das Metall zu einem vorzüglichem Desoxydationsmittel für die Gießertechnik. Be geht mit den Schwermetallen sehr hochwertige Legierungen ein. Ein Geh. von 2,5% Be zum Cu steigert die Härte des letzteren auf das Sechsfache, die Festigkeit auf das Fünffache; diese Bronze besitzt außerdem die größte elektr. Leitfähigkeit unter allen Bronzen. Die Be-Ni-Legierungen zeichnen sich durch ihre Seewasserbeständigkeit aus. Rostfreie Stähle erlangen durch Zulegieren von Be die

Eigenschaft der Vergütbarkeit. (Zentral-Europ. Gießerei-Ztg. 1929. Nr. 10. 13—15. Okt.)

KALPERS.

Edgar C. Nichols, *Porenfreie Aluminiumlegierung für vakuumdichte Gehäuse aus Guß*. Eine Legierung bestehend aus 5% Si u. 95% Al läßt sich gut gießen u. hat ein porenfreies Gefüge. Ein gegossenes Gehäuse aus dieser Legierung wurde in dem Laboratorium des Observatoriums auf dem Mount Wilson auf Vakuumdichtigkeit geprüft. Ein Druck von 0,008 mm Hg konnte eine Woche lang aufrecht erhalten werden. (Journ. opt. Soc. America 19. 164—65. Sept.)

ASCHERMANN.

—, *Elektron, das leichteste Nutzmetail*. Im Gegensatz zu Al ist Elektron gegen alkal. Lsgg. fast unempfindlich. Die Rostbildg. auf Elektron läßt sich durch geeignete Schutzanstriche verhindern. Aus aufgestellten Schaulinien geht hervor, daß sich Duralumin bei kürzerer Vers.-Dauer in bezug auf die Dauerfestigkeit etwas besser verhält als Elektron, während sich das Verhältnis bei längerer Ausdehnung des Vers. umkehrt. Eine Belastung von 11,9 kg/qmm hält Elektron unbegrenzt aus, während Duralumin bei einer Belastung von 11,9 kg/qmm bricht u. nur eine Belastung von 9,8 kg/qmm beliebig lange erträgt. Die Anwendungsgebiete von Elektron werden aufgeführt. (Aluminium 11. Nr. 19. 1—8. 15/10.)

KALPERS.

K. L. Meissner, *Neue Untersuchungen über den Einfluß von Fe, Si und Mn auf die Duraluminveredelung*. (Vgl. C. 1929. I. 796.) Bei den untersuchten Cu-Al-Mg-Legierungen wurden die Cu- u. Mg-Anteile gleich gehalten, dagegen die Fe-, Si- u. Mn-Zusätze zwecks Feststellung ihres Einflusses gewechselt. Die früher für die Veredelung von Duralumin anerkannte Mg₂Si-Theorie bei Legierungen, die gleichzeitig Cu u. Mg enthalten, dürfte wohl nicht zutreffen, sondern die Veredelung bei Ggw. von Cu wird auch durch Mg allein herbeigeführt, ohne daß die Ggw. von Si erforderlich ist. Die bei den Zweistoff-Cu-Al-Legierungen schädliche Wrkg. des Fe konnte bei den Dreistofflegierungen aus Cu, Mg u. Al nicht mehr festgestellt werden. (Ztschr. Metallkunde 21. 328—32. Okt.)

KALPERS.

Matthes Miklau, *Silumin*. Silumin ist eine veredelbare Gußlegierung mit 12,5 bis 13,3% Si. Während andere Legierungen vor der Erstarrung einen breiigen Zustand durchlaufen, ist Silumin bis knapp vor dem Erstarrungspunkt dünnfl. Man kann daher in Silumin nur dünne Wandstärken gießen. Silumin erstarrt als eutekt. Legierung bei 570°. Die Veredelung erfolgt mit Hilfe von Na, K oder Ca oder Alkalifluoridoxyd oder Hydroxyd. Die Veredelungstemp. nach dem Verf. von PACZ mit metall. Na erfolgt bei 750°. Gegen Verunreinigungen ist Silumin sehr empfindlich. Ein Geh. von 0,6% Fe sollte nicht überschritten werden. Als Werkstoff für die Kokillen kommt dichter Grauguß mittlerer Zus. in Frage. Die Bearbeitbarkeit von Silumin ist einfach. Die Geschwindigkeit beim Fräsen kann bis zu 6 m/Sek. betragen. (Zentral-Europ. Gießerei-Ztg. 1929. Nr. 10. 6—8. Okt.)

KALPERS.

—, *Die Siliciumbronze*. Das Everdur enthält 95% Cu, 4% Si u. 1% Mn, die Ambraklegierung 75% Cu, 20% Ni u. 5% Zn. Eine nicht lizenzpflichtige Legierung wird zusammengestellt aus 11 kg Ferrosilicium (75% ig.), 2 kg Ferromangan (80% ig.), 1 kg Ni u. 86% Al. Die Zubereitung der Legierung wird beschrieben. Desoxydiert wird mit Chlorzink u. Mg. Die geeignete Gießtemp. für Stücke von mittlerer Wandstärke ist 850°. Die Schwindung der Legierung ist 1,5%. (Metall 1929. 176. 27/10.)

KALPERS.

H. R. Woltjer, *Die magnetischen Eigenschaften der Metalle bei tiefen Temperaturen*. Sowohl bei paramagnet. als auch diamagnet. Elementen kommen Fälle vor, bei denen die Suszeptibilität mit abnehmender Temp. zunimmt, abnimmt oder gleich groß bleibt. Es bestehen also beträchtliche Abweichungen von dem von CURIE bei vielen Stoffen gefundenen Ergebnis, daß bei diamagnet. Körpern die Suszeptibilität unabhängig von der Temp. sei. Die Sättigungsmagnetisierung ferromagnet. Körper ist bei sehr niedrigen Temp. etwas größer als bei Zimmertemp. Die irreversiblen Ni-Fe-Legierungen sind innerhalb eines bestimmten Temp.-Bereichs magnet.; beim Erhitzen verschwindet die Magnetisierung im konstanten magnet. Felde durch Temp.-Steigerung. Bei Abkühlung tritt die Magnetisierbarkeit bei einer tieferen Temp., als sie beim Erwärmen verschwand, wieder auf. (Metall-Wirtschaft 8. 1060—61. 1/11.)

KALPERS.

Willi Claus, *Gase — Metalle — Legierungen*. (Schmelzerei- und Gießereifragen.) Die reversiblen u. irreversiblen Lösungsvorgänge in Metallen u. Legierungen werden erörtert, u. zwar die Löslichkeitsgesetze, die Gasausscheidungsverläufe, die Erscheinungsformen der Gasporosität als Funktionen des Sättigungsgrades, der Abkühlungs-

geschwindigkeiten, der Erstarrungsrichtung u. des Diffusionsvermögens. Weiter werden die Schmelzbehandlungsvorschriften, Desoxydations-, Desulfurations- u. Decarbonisationsfragen, schließlich auch „autoxydative“ Schmelzflüsse besprochen. Jede Entgasungsarbeit im techn. Betrieb ist unproduktive Arbeitsleistung, die Kosten verursacht. Der Schmelzgang soll so geführt werden, daß jede Entgasungsarbeit überflüssig ist. (Gießerei 16. 976—81. 18/10. 1000—03. 25/10.) KALPERS.

U. Dehlinger und **K. Glocker**, *Über die röntgenographische Unterscheidung zwischen mechanisch und galvanisch hergestellten Goldüberzügen*. Die Unters. erfolgten an Halb- u. Fertigerzeugnissen der Edelmetallindustrie. Bei Halbzeug kann mit Hilfe der Röntgenstrahlen die Krystalltillage u. Korngröße beobachtet u. daraus eine sichere Entscheidung hinsichtlich des Herst.-Verf. (Walzdublé oder Vergoldung) getroffen werden. Es ist demnach immer möglich, zu entscheiden, ob die Goldauflage mechan. oder galvan. hergestellt worden ist. Bei Fertigwaren ist in jedem Falle zu prüfen, inwieweit die allgemeinen Kennzeichen des Röntgenbildes durch Polier- u. Zurichtungswrkgg. beeinträchtigt werden können. (Ztschr. Metallkunde 21. 325—26. Okt.) KALPERS.

Léon Guillet und **Ballay**, *Die Korrosion der Aluminiumlegierungen im Dampf von überhitztem Wasser*. Die untersuchten Legierungen wurden teils in ruhigem, teils in bewegtem Zustand dem Einfluß von überhitztem W.-Dampf ausgesetzt. Es handelte sich dabei sowohl um Guß- als um Walzmaterial. Die Dampftemp. betrug 300—350°, die Unters.-Dauer 34 Tage. Die Beschädigung der Legierung kommt in einem Al₂O₃-Überzug zum Ausdruck, den die Legierungen annahmen. Reines Al wurde mehr angegriffen als die Legierungen. Das Silumin (13% Al) erwies sich als sehr widerstandsfähig gegen überhitzten W.-Dampf. Ohne eine endgültige Schlussfolgerung zu ziehen, konnte beobachtet werden, daß in den Handelslegierungen die Korrosion mit abnehmendem Si-Geh. wächst. Die Korrosion ist wahrscheinlich nicht allein Funktion der chem. Zus., sondern auch des Gefüges u. der therm. u. mechan. Vorbehandlung der Probe. (Compt. rend. Acad. Sciences 189. 551—53. 14/10.) KALPERS.

F. Tödt, *Neues Verfahren zur unmittelbaren und sofortigen Ablesung der Metallkorrosion*. Das neue Verf. besteht darin, daß durch eine einfache Stromstärkenmessung die Korrosion bestimmt wird. Hieraus ergibt sich eine sofortige Feststellung oder Verfolgung der korrosierenden u. inkrustierenden Eigg. von Lsgg., wie z. B. von Kesselspeisewasser, sowie eine einfache Überwachung des gel. Luft-O₂. Die Umrechnung von Stromstärken in Gewichtsmengen erfolgt nach dem FARADAYSchen Gesetz. Die angezeigte Korrosion ist unabhängig von der Form u. Größe des Prüfstücks. (Wärme 52. 796—97. 19/10.) KALPERS.

American Cyanamid Co., New York, *Schaumschwimmverfahren*. Als Schaummittel dienen Alkyl- oder Arylthiophosphate. Diese werden gewonnen durch Einw. von Phosphorsulfiden auf Alkohole oder Phenole u. entweder in freiem Zustande oder in Form von Salzen der Alkalien, Erdalkalien oder Amine verwendet. (E. P. 310 186 vom 26/4. 1928, ausg. 16/5. 1929.) KÜHLING.

Guggenheim Brothers, New York, *Schwimmaufbereitungsverfahren für Erze und andere Stoffe*. (D. R. P. 482 427 Kl. 1 c vom 7/5. 1927, ausg. 25/9. 1929. A. Prior. 24/1. 1927. — C. 1928. I. 2301.) HEINE.

General Chemical Co., New York (übert. von: **Charles L. Levermore**, Rockville Center, Long Island), *Rösten schwefelhaltiger Erze*. Die insbesondere aus Flotationsvorgängen stammenden Erze werden zunächst auf einen Feuchtigkeitsgeh. von höchstens 3% gebracht u. danach in fein verteiltem Zustande in h. Luft oder in den h. Verbrennungsgasen geeigneter Brennstoffe emporgewirbelt. (A. P. 1 730 738 vom 23/2. 1928, ausg. 8/10. 1929.) DREWS.

Lucien Paul Basset, Paris, *Herstellung von Metallen mit Ausnahme des Eisens und des Zinns aus ihren Erzen unter Beigabe der Reduktionskohle zu dem zu reduzierenden Gut, dad. gek., daß die zur Red. erforderliche Kohlenmenge mit dem gegebenenfalls in bekannter Weise vorbehandelten u. mit üblichen Zuschlagstoffen versehenen Erz abzugeben u. das Gemisch einer Flamme unterworfen wird, deren Geh. an CO₂ den erreichbaren Mindestwert nicht überschreiten soll*. — Die Brennstoffe werden nur mit so viel Luft zusammengebracht, als zur Bldg. der Mindestmenge von CO₂ erforderlich ist. (D. R. P. 484 287 Kl. 40 a vom 10/3. 1919, ausg. 12/10. 1929. F. Prior. 10/3. 1919.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Carl Müller, Mannheim, Leo Schlecht und Emil Keunecke, Ludwigshafen a. Rh.), *Gewinnung von Eisen, Nickel, Kobalt oder anderen carbonylbildenden Metallen aus Gemischen, die mehrere dieser Metalle enthalten*, dad. gek., daß man aus diesen Gemischen, gegebenenfalls nach geeigneter Vorbereitung, bei erhöhter Temp. u. erhöhtem Kohlenoxyddruck die Carbonylverb. der Metalle nebeneinander entstehen läßt u. sie gegebenenfalls bei erhöhtem Druck durch fraktionierte Dephlegmation, Dest. oder auf beliebige andere Weise voneinander trennt u. dann durch Zers. in Metalle verwandelt. — Man kann bei der Einw. des CO durch stufenweise Steigerung von Druck u. Temp. die Bldg. der einzelnen Carbonyle hintereinander bewirken. (D. R. P. 483 603 Kl. 40a vom 25/2. 1927, ausg. 3/10. 1929.)

KÜHLING.

Eduard Schleicher, Haspe i. W., *Verfahren zur Herstellung von gegossenen Holzbohrern*, dad. gek., daß die Bohrer aus Temperroheisen gegossen, nach dem Guß getempert, danach fertig bearbeitet, in an sich bekannter Weise im Einsatz gehärtet sowie von der Härtetemp. aus in W. abgelöscht werden. — Das neuartige Verf., so komplizierte Formen wie Bohrer zu gießen, wird durch folgende Gattierung ermöglicht: 55% umgeschmolzenes Tempergußeisen, 15% Schmiedeeisen, 15% Siegener Weißisen, 14,5% Graueisen, 0,5% Al. (D. R. P. 482 000 Kl. 18c vom 23.6. 1927, ausg. 4/9. 1929.)

HEINE.

Thomas Daniel Kelly, London, *Schmiedbare Ferrochromlegierungen*, enthaltend 10—35% Cr u. 7—25% Cu bzw. 7—25% Ni-Cu. (Jugoslaw. P. 5470 vom 26/8. 1927, ausg. 1/2. 1929. E. Prior. 4/12. 1926.)

SCHÖNFELD.

H. Etchells, Dore, A. Popplewell und Cameron & Son, Ltd., Sheffield, *Legierungen*. Die Legierungen enthalten neben Fe 5—10% Mn, soviel Cr, daß die Gesamtmenge von Mn u. Cr 12—40% beträgt u. gegebenenfalls bis zu 1% Ni, Co, Si, V, Ti, Mo, Al, Cu oder W. (E. P. 309 841 vom 15/10. 1927, ausg. 16/5. 1929.)

KÜHLING.

Vereinigte Stahlwerke Akt.-Ges., Düsseldorf, *Härten von Stahllegierungen*. Eine mehr als 0,6% Cu u. bis 0,5% C enthaltende Stahllegierung wird bei 800—900° fertig gestaltet u. bei einer unterhalb des Ac 1-Punktes liegenden Temp. erhitzt, bis Erhöhung der Zugfestigkeit u. Abnahme der Elongationskontraktion eingetreten ist. (E. P. 309 132 vom 28/3. 1929, Auszug veröff. 29/5. 1929. Prior. 5/4. 1928.)

KÜHL.

L. F. W. Leese, Watford, England, *Zinkgewinnung*. Aus gegebenenfalls abgerösteten Erzen, Rückständen o. dgl. durch Auslaugen erhaltene zinkhaltige Sulfatlgg. werden, wenn erforderlich, von Cu befreit, zwecks Entfernung von Fe oxydiert, neutralisiert u. mit CaCO₃, Ca(OH)₂ o. dgl. behandelt u. es wird aus ihnen Zn als Hydroxyd mittels MgO gewonnen, z. B. derart, daß die Lsgg. in aufsteigender Richtung langsam durch Schichten von gemahlenem MgO geleitet werden. (E. P. 309 288 vom 19/3. 1928, ausg. 2/5. 1929.)

KÜHLING.

E. A. Ashcroft, Wray House, England, *Behandlung zinnhaltiger Stoffe*. Erze, Rückstände, Legierungen, Konzentrate o. dgl., welche neben anderen Metallen, z. B. Fe, oder oxyd. Verb. des Sn, aber keinen Zinnstein enthalten, werden mit NH₄Cl auf 350—400° erhitzt, wobei sämtliche Metalle in Chloride verwandelt werden u. ausgelaut werden können; entstandenes SnCl₄ kann aber auch durch Steigerung der Temp. auf 620—700° verflüchtigt u. für sich gewonnen werden. Zinnstein enthaltende Rohstoffe müssen zunächst reduziert werden, was bei Ggw. genügender Mengen freier Metalle auch durch den bei der Chlorierung entstehenden H₂ erfolgt oder durch Zusatz von Fe bewirkt werden kann. Schwefelhaltige Erze werden stets vor dem Erhitzen mit NH₄Cl mit Fe gemischt. Das bei der Rk. entweichende NH₃ oder (NH₄)₂S wird zur Fällung der Chloridlgg. gebraucht. (E. P. 309 307 vom 5/4. 1928, ausg. 2/5. 1929.)

KÜHLING.

W. G. Perkins, London, *Behandeln von Kupfererzen*. Den gegebenenfalls einer reduzierenden Vorbehandlung unterworfenen, gleichzeitig oxyd. u. sulfid. Verb. des Cu enthaltenden Erzen werden erst die oxyd. Kupferverb. durch Auslaugen, z. B. mittels ammoniakal. Fl. entzogen u. im Rückstande die sulfid. Kupferverb. angereichert, z. B. mittels Schaumschwimmverf. (E. P. 309 940 vom 18/1. 1928, ausg. 16/5. 1929.)

KÜHLING.

Hugo Debach, Geislingen, *Färben von Kupfer und kupferhaltigen Legierungen*, bei dem der zu färbende Gegenstand ganz oder teilweise vor dem Färben mit einer Silberschicht überzogen wird, dad. gek., daß die Silberschicht derart dünn ist, daß die an sich bekannten Färbmittel durch die Silberschicht hindurch auf das Cu bzw. die Kupferlegierung des zu färbenden Gegenstandes einwirken. — Zur Erzielung be-

sonderer Farbwrkkgg. gibt man der Silberschicht an verschiedenen Stellen des zu färbenden Gegenstandes verschiedene Stärke. (D. R. P. 483 481 Kl. 48d vom 9/5. 1928, ausg. 8/10. 1929.) KÜHLING.

Aluminium-Industrie-Akt.-Ges. (Erfinder: **Julius Weber**, **Alfred von Zeeder**, **Neuhausen** und **William Dupré Treadwell**, Zürich), *Elektrolytische Gewinnung von reinem Aluminium in dichter Form aus Rohaluminium, Legierungen u. dgl.* (D. R. P. 484 196 Kl. 40 c vom 23/11. 1926, ausg. 10/10. 1929. — C. 1929. I. 1610.) KÜHL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Leo Schlecht**, **Ludwigshafen a. Rh.**, **Franz Duftschmid**, **Heidelberg**, und **Walter Schubardt**, **Ludwigshafen a. Rh.**), *Gewinnung von Metallen oder Metallverbindungen*, insbesondere von Ag, aus Erzen oder anderen Stoffen, die stark bas. Bestandteile enthalten, mit einer wss. Ammoniumsazlzsg., vorzugsweise bei erhöhtem Druck u. erhöhter Temp., dad. gek., daß zum Auslaugen eine Ammoniumsazlzsg. verwendet wird, die neben Chlorid noch Carbonat u. gegebenenfalls freies NH₃ enthält. — Das (NH₄)₂CO₃ kann während des Laugens aus eingeleiteter CO₂ u. eingeleitetem NH₃ erzeugt werden. (D. R. P. 483 602 Kl. 40a vom 4/8. 1927, ausg. 3/10. 1929.) KÜHLIG.

Siemens & Halske Akt.-Ges., (Erfinder: **Hans Gerdien**), Berlin, *Veränderung des Wärmeausdehnungskoeffizienten von Metallen*, z. B. durch Hämmern oder Walzen, von entsprechend deformierten Metallen, die nicht dem regulären System angehören, z. B. von Zn. — Die behandelten Metalle sollen zur Herst. von Meßinstrumenten, Kompensationspendeln u. dgl. dienen. (D. R. P. 484 199 Kl. 40 d vom 23/9. 1926, ausg. 11/10. 1929.) KÜHLING.

F. von Wurstemberger, Zürich, *Löten von Eisen und Stahl*. Die zu verlötenden Teile werden zunächst elektrolyt. mit einer dicken Schicht von Ni bedeckt u. dann mittels reinem Cu oder einer Legierung des Cu, z. B. einer Cu, Sn u. Zn enthaltenden Legierung verlötet. (E. P. 309 032 vom 2/4. 1929, Auszug veröff. 29/5. 1929. Prior. 2/4. 1928.) KÜHLING.

G. Knoth, Hamburg, *Lötmittel*. Als Flußmittel dienen ein oder mehrere Amine oder Aminderivv., wie Hexamethylentetramin, Aldehydammoniak, Anilin o. dgl., welchen zweckmäßig ein Bindemittel, wie Vaseline zugesetzt wird. Das Mittel wird entweder mit dem Pulver des Lötmittalles gemischt oder in ein Lötrohr eingefüllt. (E. P. 309 029 vom 23/3. 1929, Auszug veröff. 29/5. 1929. Prior. 3/4. 1928.) KÜHLING.

Maatschappij tot Vervaardiging van Snijmachines Volgens van Berkels *Patent en van Andere Werktuigen*, Rotterdam, *Lichtbogenschweißung*. Die Schweißelektrode besteht aus einem Metall, welches mit einem anderen Metall überzogen u. während des Schweißens mit einem feuchten Brei bedeckt ist. Z. B. wird ein Eisenstab mit Al überzogen u. mit einem Brei bedeckt, der beim Behandeln einer Mischung von Borax u. CaC₂ entsteht. (E. P. 309 796 vom 18/7. 1928, ausg. 9/5. 1929.) KÜHL.

Peter C. Reilly, übert. von: **Ira H. Derby**, Indianapolis, V. St. A., *Beizen von Eisen und Stahl*. Den Beizbädern werden anorgan. oder organ. Stoffe zugesetzt, welche P u. S enthalten, z. B. die bei der Einw. von NH₄OH, A., organ. Säuren, Aldehyden, Ketonen, Phenolen usw. auf P₂S₅ entstehenden Erzeugnisse. Es wird der Angriff der Beizfl. auf metall. Fe oder Stahl verhindert bzw. verringert. (A. P. 1 729 097 vom 30/8. 1928, ausg. 24/9. 1929.) KÜHLING.

G. F. Johnstone, Chicago, *Elektrolytisches Beizen*. Die zu beizenden Gegenstände werden innerhalb eines mit dem Elektrolyten gefüllten Troges als je eine Elektrode geschaltet u. die Gegenelektrode parallel zu ihnen angeordnet. Eine am Boden des Troges angeordnete, aus Gummi gefertigte, gelochte Vorr. dient zum Zuleiten gereinigter Druckluft, mittels welcher der Elektrolyt bewegt wird. (E. P. 307 866 vom 27/4. 1928, Auszug veröff. 8/5. 1929. Prior. 15/3. 1928.) KÜHLING.

Imperial Chemical Industries Ltd., Westminster, **E. Chapman** und **A. Hill**, Manchester, *Beizflüssigkeiten*. Um den Angriff der Beizfl. auf nicht oxydiertes Metall zu verhindern oder herabzusetzen, wird ihnen Dehydrothio-p-toluidin, Primulin, Mercaptobenzthiazol oder das beim Erhitzen von o-Toluidin mit Schwefel entstehende Erzeugnis in schwefelsaurer Lsg. zugesetzt. (E. P. 309 314 vom 14/4. 1928, ausg. 2/5. 1929.) KÜHLING.

T. D. Kelly, London, *Reinigung von Metallen und Legierungen*. Die zu reinigenden Metalle bilden in geschmolzenem Zustande die Kathoden eines Gleichstroms. Die Anoden befinden sich oberhalb des Bades. An die Gleichstrombehandlung kann sich eine Behandlung mit Wechselstrom schließen. Z. B. wird eine aus Chromeisenerz mittels Kohle u. Flußmittel erschmolzene Chromeisenlegierung mit 2—8% C in

der angegebenen Weise von C u. Oxyden befreit. (E. P. 810 119 vom 13/2. 1928, ausg. 16/5. 1929.) KÜHLING.

Clarence F. Dinley, Detroit, V. St. A., *Reinigung metallischer, besonders eiserner Flächen*. Die von Öl, Fett, Rost u. dgl. zu befreienden Flächen werden, z. B. durch Aufspritzen mit Gemischen von W., einem Rost u. dgl. lösenden Stoff, vorzugsweise einer Lsg. von FePO_4 in H_3PO_4 , einem Fettlösungsm., wie Aceton u. dgl., u. einem Füll- u. Adsorptionsmittel, wie Ton, $\text{Si}(\text{OH})_4$, CaF_2 u. dgl. bedeckt u. gegebenenfalls erwärmt. Die trockene Deckschicht bleibt auf der zu reinigenden Fläche u. wird erst kurz vor deren Benutzung als Anstrichträger o. dgl. durch Reiben entfernt. (A. PP. 1 729 765 u. 1 729 767 vom 11/2. 1925, 1 729 766 vom 14/8. 1926, ausg. 1/10. 1929.) KÜHLING.

Gebrüder Fessler, Pforzheim, *Verfahren zum Entfetten von Gegenständen*, bei denen ein Verlust von Entfettungsmitteln durch Verdunsten vermieden wird, dad. gek., daß das Entfettungsmittel durch eine spezif. leichtere, physikal. u. chem. indifferente Fl. von der Berührung mit der Außenluft abgeschnitten wird. — Die Entfettungsl., z. B. Trichloräthylen, wird mit W. überschichtet. Bevor die zu entfettenden Gegenstände an die Außenluft gelangen, werden sie durch das W. abgespült. Die Schichthöhe der Absperrfl. soll so groß sein, daß man innerhalb derselben die entfetteten Gegenstände abschwenken kann. (D. R. P. 480 389 Kl. 48b vom 2/6. 1928, ausg. 1/8. 1929.) HEINE.

Aluminium Co. of America, Pittsburg, übert. von: Fred K. Bezzenberger, Cleveland, V. St. A., *Metallüberzüge auf den Innenflächen von Aluminiumgefäßen*. Die mit Metallen der Eisengruppe zu überziehenden Hohlräume werden mit gesätt. Sulfatlsg. der Überzugmetalle gefüllt, in welchen so viel Metallhydroxyd erzeugt worden ist, daß ein dicklicher Brei entsteht. Das Hohlgefäß wird als Kathode eines Gleichstroms geschaltet u. während der Elektrolyse der Elektrolyt oder, besser, das Gefäß bewegt. (A. P. 1 729 607 vom 14/7. 1921, ausg. 1/10. 1929.) KÜHLING.

C. H. Humphries, Kokomo, V. St. A., *Elektrolytische Erzeugung von Cadmiumbelägen*. Der Glanz der Cadmiumbeläge wird erhöht durch Zusatz von Zucker oder zuckerartigen Stoffen, wie Sirup, zum Elektrolyten. Den CdSO_4 u. überschüssige Säure enthaltenden Elektrolyten kann außerdem noch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ oder Natriumphosphat oder beide zugesetzt werden. Bei Verwendung einer Cadmium- u. einer unl., z. B. Bleianode wird das Größenverhältnis dieser Anoden so gewählt, daß der Geh. des Elektrolyten an Cd konstant bleibt. (E. PP. 309 071 u. 309 072 vom 5/3. 1929, Auszug veröff. 29/5. 1929. Priorr. 4/4. 1928.) KÜHLING.

Metals Protection Corp., Indianapolis, V. St. A., *Niederschlagen von Chrom auf elektrischem Wege auf Eisen-, Stahl- oder Nickelgegenständen*. (D. R. P. 484 206 Kl. 48 a vom 28/8. 1926, ausg. 12/10. 1929. A. Prior. 5/3. 1926. — C. 1927. II. 167.) KÜH.

Metallges. Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Entfernung von Halogenionen, insbesondere aus den zur elektrolytischen Metallabscheidung dienenden Salzlösungen*. (D. R. P. 484 198 Kl. 40 c vom 2/12. 1927, ausg. 10/10. 1929. — C. 1929. I. 2354.) KÜHLING.

Gennaro Chierchia, Galvanizzazione dei metalli: ramatura, stagnatura, nichelatura, argentatura, doratura, platinatura. Roma: Chierchia e Maggiorotti 1929. (42 S.) 16°. L. 5.50.

IX. Organische Präparate.

Selden Co., Pittsburgh, übert. von: A. O. Jaeger, Crafton (Pennsylvanien), *Katalytische Oxydation organischer Verbindungen in der Dampfphase* in Ggw. von Si-haltigen oder Si-freien basenaustauschenden Stoffen, die mit verd. Säure ausgelaugt wurden, um ganz oder teilweise die austauschbaren u. nicht austauschbaren bas. Stoffe zu entfernen, zusammen mit katalyt. wirksamen Stoffen in chem. gebundener austauschbarer oder nicht austauschbarer Form oder in physikal. gebundener Form eines Verdünnungsmittels. Die Basenaustauscher werden auf Trägern aufgebracht. Wenn die bas. Komponenten nicht ganz entfernt worden sind, werden diese eventl. durch Zusatz von Säuren in salzähnliche Verb. übergeführt. Eventl. werden Stabilisatoren, bestehend aus Alkali- oder Erdalkaliverbb., sowie Stabilisationsförderer, bestehend aus Substanzen mit allgemein katalyt. Wirksamkeit, aber nicht mit einer spezif. Aktivität zugesetzt. Damit werden beispielsweise oxydiert Bzl., Toluol, Phenol, Furfurol zu Malein-, Fumar- u. Mesoweinsäure, Kresol zu Salicylsäure u. Salicylaldehyd, Toluol, Xylol, Pseudocumol, Mesitylen, Paracymol u. deren Derivv. zu den entsprechenden

Aldehyden u. Säuren. Ferner Naphthalin zu Naphthochinon, Phthalsäureanhydrid u. Maleinsäure, Anthracen zu Anthrachinon, Phenanthren zu Phenanthrenchinon, Diphensäure, Phthalsäureanhydrid u. Maleinsäure, Fluoren zu Fluorenon. Es sind noch eine ganze Reihe anderer Oxydationen aufgeführt. (E. P. 315 854 vom 29/5. 1929, Auszug veröff. 11/9. 1929. Prior. 21/7. 1928.) M. F. MÜLLER.

F. Hofmann, M. Otto und W. Stegemann, Breslau, *Polymerisation von Olefinen*. Zu dem Ref. nach F. P. 632 768; C. 1928. II. 1035) ist folgendes nachzutragen: In gleicher Weise wie Äthylen lassen sich auch Propylen oder Cyclohexen mit Hilfe von Borfluorid bei Ggw. von HF polymerisieren. (E. P. 313 067 vom 5/3. 1928, ausg. 4/7. 1929.) ALTPETER.

Canadian Electro Products Co. Ltd., Montreal, Canada, übert. von: F. W. Skirrow und G. O. Morrison, Shawinigan Falls, Quebec, *Darstellung von Carbonsäureestern* durch Einleiten von C_2H_2 in Carbonsäuren in Ggw. eines Hg-Salzes. — Z. B. wird HgO in Eg. gel., H_2SO_4 oder rauchende H_2SO_4 zugesetzt u. bei $35^\circ C_2H_2$ eingeleitet. Aus dem abziehenden Gasgemisch wird das gebildete *Vinylacetat* abgetrennt, welches zweckmäßig aus der Rk.-M. durch einen starken Überschuß an C_2H_2 ausgetrieben wird. Bei erhöhter Temp. wird vorzugsweise *Äthylidendiacetat* gebildet (hierzu vgl. A. P. 1720184; C. 1929. II. 1467). — Die Rk. wird in stark Si-haltigen eisernen oder emaillierten Gefäßen, bzw. solchen aus Steinzeug oder Glas durchgeführt. (E. P. 308 169 u. 308 170 vom 18/3. 1929, Auszug veröff. 8/5. 1929. Prior. 17/3. 1928.) ALTPETER.

Soc. an. des Distilleries des Deux-Sèvres, Melle (Frankreich), *Gewinnung von Essigsäure aus Holzessig*, der zunächst mittels Lösungsm., wie Kresol u. Homologen, von Teer oder anderen Verunreinigungen befreit wird, worauf die Essigsäure mit anderen Lösungsm., die die Säure aufzunehmen vermögen, extrahiert wird. — Holzessig mit 10% Essigsäure u. 5% Teer wird mit 20% *Butylkresol*, erhalten aus Kresol, Butylalkohol u. $ZnCl_2$, durchgerührt u. nach dem Abtrennen des Holzessigs die Essigsäure daraus extrahiert. (E. P. 316 284 vom 15/3. 1929, Auszug veröff. 18/9. 1929. Prior. 28/7. 1928.) M. F. MÜLLER.

Soc. an. des Distilleries des Deux-Sèvres, Melle, Frankreich, *Gewinnung von Essigsäure und Milchsäure durch Vergärung von Zuckern*, wie Glucose, Saccharose, Pentosen, Maltose u. Lactose, mit dem *Lactobacillus acidophilus B.*, der in der Milch vorkommt u. daraus gezüchtet wird. (E. P. 316 287 vom 5/4. 1929, Auszug veröff. 18/9. 1929. Prior. 27/7. 1928.) M. F. MÜLLER.

Soc. an. des Distilleries des Deux-Sèvres, Melle (Frankreich), *Gewinnung von konzentrierter Essigsäure* aus verd. wss. Lsg. durch Dest. in Ggw. eines Lösungsm. u. darauffolgende Dest. des entwässerten Gemisches von Essigsäure u. Lösungsm. mit einer Zusatzfl., die mit der Essigsäure ein binäres Gemisch von niedrigerem Kp. zu bilden vermag. An Hand einer schemat. Zeichnung ist die Destillationsbatterie mit den Zubehörarmaturen beschrieben. (E. P. 317 462 vom 21/12. 1928, Auszug veröff. 9/10. 1929. Prior. 17/8. 1928.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Cyanide*. Cyanate werden mittels CO reduziert. Z. B. wird NaCNO mit indifferenten Stoffen, wie MgO oder Graphit gemischt u. die Mischung bei etwa 700° mit CO behandelt. (E. P. 307 778 vom 13/12. 1927, ausg. 11/4. 1929.) KÜHLING.

Chemische Fabrik Kalk, G. m. b. H., Köln a. Rh., und Hermann Oehme, Köln-Kalk, *Herstellung von Schwefelkohlenstoff* aus H_2S u. C in der Glühhitze, dad. gek., daß man den aus Kohlendestillationsgasen in NH_3 -haltiger Lsg., z. B. Gaswasser, als $(NH_4)_2S$ oder Polysulfid gebundenen S durch Erwärmen oder Einleiten von CO_2 in bekannter Weise als H_2S austreibt u. dieses H_2S mit C in der Hitze nur unvollständig in H_2 u. die entsprechende Menge CS_2 umsetzt, wonach man den nicht umgesetzten H_2S nach Abtrennung des gebildeten CS_2 von neuem in einer $(NH_4)_2S$ -Lsg. bindet u. durch Erwärmen oder mittels CO_2 wieder austreibt u. in das Verf. zurückführt. — 2. dad. gek., daß die Umsetzung des H_2S höchstens bis zu 70% bewirkt wird. (D. R. P. 484 569 Kl. 12i vom 24/6. 1928, ausg. 17/10. 1929.) DREWS.

Dow Chemical Co., Midland, Michigan (übert. von: Thomas Griswold jr.), *Apparat zur Durchführung chemischer Reaktionen*. Die einzelnen röhrenförmigen teilbar u. beweglich angeordneten Rk.-Kammern weisen kreisförmige oder ellipt. Querschnitte auf. Jede Rk.-Kammer bzw. Retorte mündet am unteren Ende in einen freien Raum, der an untereinander verbundene Verdampfungsrichtungen von Metall angeschlossen ist. Die Abzugsleitungen der Retorten enden gegebenenfalls in einem Kondensator.

Der Ofen eignet sich besonders für die Herst. von CS₂. Hierbei werden die Retorten mit Holzkohle gefüllt; geschmolzener S durchfließt zunächst die Verdampfungsvorr. u. gelangt als überhitzter S-Dampf in die eigentlichen Retorten. Der abziehende CS₂ wird kondensiert. (A. P. 1 719 509 vom 1/2. 1927, ausg. 2/7. 1929.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Helmuth Meis, Leverkusen a. Rh.), *Darstellung von Diarylguanidinen*. (D. R. P. 481 994 Kl. 12 o vom 27/8. 1926, ausg. 4/9. 1929. — C. 1928. II. 1819 [F. P. 640017].) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Otto Nicodemus, Frankfurt a. M.-Höchst), *Darstellung von Nitrilen*, 1. dad. gek., daß man die Dämpfe ameisensäurer prim. Amine, ihrer Derivv. u. Substitutionsprodd. bei erhöhter Temp. über hochporöse Kontakte leitet, — 2. daß man an Stelle der ameisensäuren Amine Gemische von Estern der HCOOH u. Aminen verwendet, — 3. daß man an Stelle der ameisensäuren Amine die entsprechenden Formamide benutzt. — Hierbei entstehen in eindeutiger Rk. Nitrile. Z. B. leitet man *m-Toluidinformiat* bei 450° über Silicagel, wobei *m-Tolunitril* in 40%ig. Ausbeute (88% berechnet auf umgesetztes *m-Toluidin*) erhalten wird, Kp. 210—212°. — Aus *Formyl-o-toluidin* entsteht in gleicher Weise *o-Tolunitril*, Kp. 202—203° in 55%ig. Ausbeute (82% berechnet auf umgesetztes Amin); daneben bildet sich *Indol* in einer Menge von etwa 2—3%. — *Anilin*, mit *Ameisensäuremethylester* über akt. Kohle bei 420—430° geleitet, liefert *Benzonitril*. — *Benzylaminformiat* geht bei 430—450° über Silicagel in *Benzylcyanid* über. (D. R. P. 482 943 Kl. 12 o vom 20/6. 1926, ausg. 25/9. 1929.) ALTPETER.

Hans Rupe, Basel, Schweiz, *Darstellung von hydrocyclischen ω-Aminoalkylverbindungen*. (D. R. P. 477 050 Kl. 12 o vom 29/9. 1925, ausg. 31/5. 1929. Schw. Prior. 1/10. 1924. — C. 1927. I. 2688 [Schwz. P. 118 177].) ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Arthur Zitscher, Offenbach a. M.), *Darstellung von Aminoalkoxy-naphthalinen*. (D. R. P. 482 438 Kl. 12 q vom 4/1. 1927, ausg. 13/9. 1929. — C. 1929. I. 1508 [F. P. 646 576].) ALTPETER.

Leopold Cassella & Co. G. m. b. H., Frankfurt a. M. (Erfinder: Felix Klingemann, Mainkur, Ernst Goosten, Frankfurt a. M.-Fechenheim, Wilhelm Lommel, Wiesdorf und Theodor Koort, Leverkusen), *Verfahren zur katalytischen Herstellung von ar-Tetrahydronaphthylaminen*, dad. gek., daß man acylierte Naphthylamine oder ihre Derivv. der katalyt. Hydrierung unter Druck mit fein verteilten Metallen unterwirft u. darauf durch Verseifung die freien Basen herstellt. — Hierzu vgl. F. P. 634 031; C. 1929. I. 1866. Nachzutragen ist folgendes: An Stelle der Acetylverb. läßt sich auch *1-Formylaminonaphthalin* hydrieren. Die Hydrierung gelingt ferner auch bei *1-Phthalylaminonaphthalin*, zweckmäßig bei 130—150° u. 15—30 at. (D. R. P. 479 401 Kl. 12 o vom 11/10. 1925, ausg. 22/7. 1929.) ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., (Erfinder: Maximilian Paul Schmidt und Otto Herrmann, Biebrich a. Rh.), *Darstellung von wasserlöslichen Isatinderivaten*. (D. R. P. 482 436 Kl. 12 p vom 27/6. 1926, ausg. 13/9. 1929. — C. 1929. II. 804 [E. P. 282 863 usw.].) ALTPETER.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

Edward D. Rogers, *Die Wichtigkeit der automatischen Temperaturkontrolle in der Färberei*. In Forts. zu C. 1929. II. 1850 werden weitere Beispiele über die Verwendung des *Sylphonregulators* zur Temp.-Kontrolle in der Färberei mitgeteilt. (Textile Colorist 51. 539—42. 611—15. Sept. Knoxville, Tenn.) BRAUNS.

J. Moffat, *Einige Betrachtungen über die Kunst der Erzeugung von gleichen Tönen*. Vf. bespricht die Schwierigkeit, zwei Stückwaren auf den gleichen Ton zu färben, die Verwendung des Spektroskops u. der Tageslichtlampe u. das Färben von loser Wolle, von Seide, Baumwolle u. Stückerware u. die Vorbereitung der Ware. (Dyer Calico Printer 62. 14—15. 74—75. 1/7.) BRAUNS.

George Rice, *Das Färben, Bleichen, Drucken und Finnischen in Californien*. Nach Schilderung der Gewinnung der Wolle, ihrer Vorbehandlung, bespricht Vf. das Färben von Wolle mit echten Farbstoffen, das Chlorieren der Wolle, das Drucken von Kattun u. das Finnischen von Baumwollwaren. (Dyer Calico Printer 61. 328—29. 62. 12—13. 128—29. 15/6.) BRAUNS.

S. Converse, *Das Färben von Rohbaumwolle in Zirkulationsmaschinen*. (Dyer Calico Printer 61. 231—32. 15/5. — C. 1929. II. 655.) BRAUNS.

Clayton C. Westbrooke, *Untersuchung der Spitzenfärbung von roher Wolle mit Beizenfarbstoffen*. Das verschiedene Verh. der Spitzen von Wollfasern beim Färben wird nicht durch den Farbstoff oder die Vorbehandlung der Wolle oder durch das Färbverf. bedingt, sondern ist in der Einw. von Sonnenlicht auf diese Teile der Faser begründet, die sich je nach dem angewandten Farbstoff heller oder dunkler anfärben. (Textile Colorist 51. 583—85. Sept.)

BRAUNS.

J. A. Wallwork, *Die Anwendung von Azofarbstoffen für Wolle und Mischgewebe*. Vf. bespricht an einem Beispiel die Herst. des Diazotierbades, des Naphtholbades, das Färben von Wolle u. Mischgeweben, dafür geeignete Farbstoffe u. die Echtheitseigg. solcher Färbungen. (Dyer Calico Printer 62. 190—91. 277. 15/8.)

BRAUNS.

—, *Färbe- und Finishprobleme. Acetylcellulosekunstseidefabrikate*. Vf. behandelt die Probleme des Färbens kunstseidhaltiger Gewebe. Bei Celluloseacetatseide ist eine Behandlung der Gewebe mit einem Netzmittel nicht nötig. Beim Durchgehen durch die Färbeküpe zeigt der Schuß die Tendenz einzugehen, wodurch Falten entstehen, die schwer zu beseitigen sind. Für das Färben ist es von größter Wichtigkeit, daß es nicht zu schnell durchgeführt wird, die Färbetemp. muß genau beobachtet werden. Nach dem Färben muß der lose Farbstoff von dem Gewebe entfernt werden. Manchmal ist eine schwache Verseifung angebracht. (Rayon Record 3. 179—83. 23/8.)

BRAUNS.

—, *Das Schwarzfärben von Acetatseide in Mischgeweben*. Es werden Vorschriften zum Schwarzfärben von Acetatseide in Mischgeweben gegeben. (Dyer Calico Printer 62. 31. 1/7.)

BRAUNS.

Wilhelm Roiger, *Das Färben der Vistragarne und -gewebe*. Kurze Angaben über das Färben von Vistragarnen u. -geweben mit substantiven, Schwefel- u. Küpenfarbstoffen. (Ztschr. ges. Textilind. 32. 783. 16/10.)

BRAUNS.

George M. Bishop, *Das Drucken von Küpenfarbstoffen auf Baumwollstückware*. Es wird die Herst. der Druckpaste u. das Bedrucken von Baumwollwaren unter Verwendung von *National-Carbanthren-Farbstoffen* der *National Aniline u. Chemical Co.* besprochen. (Dyestuffs 30. 137—39. 144. Sept.)

BRAUNS.

Thos. F. Hughes, *Das Bedrucken von Kunstseide*. Es wird das Bedrucken von Hand u. das Maschinenducken besprochen. (Textile Colorist 51. 603—06. Sept.)

BRAUNS.

Alwin Schneevoigt, *Einige Neuerungen im Acetatseidedruck*. Vf. bespricht an Hand von Beispielen die Resultate auf dem Gebiete des Acetatseidedruckes mit Indanthren-, Celliton-, Cellit- u. Siriusfarbstoffen. (Melliands Textilber. 10. 791—94. Okt.)

BRAUNS.

Emilio Noelting, *Neue Verfahren für die Textilveredlung*. In dem versiegelten Schreiben Nr. 2367 vom 2/1. 1920 *Chromierungsfarben auf Wolle* berichtet Vf. über die Herst. von komplexen Salzen aus Chromotropen u. Chromverb. Beim Erhitzen der Chromotrope 2R u. 2B mit Fluorchrom oder Cr-Formiat gehen die anfangs roten Lsgg. in tiefes Blau über, die Wolle schwarzblau anfärben. Die Farbstoffe können durch Eindampfen isoliert werden. Die Chromotropsäure gibt auch mit Cr-, Al- u. Fe-Verb. direkt Komplexsalze. In einem anschließenden Bericht über dies versiegelte Schreiben teilen **M. Baltegay** u. **J. Lichtenberger** mit, daß der Gedanke, Komplexsalze von Azofarbstoffen in Substanz herzustellen, nicht neu sei. (Vgl. D. R. P. 366585 u. 369585 [C. 1923. IV. 292].) In dem versiegelten Schreiben Nr. 2141 vom 30/12. 1011 werden von **Frères Koehlin** über Verbesserungen bei der Fixierung der Indanthrenfarbstoffe oder anderer Küpenfarbstoffe im Zeugdruck berichtet. Die Neuheit des Verf. besteht darin, daß der Farbstoff einfach verdickt auf weißes Gewebe aufgedruckt, in einer Lsg. von Soda oder kaust. Soda, der etwas Rongalit zugefügt ist, foulardiert wird. Zum Schluß wird noch durch den Mather-Platt unter Ausschluß von Luft passiert u. kochend geseift. In einem anschließenden Bericht von **Viktor Silbermann** wird die Neuheit des Verf. bestätigt. Schließlich wird noch über das am 12/5. 1912 von **Albert Daudin** hinterlegte versiegelte Schreiben Nr. 2178 über das Bleichen von Baumwolle unter Ausschluß des Chlorens berichtet. Nach Vorschlag des Vf.s wird das Verf. von **MÜLLER**, D. R. P. 240037 (C. 1921. II. 1563) in der Weise abgeändert, daß der Luftsauerstoff durch wirksameren O im status nascendi, der im Innern der Fl. durch Elektrolyse erzeugt wird, ersetzt wird. (Ztschr. ges. Textilind. 32. 560—61. 573—76. 17/7.)

BRAUNS.

E. T. Ellis, *Pigmentfarbstoffe aus Abfallprodukten*. Es wird die Herst. von Pigmentfarbstoffen, wie Antimonorange, Chromfarben, Schweinfurter Grün (Emerald

Green), von Fe-Farben, Manganoxyd, Auripigment, Berlinerblau aus techn. Abfallprodd. beschrieben. (Dyer Calico Printer 62. 245—49. 1/9.) BRAUNS.

A. J. Hall, *Pigmentfarbstoffe in der Färberei und im Zeugdruck*. Es wird das Färben mit Anilinschwarz, die Verwendung von Anilinschwarz beim Zeugdruck, die Verwendung von vegetabil. u. Mineralfarbstoffen u. das Färben von khakifarbigem Material besprochen. (Dyer Calico Printer 62. 375—77. 1/10.) BRAUNS.

Franz Weiss, *Nachträge zur Entwicklung der Eisfarbentechnik*. In Fortsetzung zu C. 1927. I. 2480 werden weitere Fortschritte der letzten Jahre in der Entw. der Eisfarbentechnik besprochen. (Ztschr. ges. Textilind. 32. 709—11. 728—31. 18/9.) BRAUNS.

—, *Neue Farbstoffe, chemische Präparate und Musterkarten*. An neuen Farbstoffen wird das Diazolichtgelb 3 GL der I. G. Farbenindustrie A.-G. für Baumwoll- u. andere vegetabil. Fasern, das Diazolichtgrün GFL u. das Variaminblau B, an Musterkarten eine solche mit Baumwollstückware, gefärbt auf dem Jigger mit Indigosolen, eine mit Färbungen auf erschwerter Seide, eine mit Supramin u. Radiofarben auf Stückware, weiter eine Musterkarte der Gesellschaft für Chemische Industrie mit Neolanfarbstoffen auf Wollgarn, aus Seide, geätzt mit Hydrosulfit RWS Ciba, u. ein von der Chemischen Fabrik Sandoz, Basel, hergestellter Schwefelfarbstoff, der an Röte alle bisher bekannten Farbstoffe übertrifft, besprochen. (Melliands Textilber. 10. 814. Okt.) BRAUNS.

—, *Neue Farbstoffe und Musterkarten. Polarblau G conc. pat.* Ein neuer Farbstoff, das Polarblau G conc. pat. der Firma J. R. GEIGY A.-G., Basel, für Wolle, beschwerte u. unbeschwerte Seide, der sich durch gute Wasch-, W., Meerwasser-, Schweiß-, Walk- u. Lichtechtheit auszeichnet, wird beschrieben u. Vorschriften zum Färben damit gegeben. (Ztschr. ges. Textilind. 32. 732—33. 25/9.) BRAUNS.

Chas. E. Mullin, *pH-Kontrolle in der Küpenfärberei*. (Vgl. C. 1929. II. 2373.) VI. bespricht die Notwendigkeit der [H⁺]-Kontrolle in der Küpenfärberei, die Best.-Methode, die Kontrolle der Färbeküpe durch pH-Messung u. den Einfluß der [H⁺] auf kolloide Körper. (Silk Journ. Rayon World 6. Nr. 64. 47—48. 20/9.) BRAUNS.

Kenneth Marsden, *Laboratoriumsrechnungen für Farbstoffe*. Vorschriften zur Prüfung von Farbstoffen auf Reib-, Wasch-, Licht-, Chlor- u. Säureechtheit im Laboratorium werden aufgeführt. (Dyer Calico Printer 62. 259. 313. 1/9.) BRAUNS.

W. Minajew und K. Swietliakow, *Die colorimetrische Bestimmung des Alizarin-farbstoffes in den Farblacken auf der Baumwollfaser*. 0,2—0,3 g der bei 110° getrockneten Probe wird mit 70%ig. H₂SO₄ bis zur vollständigen Auflösung der Cellulose u. des Farblackes behandelt, auf 250 ccm unter Zugabe von Alkali aufgefüllt. Diese Lsg. wird mit einer Lsg. bekannten Alizarin geh. im Colorimeter verglichen. (Melliands Textilber. 10. 796—97. Okt. Iwanowo-Wosnessensk.) BRAUNS.

H. Th. Böhme Akt.-Ges., Chemnitz, *Herstellung von Sulfonierungsprodukten*. Sulfonierte Fettsäuren werden verestert, um Aryl- oder niedere aliphat. Alkylester (bis zum Cetyl ester) zu gewinnen, oder die entsprechenden Ester der Fettsäuren werden nachträglich sulfoniert, wobei die Estergruppen ganz oder teilweise an den Sulfonsäurerest gehen. Die Prodd. dienen als Netz-, Durchfeuchtungs-, Schaum- u. Dispergierungsmittel u. werden in der Textil-, Leder-, Papier- u. Metallindustrie verwendet, z. B. auch als Bohröl. Sie werden für sich oder zusammen mit anderen sulfonierten Ölen, arom. Sulfonsäuren, Seifen oder Fettlösungen gebraucht. Infolge ihrer Netz- u. Dispergiereig. dienen sie zur Herst. von Tinte, Pigmenten u. kosmet. Prodd. (E. P. 316 132 vom 24/6. 1929, Auszug veröff. 18/9. 1929. Prior. 23/7. 1928.) M. F. MÜLLER.

H. Th. Böhme Akt.-Ges., Chemnitz, *Darstellung von Estern sulfonierter Fettsäuren oder alicyclischer Carbonsäuren*, die in natürlichen Glycerid- oder Cholesteridfetten enthalten sind. Die Säuren werden zunächst verestert, die Ester sulfoniert u. gleichzeitig die Sulfonsäuregruppen verestert. — 360 kg Ricinusölsäurebutylester werden bei 15° mit 500 kg konz. H₂SO₄ sulfoniert u. das Prod. mit Eis u. Na₂SO₄-Lsg. ausgewaschen. Die Prodd. dienen als Netzmittel für die Textil- u. Lederindustrie, sowie als Durchfeuchtungs- u. Ätzmittel, Emulgierungsmittel u. Fettspaltungsmittel. (E. P. 315 832 vom 24/6. 1929, Auszug veröff. 11/9. 1929. Prior. 19/7. 1928.) M. F. MÜLLER.

Hermann Bollmann und Bruno Rewald, Hamburg, *Herstellung von sulfoniertem Öl*. Das gegebenenfalls von seinen bei niedriger Temp. erstarrenden Anteilen befreite Öl wird vor der an sich bekannten Behandlung mit konz. H₂SO₄ mit einem Zusatz von pflanzlichen oder tier. Phosphatiden versehen. — In 100 kg Sojabohnenöl wird

1 kg Sojalecithin unter Erwärmen gel. u. die Mischung durch allmähliche Zugabe von 20 kg konz. H₂SO₄ sulfoniert. Die Prodd. dienen in der Spinnerei als Wollschmälzöl, als Spicköl, als Bohr- u. Schneidöl, als Beiz-, Schlicht-, Appretur- u. Alschmiermittel, ferner als Emulgierungsmittel beim Einfetten von Leder. (D. R. P. 480157 Kl. 12o vom 25/12. 1927, ausg. 29/7. 1929.)

M. F. MÜLLER.

Louis Siméant, Paris, und Hermann Kuppel, Clichy, Frankreich, Verfahren zur elektrolytischen Erneuerung gebrauchter, mit Kupfer überzogener Druckwalzen (D. R. P. 480420 Kl. 48a vom 18/5. 1926, ausg. 2/8. 1929. — C. 1928. I. 1583 [E. P. 282274].)

HEINE.

F. G. C. Stephens, L. J. Anderson und W. A. Cash, London, Titanfarbstoff. Möglichst eisenfreie Titansalzlsgg. werden mittels sd. W. hydrolysiert, in dem ein Kolloid, wie Si(OH)₄, suspendiert ist. Zwecks Herst. von Mischfarbstoffen wird vor oder nach der Hydrolyse ein Erdalkalisulfat oder dessen Komponenten beigemischt. (E. P. 309051 vom 1/10. 1927, ausg. 2/5. 1929.)

KÜHLING.

XI. Harze; Lacke; Firnis.

Karel Hrdlička, Trockene Destillation des Gummis aus Buchenholz. Die Destillationsprodd., bezogen auf trockenen, aschefreien Gummi, waren: 31,5% einer der Retortenholzkohle ähnlichen Kohle, 20,0% Gas u. 48,5% fl. Destillat. An Säuren wurde gebildet: 0,9% Ameisensäure, 0,8% Essigsäure. Im einzelnen wurden festgestellt: 13,8% Fural, 6,0% Teer, 27% W. u. a., sowie 12,5% CO₂ u. 7,5% CO + CH₄ (Paliva a Topeni [Brennstoffe u. Feuerung] 10. 81—88. Prag, Inst. f. chem. Techn. des Holzes an der čech. Techn. Hochschule.)

MAUTNER.

—, Herstellung einwandfreier Lackierungen im Tauchverfahren. Beschreibung des Verf. von A. BENISCHEK u. CARLOS THODE, das die Erzielung völlig gleichmäßiger u. einwandfreier Lackierungen im Tauchverf. gestattet. (Metall 1929. 175—76. 27/10.)

KALPERS.

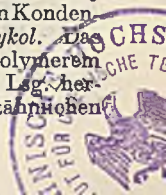
Imperial Chemical Industries Ltd., London, übert. von: W. E. Lawson, Wilmington (Delaware), Herstellung von Kunstharzen auf Glyptalbasis, aber mit anderen Estergruppen, aus mehrbas. Säuren oder deren Anhydriden durch Erhitzen mit Äther-Alkoholen auf 175—250° bis zur vollständigen Veresterung. Eventl. wird ein indifferentes Gas durch die h. M. durchgeblasen, wodurch die Säurezahl des Prod. herabgesetzt wird. Als Ausgangsstoffe dient Phthalsäure oder Bernsteinsäure, sowie Glycerinmonomethyläther (Monomethylin) oder Glycerinmonoäthyläther (Monoäthylin), ebenso Monoaryläther des Glycerins oder Monoalkyl- oder Monoaryläther des Pentaerythrits, des Mannits oder Sorbits. Die Prodd. dienen in fl. Phase als Lacke, Überzüge etc., sowie auch als Bindemittel bei der Verbundglasherst. Es können eventl. auch noch andere Stoffe zugesetzt werden, wie Cellulosederivv. oder Zusätze, die bei der Glyptalharzherst. gemacht werden. Ein Prod. besteht beispielsweise aus Cellulosenitrat, Phthalsäuremonoäthylinester, Dibutylphthalat u. ein Lösungsm., wie Essigester u. Butylacetat. Der Phthalsäuremonoäthylinester kann auch durch Bernsteinsäuremonoäthylin ersetzt werden. Ein anderes Prod. besteht z. B. aus Äthylcellulose, Phthalsäuremonomethylinester, Ricinusöl u. Bzl. (E. P. 316325 vom 27/7. 1929, Auszug veröff. 18/9. 1929. Prior. 27/7. 1928.)

M. F. MÜLLER.

British Thomson-Houston Co., Ltd., London, übert. von: R. H. Kienle, Schenectady (New York), Herstellung eines Kunstharzes aus einem alkyl. Harz, das z. B. aus Phthalsäureanhydrid oder einer anderen mehrbas. Säure, wie Malonsäure oder Bernsteinsäure, u. aus einem mehrwertigen Alkohol, wie Glycerin, Glykol, Mannit, erhalten wird, u. aus einer Fettsäure eines trocknenden Öles, wie Chines. Holzöl, Leinöl etc., die z. B. bei etwa 200° dem Harzcondensat.-Prod. zugesetzt wird. Eventl. können trocknende u. (oder) nicht trocknende Öle zugesetzt werden. Im A-Zustand ist das Prod. fast in allen Lösungsmm. l. (E. P. 316319 vom 27/7. 1929, Auszug veröff. 18/9. 1929. Prior. 27/7. 1928.)

M. F. MÜLLER.

S. Goldschmidt, Karlsruhe, und R. Mayrhofer, Ludwigshafen a. Rh., Herstellung von Kunstharzen aus Harnstoff-Formaldehydcondensat.-Prodd. unter Zusatz von Kondensat.-Prodd. aus Phthalsäure u. mehrwertigen Alkoholen, wie Glycerin oder Glykol. Das Harnstoff-Formaldehydcondensat.-Prod. wird eventl. unter Verwendung von polymerem Formaldehyd in saurer oder alkal. oder in Stufen in alkal. u. dann saurer Lsg. hergestellt. Der mehrwertige Alkohol kann auch im Überschuß in dem glyptalharzähnlichen



Kondensat.-Prod. vorhanden sein. Die Prodd. werden in h. Formen gehärtet. (E. P. 316144 vom 22/7. 1929, Auszug veröff. 18/9. 1929. Prior. 23/7. 1928.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Erich Hartmann**, Wiesdorf), *Herstellung lichtechter Lacke*, dad. gek., daß man saure Farbstoffe, die außer einer oder mehrerer Sulfogruppen eine oder mehrere freie oder substituierte Amidogruppen enthalten, bei Ggw. von komplexen Wolframsäuren mit bas. Farbstoffen übersetzt. — Das Verf. führt bei geringerem Aufwand an komplexen Wolframsäuren zu Erzeugnissen, welche den durch Mischen von aus sauren bzw. bas. Farbstoffen mit komplexen Wolframsäuren erhaltenen Stoffen gleichartig sind. (D. R. P. 484 190 Kl. 22 f vom 8/1. 1926, ausg. 12/10. 1926.)

Imperial Chemical Industries Ltd., London, übert. von: **F. C. Hahn**, Wilmington (Delaware), *Lackanstrichmittel*, bestehend aus Cellulosederivv., wie Acetyl-, Nitro- oder Äthylcellulose, aus einem Harzester des Glycerins oder aus einem Glycerinmonoalkylester einer organ. Säure, wie Benzoylbenzoesäure, Milchsäure, Brenztraubensäure, Salicylsäure u. Weinsäure, ferner aus einem Weichmachungs- u. einem Lösungsmittel. Als Weichmachungsmittel dienen Diäthylphthalate, Triacetin u. Weinsäuredibutylester u. als Lösungsm. Aceton, Acetonöl, Diaceton, A., Toluol, Essigester u. Glykolmonomethyläther. (E. P. 316 321 vom 27/7. 1929, Auszug veröff. 18/9. 1929. Prior. 27/7. 1928.)

Imperial Chemical Industries Ltd., London, übert. von: **F. C. Hahn**, Wilmington (Delaware), *Harzähnliche Massen und Lackanstrichmittel*. Eine harzähnliche M. wird erhalten durch Erhitzen eines Glycerinmonoalkylesters einer organ. Säure mit mehr als einer akt. Gruppe, wie CO-, OH-, Ester- u. Äthergruppe, z. B. Benzoylbenzoesäure, Milchsäure, Brenztraubensäure, Salicylsäure oder Weinsäure. — 1 Mol. Monoäthylin wird auf 175–250° 3–14 Stdn. lang erhitzt mit 2 Moll. Benzoylbenzoesäure. Eventl. wird ein indifferentes Gas durchgeblasen. Ein Anstrichmittel wird erhalten aus Cellulosenitrat, Äthylcellulose oder Acetylcellulose u. einem Harz, wie vorher beschrieben. Außerdem werden Weichmachungsmittel u. Lösungsm. zugesetzt. (E. P. 316 322 vom 27/7. 1929, Auszug veröff. 18/9. 1929. Prior. 27/7. 1928.) M. F. MÜLLER.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, übert. von: **F. C. Hahn**, Wilmington (Delaware), *Anstrich- und Überzugsmittel*, bestehend aus *Celluloseacetat*, einem harzartigen mehrbas. Säureester eines Glycerinmonoalkyläthers, ferner aus einem Weichmachungs- u. Lösungsm. — Z. B. wird Phthalsäure, Oxalsäure oder Bernsteinsäure mit einem Glycerinmonoalkyläther erhitzt, z. B. Monomethylin, Monoäthylin, Monopropylin oder Monobutylin. Als Weichmachungsmittel dienen Diäthyl- oder Dibutylphthalat u. als Lösungsm. Aceton, Acetonöl, Diaceton, A., Toluol, Essigester u. Glykolmonoäthyläther. (E. P. 316 323 vom 27/7. 1929, Auszug veröff. 18/9. 1929. Prior. 27/7. 1928.)

Chemische Fabriken Dr. Joachim Wiernik & Co. Akt.-Ges., und **Bakelite Ges. m. b. H.**, Deutschland, *Verfahren zur Verlängerung der Trocknungszeit von ölhaltigen Überzügen oder Fetten und Lacken*. Man läßt auf die Überzüge nach dem üblichen Trocknen Stoffe, die eine der Oxydation entgegengesetzte Wrkg. ausüben, einwirken. Man behandelt z. B. die Lackanstriche mit einem flüchtigen Lösungsm., das die Zusatzstoffe gel. enthält, u. bewirkt so ein Aufquellen der Lackhaut. Als „Antisauerstoffmittel“ kann man verwenden mehrwertige *Phenole* oder *α-Naphthol* oder ihre Gemische, gegebenenfalls in Mischung mit einwertigen Phenolen oder *aromat. Aminen*. (E. P. 664 249 vom 18/10. 1928, ausg. 30/8. 1929. D. Prior. 19/10. 1927 u. 26/1. 1928.) ENG.

International General Electric Co., New York, und **Allgemeine Elektrizitätsges.**, Berlin, *Hämmer*, bestehend aus getränkten losen oder zu Geweben versponnenen oder auf Papier verarbeiteten Fasern, die mit einem härtbaren Bindemittel, z. B. *Phenolharz*, getränkt, in Form gepreßt u. in üblicher Weise gehärtet sind. (E. P. 311 418 vom 10/5. 1929, Auszug veröff. 3/7. 1929. Prior. 11/5. 1928.)

SARRE.

XIII. Ätherische Öle; Riechstoffe.

—, *Ätherische Ölpflanzen in den Vereinigten Staaten*. Beschreibung der unter **A. F. SIEVERS** mit *Rosen, Lavendel, Rose-Geranium, Basilicum* angestellten Kulturverss. (Amer. Perfumer essential Oil Rev. 24. 99–100. April.)

ELLMER.

Y. Volmar und **O. Thurkauf**, *Das Lavendelextraktöl: seine Konstanten, seine chemische Zusammensetzung*. Bei der Unters. eines Lavendelkonkrets u. eines entfärbten Lavendelextraktöls haben Vff. als neue Bestandteile *Cumarsäure*, F. 207°, u.

Cedren (*Cedrenglykoll*, F. 150°) gefunden. In dem grünen Konkret wurde ferner *Chlorophyll* nachgewiesen. Die physikal. u. chem. Konstanten des Konkrets u. des Extraktöls werden angegeben. (Journ. Pharmac. Chim. [8] 10. 199—204. 1/9.) ELLM.

Antoine Chiris, *Ysop*. Referat über Herkunft, Gewinnung u. Eigg. des Ysopöls. Nach eingehenden Dest.-Vers. der Vff. mit Blüten, Blättern, Stengeln u. der Gesamtpflanze erhält man die besten Ölausbeuten aus der Pflanze gleich nach der Blüte; die Eigg. des Öls von der Blüte bis zum Welken verändern sich kaum u. sind auch bei den aus den verschiedenen Pflanzenteilen gewonnenen Ölen die gleichen. Die Vers.-Resultate sind in Tabellen zusammengestellt. (Parfums de France 7. 199—202. Aug.) ELLMER.

Willibald Rehder, *Über echten Moschus*. Verbreitung, Gewinnung, Erkennung von Verfälschung, Verarbeitung u. Verwendung in der Parfümerie werden beschrieben. (Dtsch. Parfümerieztg. 15. 167—70. 25/4.) ELLMER.

Marston T. Bogert, *Chemische Konstitution und der Moschusgeruch*. (Vgl. C. 1929. II. 942.) Abhandlung über die Gewinnung von natürlichem Moschus u. die wissenschaftliche Erforschung der Träger des Moschusgeruchs mit besonderer Berücksichtigung der Arbeiten von Ruzicka u. Mitarbeiter. (Amer. Perfumer essential Oil Rev. 24. 235—38. Juni.) ELLMER.

—, *Die Fixierung der Parfümöle*. Besprechung der als Fixateure in Frage kommenden Körper u. prakt. Anweisung zu deren Verwendung. (Dtsch. Parfümerieztg. 15. 378—82. 10/9.) ELLMER.

XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

O. Spengler, F. Tödt und W. Winkler, *Der Einfluß von Natriumsulfit auf die Zuckerzerstörung beim Erhitzen alkalischer Zuckerlösungen*. Die Zuckerzers. in alkal. Lsg. ist vom p_H -Wert prakt. unabhängig. Bei 100° treten in reinen Zucker-Sodalsgg. stark Schwankungen auf, wobei bisweilen sogar Drehungszunahmen beobachtet wurden. Hieraus läßt sich schließen, daß labile, rechtsdrehende Zersetzungsprod. des Zuckers anwesend sind. Ist Sulfit zugegen, sowie bei anderen Tempp., dann bleiben diese Unregelmäßigkeiten aus. Die alkal. Zuckerzerstörung wird durch Sulfit nicht verringert. Wahrscheinlich ist die Zuckerzors. ein katalyt. Vorgang. Es ergeben sich aus den Vers. der Vff. Hinweise, die auf eine Eisenkatalyse schließen lassen. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 79. 668—79. Okt. Berlin, Inst. f. Zuckerind.) FRIESE.

O. Spengler und S. Böttger, *Über Calciumoxalatsätze in den Verdampfern*. (Vgl. C. 1929. II. 358.) Aus Vers. der Vff. geht hervor, daß in den Dünnsäften während des Verdampfungsvorganges Oxalsäure gebildet werden kann, u. zwar aus der in den Rüben enthaltenen Glyoxylsäure u., in geringerer Menge, aus dem Zucker selbst. Die erste Bldg. läßt den Schluß zu, daß die Hauptmenge der in der Praxis beobachteten Oxalatsätze von der Ggw. der Glyoxylsäure herrührt. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 79. 651—65. Okt. Berlin, Inst. f. Zuckerind.) FRIESE.

Schlosser, *Zur Aufkochung*. (Vgl. C. 1929. II. 2117.) Vf. widerlegt die Einwendungen SOLONS (C. 1929. II. 1481). Die Beibehaltung eines Aufkochers ist nur dann erforderlich, wenn alle für die Entkalkung des Saftes notwendigen Forderungen auf dem Wege bis nach der 2. Sättigung nicht erfüllt werden konnten, was zum Teil aus betriebstechn. Gründen bei einigen Fabriken der Fall sein kann. (Dtsch. Zuckerind. 54. 825—27. 27/7.) LANGE.

J. E. R. Herisson, Verulam (Durban, Südafrika), *Krystallisierapparat für Zucker mit radialen Rührarmen u. mit zahlreichen Kühlschlangen*. An Hand von mehreren Zeichnungen ist die App. ausführlich beschrieben. (E. P. 313 290 vom 21/5. 1928, ausg. 4/7. 1929.) M. F. MÜLLER.

H. B. Wooldridge und P. G. Clark, London, *Reinigen von Zuckerlösungen aus Zuckerrüben oder -rohr unter Durchleiten derselben durch ein Filtertuch, das mit Celit, „Super Cell“ oder Hyflo“ bedeckt ist*. Darauf wird die Fl. durch gefällte Tonerde, Al(OH)₃ oder Bauxit oder Mg-Hydrat filtriert. Evtl. ist es notwendig, vorher den Sirup durch Kochen mit Phosphorsäure u. Neutralisieren mit Kalk zu klären. (E. P. 312 705 vom 6/3. 1928, ausg. 27/6. 1929.) M. F. MÜLLER.

Holzhydrolyse Akt.-Ges., übert. von: **F. Bergius**, Heidelberg, *Gewinnung von reinem Holzzucker* aus Robzucker, erhalten durch Verzuckerung von Holz oder anderen cellulosehaltigen Stoffen mit HCl, durch gelindes Erhitzen in Ggw. eines organ. Lösungs-

mittels, wie A. oder Bzn., wobei der Zucker zusammensintert, u. durch Dekantieren des Lösungsm. Wenn Chloride in dem Zucker enthalten sind, wird zwecks Entfernung der Cl₂-Ionen verd. H₂SO₄ zu dem Lösungsm. zugesetzt. (E. P. 315 198 vom 8/7. 1929, Auszug veröff. 4/9. 1929. Prior. 7/7. 1928.) M. F. MÜLLER.

J. Sleeman, Eastington (Gloucestershire), *Apparatur zum Keimen von Mais zwecks Gewinnung von Glucose durch Gärung mit gelochten Wandungen zwecks Eintritts u. Austritt von eingeblassener Luft u. zwecks Zutritts von W.* Der App. wird in ein mit W. gefülltes Gefäß gelegt u. von Zeit zu Zeit rotiert. Er ist an Hand einer Zeichnung näher beschrieben. (E. P. 315 329 vom 10/1. 1928, ausg. 8/8. 1929.) M. F. MÜLLER.

Commercial Alcohol Co. Ltd., London, *Verfahren zur Herstellung von Glucose aus durch Aufschluß von Cellulose mit starken Säuren, insbesondere Salzsäure, erhaltenen Celluloselösungen.* (D. R. P. 484 238 Kl. 89i vom 26/6. 1927, ausg. 12/10. 1929 — C. 1929. I. 158 [E. P. 292919].) M. F. MÜLLER.

Soc. des Brevets Etrangers LeFranc & Cie., übert. von: **Soc. an. Le Ketol**, Paris, *Gewinnung von vergärbaren Zuckern aus cellulose- u. stärkehaltigen Prodd. durch Behandlung mit verd. Säuren im Autoklaven unter Druck unter Einblasen von überhitztem W.-Dampf, nachdem die M. einige Zeit unter Druck ohne Dampfbehandlung bei erhöhter Temp. gehalten wurde.* Die Hydrolyse wird beispielsweise bewirkt durch HF, HCl, HBr, HJ, H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄ oder deren saure Salze, wie Bisulfate oder saure Phosphate. Die erhaltenen Lsgg. werden in üblicher Weise gereinigt u. vergoren. (E. P. 315 403 vom 26/6. 1929, Auszug veröff. 4/9. 1929. Prior. 13/7. 1928.) M. F. MÜ.

XV. Gärungsgewerbe.

W. Windisch, P. Kolbach und C. Vogl, *Über die Eiweißkoagulation beim Kochen von ungehopfter Würze.* Das Eiweiß fällt um so rascher u. vollständiger aus, je größer die Kochintensität ist. Beim Kochen über Asbestdrahtnetz war die Koagulation prakt. nach 4 Stdn. beendet. Eine Wiederauflsg. des Nd. wurde auch nach 6 Stdn. nicht beobachtet. Zum gleichmäßigen Kochen von Parallelproben eignet sich ein Bad mit gesätt. Kochsalzlg. — Das p_H-Optimum für die Koagulation lag bei 2-std. Kochdauer in der Nähe von p_H = 6,5. Bei längerer Kochdauer verbreiterte sich die Optimumszone. (Wehschr. Brauerei 46. 403—06. 417—19. 5/10. Berlin, Inst. für Gärungsgewerbe.) KOLBACH.

Fritz Emslander, *Gärung und Bottichwand.* Auf Grund von Erfahrungen u. Verss. im Brauereibetrieb wird der Einfluß des Materials der Bottichwände auf den Gärverlauf (Gärintensität, Klärung, Bruchbildg., Stabilität der Eiweißkolloide) erörtert u. teilweise auf die elektr. Ladung der Wände zurückgeführt. (Wehschr. Brauerei 46. 401—03. 5/10. Regensburg.) KOLBACH.

Fritz Kutter, *Beeinflussung der Gärung durch Eisen.* Gärungen wie Bierwürze (p_H = 7,07 u. 8,75) in Ggw. von Eisenlg. werden an Hand der Extraktabnahme beschleunigt. Der Endvergärungsgrad wird durch Fe jedoch nicht beeinflußt. Als Begleiterscheinung treten abnorm hohe Kräusen auf. — Das Eisen tritt mit den kolloid gel. Gerbstoff-Eiweißverb. unter Dunkelfärbung in Rk. (Ztschr. ges. Brauwesen 52. 113—18. 1/6. Zürich, Lab. d. Versuchsstation Schweiz. Brauereien.) KRETZSCHM.

Giuseppe Mezzadrolì, *Verfahren zur Verzuckerung von stärkehaltigen Substanzen und zur Herstellung von Athylalkohol und Glucose in antiseptischem Medium mittels orientalischer Bioenzyme.* Es wird ein Verf. beschrieben, um einerseits durch Hinzufügen eines Desinfektionsmittels (Toluol, Xylol oder ein Fluorid) das die Verzuckerung verursachende Enzym vor Infektion zu schützen, andererseits durch ein zweites, gegen das Desinfektionsmittel unempfindliches Enzym die alkoh. Gärung zu begünstigen. Die Ausbeuten sind befriedigend. Der beschriebene Prozeß gestattet erhebliche Ersparnisse im Betrieb. (Zymologica Chim. Colloidi 3. 37—39. 1928.) WEISS.

J. Schachner, *Trigonopsis variabilis nov. gen. et spec.* Es handelt sich um eine aus Bier isolierte Hefe, die unter die *Pseudosaccharomyceten* (JANKE) einzureihen ist. Die Zellen haben teils die Form einer Ellipse, teils die noch bei keiner vegetativen Hefezelle beobachtete Form eines Dreiecks mit abgerundeten Ecken. Relativ zur Gesamtzahl wechselt die Zahl der dreieckigen Zellen, je nach den Wachstumsbedingungen, von 0 bis 100%. Es lassen sich zwei Rassen unterscheiden; bei Rasse 1 sind die Dreiecke sehr zahlreich, bei Rasse 2 findet sich fast nur die Ellipsenform. Die Hefe ist sehr sauerstoffbedürftig. In Bier entsteht bei Luftzutritt neben dem Bodensatz eine spinnwebartige Haut, bei Luftabschluß unterbleibt das Wachstum fast ganz.

Eine Gärung ruft die Hefe nicht hervor. (Ztschr. ges. Brauwesen 52. 137—42. 20/7. Gärungsphysiolog. Inst. der Hochschule in Weihenstephan.) KOLBACH.

R. H. Hopkins und J. E. Fraser, *Die biologische Haltbarkeit des Bieres*. Bier erweist sich um so widerstandsfähiger gegenüber Bakterien, je saurer die Ausgangswürze ist, u. je rascher das p_H bei der Gärung in sichere Regionen, etwa unterhalb $p_H = 4,0$, sinkt. Niedriger Puffergehalt der Würze u. starke Hefevermehrung, die mit Entnahme von Pufferstoffen verbunden ist, begünstigt die schnelle p_H -Verschiebung. Die Entw. von Krankheitskeimen kommt in einem Bier mit geringer Pufferung eher zum Stillstand, weil die sich bildende Säure bald ein p_H erzeugt, bei welchem die Bakterien sich nicht mehr vermehren. Neben dem Säuregrad ist die antisept. Kraft des Hopfens der wichtigste Faktor für die biolog. Haltbarkeit des Bieres. — Die Menge des im Bier verbleibenden assimilierbaren Stickstoffs ist ohne merkblichen Einfluß auf die Haltbarkeit. Ein brauchbares Maß für den assimilierbaren Reststickstoff ist die elektrometr. ermittelte Pufferung im p_H -Bereich 5,0 bis 6,0. (Ztschr. ges. Brauwesen 52. 131—36. 142—47. 20/7.) KOLBACH.

Fritz Emslander, *Die elektrometrische Titration*. Beschreibung einer Wasserstoffelektrode (Abbildung), die sich zur elektrometr. Titration von Würze u. Bier eignet. An der iridisierten oder platiniierten Goldblechelektrode stellt sich das endgültige Potential sehr rasch ein. (Wchschr. Brauerei 46. 407—09. 5/10. Regensburg.) KOLBACH.

E. Alilaire, Paris, *Pilzkulturen*, bestehend aus reifen Pilzsporen, die getrocknet, gemahlen u. gesiebt worden sind, gemischt mit einem indifferenten Pulver, wie Holzmehl, Ölkuchen oder Infusorienerde, u. Nährsalzen, wie Phosphate, Nitrate oder NH_3 - oder Mg-Salze. (E. P. 315 215 vom 11/6. 1929, Auszug veröff. 4/9. 1929. Prior. 9/7. 1928.) M. F. MÜLLER.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

F. F. Nord, *Zum Mechanismus der Enzymwirkung, zugleich Beitrag zur Brotbereitung*. In Fortführung früherer technolog. u. wirtschaftchem. Studien des Vfs. mit G. G. SCHWEITZER (Ztschr. angew. Chem. 38 [1925]. 21) u. in Verb. mit Unterr. über den Mechanismus der Enzymwrkg. (C. 1929. II. 1802) wurden Backvers. mit äthylenbeladener Hefe ausgeführt. — Infolge Erhöhung der Zellpermeabilität konnte in Reihenvers. eine durchschnittliche Brotvolumensteigerung von etwa 6% beobachtet werden. — Auch bei dieser Rk. spielt die Reduzierbarkeit des Äthylens keine Rolle. (Ztschr. angew. Chem. 42. 1022—25. 26/10.) NORD.

Alan Leighton und Owen E. Williams, *Über die Physik der Eiscrememischungen. I. Eine Beziehung zwischen Grundviscosität und Schlagfähigkeit von Eiscrememischungen*. (Vgl. C. 1928. I. 310.) Bei sonst gleichen Bedingungen besteht eine einfache umgekehrte Proportionalität zwischen der Grundviscosität u. der Schlagfähigkeit der n. Eiscrememischung. (Journ. physical Chem. 33. 1481—84. Okt. Labor. d. Bureau der Milchwirtschaftsindustr. U. S.) WRESCHNER.

Alan Leighton und Floyd Ervin Kurtz, *Die Grundviscosität und Plastizität von Eiscrememischungen*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Grundviscosität von Eiscrememischungen kann als genau meßbare Größe angesehen werden. (Journ. physical Chem. 33. 1485 bis 1488. Okt. Labor. d. Bureau d. Milchwirtschaftsind. U. S.) WRESCHNER.

Floyd Ervin Kurtz, *Viscositäts-Plastizitätsmessungen der Wirkung von Gelatine auf Eiscrememischungen*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. untersuchte sieben Mischungen mit verschiedenem Gelatinegehalt. Die Ergebnisse sind in Tabellen zusammengestellt. (Journ. physical Chem. 33. 1489—94. Okt. Labor. d. Bureau d. Milchwirtschaftsindustr. U. S.) WRESCHNER.

C. H. Eckles, R. B. Becker und L. S. Palmer, *Über den Mangel an Mineralien im Viehfutter*. In Minnesota ist das Rauhfutter zum Teil arm an P_2O_5 , so daß das Vieh Mangelerscheinungen zeigt. Durch fein gemahlenes Knochenmehl als Beifutter werden die Entwicklungsschäden geheilt. Die Zus. der Milchmasche wird durch P_2O_5 -armes Futter jedoch nicht wesentlich beeinflußt. (Bull. Univ. Minnesota 1926. Nr. 229. 43 Seiten.) TRÉNEL.

Edgar Crasemann, *Über den Futterwert und die Konservierung von Obstrestern*. (Vgl. C. 1929. I. 455.) Da Obstrestere ein Rauhfuttermittel von mittlerer Verdaulichkeit u. relativ hohem Stärkegehalt sind, hat Vf. verschiedene Konservierungsmethoden untersucht. Zusätze von $NaCl$ u. $NaHSO_3$, sowie Erhitzung durch Elektrizität,

Trocknung bei höherer Temp., Konservierung mit Na-Benzolat ergeben gegenüber dem Einsäuern keine Vorteile von Bedeutung, so daß Vf. dem letztgenannten Verf. den Vorzug gibt. (Landwirtschl. Vers.-Stat. 109. 49—83. Sept. Zürich, Techn. Hochschule.)

TRÉNEL.

A. R. Boidin, Seelin, und J. A. Effront, Marq en Barocul (Frakreich), *Enzyme* für Brotbereitung etc. Zwecks Reinigung der Lsgg. werden die Mikroorganismen durch Osmose entfernt oder durch Ultrafiltration oder Filtrieren durch porösen Ton. Zwecks Geruchlosmachung u. Entfärbung oder um die Enzyme zu fällen, werden die Lsgg. mit Lösungsm. für Fettsäuren oder deren Salze erhitzt, z. B. mit Aceton, A. oder CHCl_3 u. Aceton, u. dann wird ein Luftstrom oder ein indifferenten Gasstrom durchgeleitet oder evakuiert. Eventl. werden durch Regelung der $[\text{H}^+]$ u. Metallsalzzusätze noch in der Lsg. enthaltene Verunreinigungen entfernt. Um das Ausfällen der Enzyme zu erleichtern, wird die $[\text{H}^+]$ durch Säuren, Alkalien oder Puffersubstanzen geregelt, wie Citrate oder Alkaliphosphate. Nach dem Filtrieren werden die in der Lsg. verbliebenen Salze u. Kolloide durch Zusatz von Alkohol u. wasserentziehenden Salzen, wie $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ oder $\text{Mg}\cdot\text{SO}_4$, NaCl , gefällt. (E. P. 315 877 vom 18/7. 1929, Auszug veröff. 11/9. 1929. Prior. 21/7. 1928.)

M. F. MÜLLER.

Giuseppe Bosurgi und Paul Stukart, Messina, *Gewinnung von Citronensäure* neben einem als Viehfuttermittel u. als Ausgangsmaterial für die Pektingewinnung geeigneten Rückstand aus den Preßrückständen von Citronen durch Diffusion, insbesondere in der Kälte. (D. R. P. 477 844 Kl. 12o vom 29/7. 1926, ausg. 17/6. 1929.)

M. F. MÜLLER.

Chemisch-Pharmazeutische Akt.-Ges., Bad Homburg und Arthur Liebrecht, Frankfurt a. M., *Herstellung von Gewürzsalzen* durch Vermischen von salzig schmeckenden l. Salzen der HCOOH , *Milchsäure*, CH_3COOH oder von Halogenwasserstoffsalzen wie KCl mit *Glutaminsäure* oder anderen Aminosäuren, deren Salzen oder Mischungen solcher Säuren. Letztere werden durch Hydrolyse von pflanzlichen oder tier. Eiweißstoffen mit Mineralsäuren hergestellt. Als Geschmacksstoff kann gegebenenfalls *adipinsäures Ca* zugesetzt werden. Die Prodd. werden als Lsg. oder Pulver angewendet. (E. P. 312 088 vom 17/5. 1929, Auszug veröff. 17/7. 1929. Prior. 19/5. 1928.) ALTP.

Henry C. Sherman, *Chemistry of food and nutrition*. 3rd ed., re-written and enl. London: Mc Millan 1929. (636 S.) 8°. 12 s. 6 d. net.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

Turbin, *Über die Entfernung des Eisens und der Phosphorsäure aus Nickellösungen*. Die Reinigung der bei der Regeneration der Ni-Katalysatoren der *Ölhydrierungsanlagen* erhaltenen Ni-Lsgg. mit CuSO_4 u. Soda wurde einer eingehenden Unters. unterzogen u. die Bedingungen erörtert, unter denen ein möglichst kleiner Ni-Verlust erreichbar ist. (Oel-Fett-Ind. [russ.: Maslobiono-Shirowoje Djelo] 1929. Nr. 8 [49]. 26—32.) SCHÖ.

L. Jolson, *Abutilon Avicennae Caerta (Abutilon Teophrasti Medic)* als neues Rohmaterial für die *Ölindustrie*. Der zu den Malvaceae gehörende Abutilon ist im südlichen Teile Rußlands, etwa ab 50° nördl. Breite, als wildwachsende Pflanze stark verbreitet. Als Kulturpflanze ist sie in der Mandchurei u. Japan bekannt u. als Textilrohstoff geschätzt. Die Samen des Abutilon enthalten (I kultiviert, II wild): Rohfett I 16,5%, II 16,0%, Rohprotein I 19,8%, II 17,4%, Rohfaser I 16,9%, II 19,7%, Asche I 5,35, II 4,4%, N-freie Extraktstoffe I 31,75%, II 33,8%, H_2O I 9,7%, II 8,7%. Konstanten des Öles: D.²⁰ 0,9265, JZ. 131,7, VZ. 190,6, SZ. 4,42. Unverseifbares 0,8%, Fettsäuren: E. (nach SHUKOW) 19,9%, F. (nach ÜBBELOHDE) 24%, JZ. 124,2, NZ. 190,3. Das Öl hat eine goldgelbe Farbe u. einen sehr schwachen Geruch u. Geschmack; es ist dem Sojaöl sehr ähnlich. Aus 1 ha kann man 1520 kg Samen mit 18,3% Ölgeh., ca. 1 Tonne als Textilmaterial wertvoller Fasern u. etwa 5 Tonnen als Brennstoff verwendbaren Holzes ernten. (Öl-Fett-Ind. [russ.: Maslobiono-Shirowoje Djelo] 1929. Nr. 8 [49]. 22—25. Wladiwostok.) SCHÖNFELD.

J. Orlow, *Koriander als Öllieferant*. Koriander kann neben seiner Verwendung zur Gewinnung eines äth. Öles auch als Rohprod. für die Gewinnung eines fetten Öles dienen. Sein Ölgeh. beträgt 17—21% des lufttrockenen Samens. Vf. gibt wirtschaftliche Berechnungen zur Ermittlung der Ausbeute u. Selbstkosten des nach ver-

schiedenen Methoden gewonnenen Öles. (Öl-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] 1929. Nr. 3. 26—28. März. Moskau.) RÖLL.

N. Ssobjanin und K. Runitsch, *Untersuchung der Früchte und Samen von Luffa acutangula*. Die Samen der im Kaukasus kultivierten Luffa acutangula enthielten 21,96%, die Samenkerne 44,67% Öl von grünlich roter Farbe u. bitterem Geschmack. Durch Raffination wird sich aus dem Öl ein für die Ernährung geeignetes Prod. gewinnen lassen. (Öl-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] 1929. Nr. 2 [43]. 48—49.) SCHÖNFELD.

W. Rutschkin, *Fettes Öl im Saft der Beeren von Hippophae rhamnoides L.* Der wss. Saft der Beere von Hippophae rhamnoides enthält fettes Öl. Im folgenden ist der Ölgeh. u. die Eig. des Öles aus der Rinde (I), den Beeren (II) u. Samen (III) der genannten Pflanze angegeben. % Öl: I 3,06, II 2,00, III 12,13. SZ.: I 9,60, II 7,35, III 4,42. VZ. I 189,2, II 190,0, III 192,5. Esterzahl: I 179,6, II 182,7, III 188,1. JZ. (nach HÜBL) II 76,5, III 138,2; JZ. (nach MARGOSCHES) I 56,3, II 76,8, III 138,4. R.-M.-Zahl: I 0,79, III 0,58. Acetylzahl (NORMANN): I 16,4, III 10,4. Unverseifbares: II 3,66, III 1,78. Oxysäuren: II 0,79, III 0,61. Hexabromidprobe: I 0, III 19,58. D. II 0,92435, III 0,92783. E.: I 12,0°, II —6,4°, III —20,0°. n_D: I 1,4639, II 1,4642, III 1,4739. — Fettsäuren: E.: I 39,5°, II 34,0°, III 1,3°. Mol.-Gew.: II 276,5, III 278,9. JZ.: I 61,2, II 78,2, III 140,3. Die Öle enthalten: Linolensäure I 0, II 0, III 14,63%; Linolsäure I 0, II 10,5, III 12,31%; Isolinolsäure I 0, II 0, III 20,69%; Ölsäure I 62,6, II 63,4, III 41,47%; Palmitin- u. Stearinsäure I 37,4, II 10,4 (Stearinsäure), III 10,9%. Das Öl der Beeren ist tiefrot gefärbt u. schmeckt angenehm aromatisch. Das Öl der Samen u. Rinde ist gelb. Die Rk. nach BELLIER ist bei allen Ölen positiv. (Öl-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] 1929. Nr. 2 [43]. 47—48. Omsk.) SCHÖNFELD.

Josef Augustin, *Erleichterte Herstellung von geruchschwachen und haltbaren Lösungsmittelseifen*. Infolge des vermehrten Absatzes von Lösungsmittelseifen in Wäschereien werden an diese erhöhte Anforderungen gestellt in bezug auf die Seifengrundlage u. den Fettlöser; erstere ist im *Palmkernöl*, *Ricinusöl*, *Erdnußöl*, *Olivenöl*, *Cocosöl* gegeben, als Fettlöser werden die *Cimolpräparate* der Firma L. PFEIFFER, Mannheim-Waldhof empfohlen. Rezepte. (Dtsch. Parfümerieztg. 15. 181—82. 25/4.) ELLMER.

N. Pantjuchow, *Über die Bestimmung des Waschvermögens von Haushaltseifen*. Es wurde die Oberflächenspannung von Kernseife mit 64,9%, Eschweger Seife mit 46,7% u. piliert Seife mit 75% Fettsäure untersucht. Die Seifen hatten ein annähernd gleiches Mol.-Gew., gleiche Jodzahl usw. Die Bestst. wurden stalagmometr. nach TRAUBE, jedoch so, daß die Öffnung der Capillare nach oben gekehrt war, ausgeführt. Der App. wurde mit Bzl. gefüllt u. in die (0,2%/ig.) Seifenlg. gesetzt, wobei, infolge der Differenz der DD. der beiden Fl., der ausfließende Bzl.-Tropfen rasch in die Höhe, auf die Oberfläche der Seifenlg. stieg. Die Tropfenzahl (*L*) wurde gezählt u. die Oberflächenspannung $B = L/l \cdot w \cdot D$ ($Lw =$ Tropfenzahl des Bzl. in reinem W.) berechnet. Die Oberflächenspannung des Bzl. wird am meisten durch pilierte Seife, am wenigsten durch Eschweger Seife erniedrigt; Kernseife nimmt eine Mittelstellung ein. Nach Umrechnung auf reine (100%/ig.) Seife ergibt sich das Gegenteil: Eschweger Seife erniedrigt die Oberflächenspannung mehr als die anderen Seifenarten, was wahrscheinlich auf den hohen Elektrolytgeh. der Eschweger Seife u. ihre Struktur zurückzuführen ist. (Öl-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] 1929. Nr. 2 [43]. 20—25.) SCHÖNFELD.

W. Maslenikow, *Schnelle und genaue Methode zur Fettbestimmung in Stoffen pflanzlichen Ursprungs*. Kakaopulver, Nüsse u. ähnliche Stoffe, in denen das Fett bestimmt werden soll, werden mit in W. l., im Extraktionsmittel unl. Stoffen, wie NaCl, Na₂SO₄ (oder CaSO₄) innig verrieben u. angefeuchtet; beim darauffolgenden Trocknen erfolgt Fixation der Substanz auf dem Salz. Die Extraktion (mit Ä.) erfolgt in einem im Gegenstrom arbeitenden *Extraktionsapp.*, der im Original näher beschrieben u. abgebildet ist. Es empfiehlt sich, nach kurzer Extraktionsdauer eine nochmalige Zerreibung des Gemisches der Substanz mit dem Salzträger vorzunehmen u. dann weiter zu extrahieren. (Öl-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] 1929. Nr. 2 [43]. 28—30.) SCHÖNFELD.

A. S. Richardson, J. T. R. Andrews und R. G. Folzenlogen, *Bestimmung der Bleichverluste*. Die Methode zur Ermittlung der Verluste beim Bleichen von Ölen mittels *Erde* oder *Kohle* beruht auf der Wägung des ölhaltigen Adsorbentiums, nachdem der Überschuß anhaftenden Öles in einem h., inerten Gasstrom entfernt ist. Zu diesem

Zweck wird in einem beschriebenen u. abgebildeten App. auf 145—155° erwärmtes CO₂ durch einen Goochtiegel gesaugt, in dem 2 g des Musters mit ca. 105° w. Öl sich befinden. Langsam abnutschen u. nach Verschwinden des sichtbaren Öles noch 1 Stde. Gas nachströmen lassen. Der Kuchen wird dann genau gewogen u. so die prozentuale aufgesaugte Ölmenge ermittelt. Umrechnung auf wasserfreies Bleichmittel, nachdem 5 g des frischen Musters bei 105—110° gewichtskonstant gemacht wurden. Die Vers. stimmen gut überein, sowohl untereinander, wie mit Zahlen, die in der Praxis gefunden wurden. Ein Diagramm zeigt, daß das Aufsaugvermögen einer Mischung von engl. Erde u. Kohle eine lineare Funktion des Mischungsverhältnisses ist. (Oil Fat Ind. 6. Nr. 9. 19—20, 43. Sept. Ivorydale, Ohio, The Procter and Gamble Co.) H. HELLER.

G. W. Priest, *Sulfurierte Öle. Komiteebericht.* Das Komitee hat sich speziell mit der Best. des Neutralfettes in sulfurierten Ölen befaßt. Der Berichtersteller kommt zu dem Schluß, daß die modifizierte Methode von LEWKOWITZ der Extraktion mit Äther beim Trocknen des Ätherückstandes im Vakuum oder in einem indifferenten Gasstrom ein ungefähres Maß für das in einem sulfurierten Öl vorhandene Neutralfett liefert. Die Methode ist sehr zeitraubend u. nicht genau. Bei der Verwendung von Petroläther als Extraktionsmittel werden zu niedrige Werte erhalten. Berichtersteller empfiehlt, die Methode von HART (vgl. nachst. Ref.) einer Prüfung zu unterziehen. (Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. 24. 570—76. Okt.) STATHER.

Ralph Hart, *Eine neue Methode zur Bestimmung von Neutralfett in sulfurierten Ölen.* Vf. beschreibt eine neue Methode zur Best. des Neutralfettes in sulfurierten Ölen mit Hilfe der Verseifungszahlen, gibt detaillierte Ausführungsvorschriften u. entwickelt die notwendigen Berechnungsformeln. Die mit der neuen Methode erhaltenen Werte für das Neutralfett sind etwa doppelt so hoch wie bei der Best. durch Extraktion mit Äther. (Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. 24. 576—82. Okt. New York City, The HART Products Co.) STATHER.

Julian Martinez Zumeta und Amado Marticorena Yrastorza, Spanien. *Neutralisieren der freien Fettsäure in Ölen und Fetten.* Man bewirkt die Neutralisation in Ggw. einer Hilfsfl., die Trichloräthylen oder ausnahmsweise Tetrachlorkohlenstoff ist. Man fügt z. B. unter leichtem Umrühren zu dem Gemisch aus Fett C₂HCl₃ oder CCl₄ das Alkali u. trennt den an der Oberfläche schwimmenden seifigen Rückstand ab. Das Neutralöl wird mit Salzwasser gewaschen, um die etwa noch vorhandene Seife zu entfernen. Schließlich wird durch Dest. die Hilfsfl. verjagt, so daß in der Blase reines Neutralöl zurückbleibt. (F. P. 665 019 vom 3/12. 1928, ausg. 13/9. 1929. Span. Prior. 18/5. 1928.) ENGEROFF.

I. A. L. Rozieres und Soc. Anon. des Produits Oléiques, Paris. *Entfetten von Lumpen unter Rückgewinnung der Lösungsmittel.* Man behandelt die Lumpen in ununterbrochenem Arbeitsgang mit einem Lösungsm., z. B. mit CCl₂·CHCl, das etwas gel. Fett enthält. Während der Extraktion wird ein Teil des Fett enthaltenden Lösungsmittels durch reines Lösungsm. ersetzt. Wenn die Extraktion beendet ist, wird mit reinem Lösungsm. gewaschen. Die Reste des Lösungsm. werden durch Dämpfen entfernt. (E. P. 312 319 vom 17/5. 1929, Auszug veröff. 17/7. 1929. Prior. 24/5. 1928.) ENGEROFF.

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

James W. Durant, *Die Anwendung von Katechu und der Schutz von vegetabilischen Fasern gegen Seewassereinflüsse.* Es wird die Behandlung von Baumwolle, Flachs u. Hanf mit Katechu, mit Kupferammoniak an Stelle von Chrom, mit Leinsamenöl u. wachsähnlichen Prodd., mit Gemischen von Wachs u. Fetten mit Öl zum Schutz gegen Seewassereinflüsse besprochen. (Dyer Calico Printer 62. 133—35. 217. 1/8.) BRAUNS.

James W. Durant, *Das Beizen, Färben und Konservieren von Fischernetzen.* Die Zerstörung von Fischernetzen durch Abnutzung u. Oxydation der Luft läßt sich nicht verhindern. Dem Angriff durch Bakterien wird durch Beizen der Netze mit Katechu u. darauffolgende Behandlung mit CuSO₄-Lsg. entgegengearbeitet. Weiter wird das Färben der Netze u. das Konservieren besprochen. (Dyer Calico Printer 62. 345. 15/6.) BRAUNS.

S. N. Kowalewsky, *Wassergehalt der Wolle im Verhältnis zur Feuchtigkeit und Temperatur der Luft*. Bei der täglichen Best. des Gewichts eines Wollmusters während der Dauer von 8 Monaten unter Registrierung der jeweiligen Temp. u. relativen Feuchtigkeit wurde gefunden, daß bei gleicher Temp. u. gleicher Feuchtigkeit der Unterschied im W.-Geh. der Wolle bis 1,5% schwankte. Die Schwankungen des W.-Geh. der Wolle kommen denen der Luftfeuchtigkeit nicht nach u. hängen von dem Luftdruck ab. Deshalb muß das Konditionieren der Wolle an Ort u. Stelle u. am gleichen Tage vollzogen werden, an dem das Muster genommen ist. Nach der von Vf. aufgestellten Formel $R = S + W/(3,85 [1 + 0,006 t])$, in der R den W.-Geh. der Wolle, W die relative Feuchtigkeit der Luft, t die Temp. der Luft u. S eine Korrektur ausdrückt, kann der Feuchtigkeitsgeh. der Wolle berechnet werden. (Melliands Textilber. 10. 782—84. Okt.)

BRAUNS.

J. Barritt und **A. T. King**, *Der Schwefelgehalt der Wolle. II. Die Verteilung des Schwefels innerhalb der Faser, Veränderung mit der Farbe und der Einfluß der Belichtung durch ultraviolette Strahlen*. (I. vgl. C. 1926. II. 2129.) Nach früheren Unterss. schwankt der S-Geh. in der Wolle zwischen 3,0 u. 4,1%. Diese Schwankung im Gesamt-S-Geh. konnte auch in der Verteilung des S in der Faser selbst begründet sein. Die Verteilung wiederum kann von der Vorbehandlung der Faser auf dem Fell abhängig sein. Das Tauchen von Wollfasern in eine Lsg. von Na-Arsenit u. freiem S hat keinen Einfluß auf den S-Geh. Beobachtungen anderer Forscher zeigten, daß durch Belichtung der Wolle mit ultravioletten Strahlen ein Teil des S in der Wolle zu SO₂ u. SO₃ oxydiert wird. Danach müßte der S-Geh. abnehmen. Vf. finden jedoch im Gegensatz hierzu, daß die Stellen der Wollfaser, die am meisten dem Licht ausgesetzt sind, am schwefelreichsten sind. Die Spitzen der Wollfasern haben einen höheren S-Geh. als der übrige Teil der Faser. Weiter ändert sich der S-Geh. mit der Farbe der Faser. Weiße Wolle zeigt einen höheren S-Geh. als braune oder schwarze Wolle, während der W.-Geh. bei der weißen Wolle viel niedriger ist als bei der gefärbten. Belichtete Wolle zeigte einen niedrigeren S-Geh., der noch weiter abnahm, wenn die belichtete Wolle mit schwachem Alkali behandelt wurde. Die belichtete Wolle war schwach vergilbt, hart im Griff, gibt mit PAULYS Reagens eine intensive Färbung. U. Mk. erscheinen die Schuppen aufgebogen u. zum Teil entfernt. Vf. nehmen an, daß die Schuppen einen höheren S-Geh. haben als das Innere der Faser, u. daß durch Entfernung der Schuppen der S-Geh. fällt. In einem Anhang gehen Vf. noch auf die inzwischen erschienenen Arbeiten von H. R. MARSTON (C. 1929. II. 507) u. von MARSTON u. T. B. ROBERTSON über den Verbrauch von Schwefel durch Tiere ein. (Journ. Textile Inst. 20. T. 151—58. Juli.)

BRAUNS.

J. Barritt und **A. T. King**, *Der Schwefelgehalt der Wolle. III. Einfluß von Chemikalien auf den Schwefelgehalt*. (II. vgl. vorst. Ref.) Verss. über die Einw. von Alkalien, wie Na₂CO₃ u. Ca(OH)₂, u. von Cl auf den S-Geh. der Wolle ergaben eine Abnahme des S-Geh. (Journ. Textile Inst. 20. T. 159—61. Aug.)

BRAUNS.

C. G. Winson, *Einige physikalische Eigenschaften von fettiger und nichtfettiger Vlieswolle*. Es wird der Einfluß der Feinheit, d. i. die Größe u. die Gestalt des Querschnittes von Wollfasern u. die elast. Eigg. der im Querschnitt runden Fasern verglichen mit der ellipt. Faser, auf das Verspinnen zu Kammgarn untersucht. Die in Tabellen u. Kurven zusammengestellten Resultate von 12 Proben von Vlieswolle ergaben, daß die fettigen deutlich feiner sind u. einheitlicher, d. h. der Unterschied in der Größe des Querschnittes ist geringer, sind als die nicht fettigen. Die fettigen Wollfasern zeigen meistens einen runden Querschnitt, so daß also die Verschiedenheit der Gestalt des Querschnittes geringer ist. Die Feinheit u. die Gleichmäßigkeit der Feinheit erhöhen die Spinnbarkeit der Faser. Fettige Wolle läßt sich also besser verspinnen als die gleiche Wolle mit weniger Fettgeh. (Journ. Textile Inst. 20. T. 219—32. Sept.)

BRAUNS.

Merle B. Shaw, **George W. Bicking** und **O. G. Strieter**, *Experimentelle Herstellung von Dachpappen*. Vf. beschreiben Verss. über die Herst. von Dachpappen im Laboratorium u. vergleichen deren Eigg. mit denen im Großbetrieb erzeugter Pappe, deren Resultate in einer Tabelle zusammengestellt sind. Daraus geht hervor, daß sich die im Laboratorium hergestellten Muster gut mit den im Betrieb hergestellten vergleichen lassen. Ganz allgemein wurde gefunden, daß die Festigkeit der techn. hergestellten Pappen größer war, als bei den im Laboratorium hergestellten. Bei gleicher Faserzus. nehmen beide auch die gleiche Menge Kreosot auf. Die Imprägnierbarkeit mit Asphalt war bei den im Laboratorium hergestellten Pappen gut,

jedoch wurde bei den meisten nur eine Sättigung bis 89% der theoret. möglichen Menge erreicht, bei einer Probe, die 30% Sägemehl enthielt, wurden sogar nur 69% aufgenommen. Bei den techn. hergestellten wurden nur 73—79% aufgenommen. (Paper Trade Journ. 89. Nr. 9. 44—48. 29/8. Washington, D. C.) BRAUNS.

Max Knopff, *Asbestzement in der Pappfabrikation*. Nach Besprechung des Vork. von Asbest wird die Herst. von Asbestzementschiefer u. seine Verwendungsmöglichkeit als Ersatz für Dachziegel, für Wandbekleidungen u. als Isoliermaterial geschildert. (Zellstoff u. Papier 9. 621. Sept. Hannover.) BRAUNS.

A. J. Hall, *Entwicklungen in der Kunstseideindustrie*. Vf. behandelt die Preisfrage, das Ausgangsmaterial für die verschiedenen Kunstseiden, die Naß- u. Trockenfestigkeit u. die Eigg. der Stapelfaser. (Dyer Calico Printer 62. 331—33. 165. 15/6.) BRAUNS.

James Scott, *Die Krystallisation der Kunstseidefäden. Mikroskopische Grundstrukturen*. Vf. bespricht an Hand einiger Abbildungen den kristalloidalen Charakter der Kunstseidefäden. (Silk Journ. Rayon World 6. Nr. 62. 53—54. 20/7.) BRAUNS.

H. vom Hove, *Bildliche Darstellung des Glanzes von Textilien*. Vf. zeigt an einer Reihe von in der Durchsicht u. in der Aufsicht aufgenommenen Mikrophotographien von Geweben den Glanz derselben. (Melliands Textilber. 10. 779—81. Okt.) BRAUNS.

Albert Adderley und Martin Oakley Pelton, *Der Vergleich der Weiße von Waren unter Verwendung des Kubenphotometers*. Es wird eine Apparatur beschrieben, bei der mit Hilfe eines Kubenphotometers die Weiße von gebleichten Stoffen mit einem Standardweiß mit 94% Weißgeh. verglichen wird, u. zahlenmäßig festgelegt werden kann. Im II. Teil werden die theoret. Grundlagen des Kubenphotometers erörtert. (Journ. Textile Inst. 20. T. 203—17. Aug.) BRAUNS.

H. A. Hamm und D. A. Jessup, *Ein Vergleich der Methoden zur Bestimmung der Feuchtigkeit von Textilien*. Der Feuchtigkeitsgeh. von Baumwolle, Jute, Manila u. Wolle wird durch Trocknen im Heißluftofen, durch Trocknen in zwei verschiedenen Typen von Konditionierungsöfen, durch Dest. mit Toluol u. durch Trocknen über H₂SO₄ bestimmt. Die durch Trocknen im Heißluftofen, im kleinen Laboratoriumskonditionierungsöfen u. über H₂SO₄ erhaltenen Resultate zeigten gute Übereinstimmung. Die Toluoldest. gab etwas höhere Werte, der große Konditionierungsöfen gab verschiedene Resultate. (Amer. Dyestuff Reporter 18. 637—39. 30/9.) BRAUNS.

Bruno Schulze, *Quantitative Bestimmung von Wolle in Roh- und Wollfilzpappen auf chemischem Wege*. (Zellstoff u. Papier 9. 610—11. Sept. — C. 1929. I. 3052.) BRAUNS.

E. C. Duhamel und Compagnie Générale des Industries Textiles, Frankreich, *Behandeln faserhaltiger Stoffe mit konz. Wollschweißlauge*. Man verwendet eine Lauge von 6° Bé bei einer Temp. von 60° zum Entfernen der Harze aus *Flachs*, *Chinagrass*, *Baumrinden*. Auch mineral. Stoffe, wie *Schieferton*, ölhaltiger *Sand* werden in gleicher Weise extrahiert. Des weiteren auch *Fischmehl* u. Abfälle von der Talg-, Wachs- u. Paraffinbearbeitung. (E. P. 307 360 vom 5/3. 1929, Auszug veröff. 1/5. 1929. Prior. 5/3. 1928.) ENGEROFF.

Alois Danninger, Steyermühl, Oberösterreich und **A. Porr**, *Betonbau-Unternehmung G. m. b. H.*, Wien, *Absorptionsturm für Gase*, insbesondere zur *Herstellung von Sulfillauge*, wobei der mit den absorbierenden Stoffen zu beschickende u. von den Gasen zu durchströmende lotrechte Schlauch unter Freilassung eines Hohraumes von einem Mantel umgeben ist, dad. gek., daß das Innenrohr aus einem gegen chem. Einflüsse widerstandsfähigen Material (Holz) besteht, das in stat. Beziehung weder selbst, noch seiner Konstruktion, Ausbildung u. Abwendung nach für sich allein tragfähig wäre u. daß der Mantel infolge der Eigg. des für ihn verwendeten Materials u. infolge seiner Bauart die stat. Anforderungen erfüllt u. dabei das Innenrohr stützt, nicht aber auch notwendig gegen die Einflüsse der verwendeten chem. Stoffe widerstandsfähig gemacht zu werden braucht. (D. R. P. 484 234 Kl. 12i vom 25/1. 1928, ausg. 11/10. 1929.) DREWS.

A. G. Pollard, Buxted (Sussex), und **J. R. Whincop**, London, *Gewinnung von Cellulose*, die insbesondere zur Herst. von Celluloseestern geeignet ist, ausgeröteten oder (u.) entrindeten Pflanzenfasern, wie Manilafasern u. dgl., durch Erhitzen mit höchstens 3%ig. Alkalilauge, Waschen mit W., so daß noch eine Spur Alkali vorhanden ist. Ferner durch Behandlung mit Cl₂ bei gewöhnlichem Druck bis die M. saure Rk.

angenommen hat u. durch Waschen mit verd. Lsgg. von Alkali- oder NH₄-Hydroxyd oder -Carbonat. (E. P. 315 902 vom 16/4. 1928, ausg. 15/8. 1929.) M. F. MÜLLER.

E. I. du Pont de Nemours u. Co., Amerika, übert. von: H. H. Hopkins und S. B. Segur, Amerika, *Celluloseäther enthaltende Gemische* werden hergestellt unter Verwendung einer Lösungsmittelmischung, die ein oder mehrere Lösungsmm. u. ein oder mehrere Nichtlösungsmm. oder Halblösungsmm. für Celluloseäther enthält. Als Lösungsmm. werden angeführt: Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Amyl-, Allyl- oder Benzylalkohol, Cyclohexanol, Monoäthylester von Acetylglykol oder Diäthyläther des Glycerins. Neutrale Stoffe, wie Äthylacetat können zugefügt werden. Als Nicht- oder Halblösungsmm. werden verwendet: aliphat. KW-stoffe, besonders solche mit einem Kp. zwischen 30 u. 250, z. B. Bzn., Gasolin, Kerosin. Wenn Lösungsmittel u. Nichtlösungsmm. nicht vollständig miteinander mischbar sind, kann man andere Cellulosederivv., wie *Celluloseacetat* oder -nitrat, Harze, Weichmachungsmittel, Pigmente, Füllstoffe zufügen. (E. P. 312 309 vom 15/4. 1929, Auszug veröff. 17/7. 1929. Prior. 24/5. 1928.) ENGEROFF.

Henry Dreyfuss, London, *Celluloseester; künstliche Seide; Filme; plastische Massen*. Celluloseacetate u. Celluloseester höherer Homologe der Essigsäure oder Gemische dieser Ester werden erhalten, wenn man cellulosehaltige Stoffe — nach einer Vorbehandlung mit organ. Säuren, insbesondere mit niederen Fettsäuren, wie mit HCO₂H oder CH₃CO₂H — danach einer Esterifizierung durch Fettsäureanhydride, insbesondere durch (CH₃CO)₂O in Ggw. von FeCl₃ oder FeBr₃ oder von Gemischen beider, vorzugsweise in Ggw. von 10—30% dieser Halide, bezogen auf das Gewicht der Cellulose, unterwirft. Als Ausgangsmaterial werden verwendet: Fasern, wie Baumwolle, auch Gewebe hieraus, oder anderes Cellulosematerial, oder nahe Umwandlungsprodd., wie *Viscoseide* oder andere regenerierte Cellulosefasern; ferner *Holz Zellstoff*, auch solcher von *Bambus* oder *Esparto*, nach Entfernung der Lignin-, Pentosan- u. Harzstoffe auf chem. Wege (E. P. 249 173). Nach der Behandlung mit organ. Säuren kann man das cellulosehaltige Material mit einem Luft- oder inerten Gasstrom oder im Vakuum behandeln, zwecks Entfernung der organ. Säuren. Die Esterifizierungstemp. soll nicht über 50° betragen. Man kann bei einer Temp. von 0° u. weniger arbeiten. Die *Eisensalze* werden als solche oder während ihrer Entstehung zugegeben. Man kann die Eisensalze der Cellulose auch vor der Veresterung einverleiben. Der Esterifizierungsvorgang kann in Ggw. von Lösungsmm. für die Celluloseester z. B. in Ggw. von CH₃CO₂H vor sich gehen. Hierbei können auch kleine Mengen (0,5—10%) stärkere organ. Lösungsmm. wie z. B. *Äthylidendiacetat*, *Milchsäure* oder ihre Acetylderivv., zugegeben werden. Auch Nichtlösungsmm., wie Bzl., Toluol, werden gegebenenfalls zugefügt. Die erhaltenen Celluloseester sind l. in *Aceton* oder sehr niedrig sd. Lösungsmm. (*Methylformiat*, *Acetaldehyd*, *Formaldehyd*). Die Celluloseester werden verwendet zur Herst. von *künstlicher Seide*, *Filmen*, *Celluloidersatz*, *thermoplast. Massen*, *Formmassen*. Die Spinnlsgg. werden naß versponnen z. B. in Alkohole, KW-stoffe, Gasolin, Kerosin, Mineralsäuren, Bisulfat, Neutralsalz-, Rhodansalz-, ZnCl₂-, MgCl₂-Lsgg., oder auch in HCO₂H. Solche Fällfl. kann man auch den Spinnlsgg. vor der Verarbeitung zufügen. (E. P. 312 095 vom 17/12. 1927, Auszug veröff. 17/7. 1929.) ENGEROFF.

Henry Dreyfuss, London, *Celluloseester; künstliche Seide; plastische Massen*. Celluloseacetate u. Celluloseester höherer Homologen der Essigsäure werden erhalten, wenn man cellulosehaltige Stoffe durch Fettsäureanhydride, insbesondere durch (CH₃CO)₂O in Ggw. eines kondensierenden Mittels, wie *Zinnchlorid* oder eines anderen *Zinnhalides* oder Gemischen dieser, mit oder ohne HCl oder anderen Halogenwasserstoffensäuren oder Gemischen solcher verestert. Diese *Katalysatoren* können auch zusammen mit den Haliden, insbesondere den Chloriden, des Fe(FeCl₃), Mn, Cu, Ni oder Co angewendet werden. Die besten Erfolge werden erzielt, wenn 7—25% SnCl₄, bezogen auf das Gewicht der Cellulose, angewendet wird. Wird SnCl₄ neben HCl als Katalysator benutzt, so nimmt man zweckmäßig von jedem 5—15%. (E. P. 312 096 vom 17/12. 1927, Auszug veröff. 17/7. 1929. Vgl. auch vorst. Ref.) ENGEROFF.

Henry Dreyfuss, London, *Celluloseester, künstliche Seide, plastische Massen*. Cellulosehaltige Stoffe werden für die nachfolgende Acidilyierung leichter angreifbar gemacht, wenn man sie mit HCl, HBr oder HJ oder mit Gemischen solcher oder auch mit Gemischen solcher Halogenwasserstoffensäuren u. organ. Säuren, wie CH₃CO₂H, vorbehandelt. (E. P. 312 098 vom 14/1. 1928, Auszug veröff. 17/7. 1929. Vgl. auch vorst. Ref.) ENGEROFF.

American Bemberg Corp., Delaware, übert. von: **August Hartmann**, Barmen-Langerfeld, *Kupferseide nach dem Streckspinnverfahren*. (A. P. 1 728 565 vom 5/2. 1925, ausg. 17/9. 1929. D. Prior. 24/6. 1924. — C. 1925. II. 1827 [F. P. 591 456].) ENG.

Cellacote Co. Inc., New York, *Schutz-, Überzugs- und Konservierungsmittel* für Früchte, pflanzliche Stoffe, Eier, Medikamente, Cigarren etc., bestehend aus fl. *hydratisierter Cellulose*, die nach dem Überziehen koaguliert u. getrocknet wird. — Z. B. werden Sulfitecelluloseblätter 2 Stdn. lang bei 20° in 17,6%ig. Natronlauge getaucht, ausgepreßt u. zu einer flockigen M. zerkleinert, wobei eventl. 4% Kolophonium u. 6% Na-Tetraborat zugesetzt werden. Das Prod. wird dann bei 18° 63—96 Stdn. mit Na₂CO₃ behandelt, dann wird CS₂ 2—3½ Stdn. in einer rotierenden Trommel einwirken gelassen u. 3—6%ig. Natronlauge u. Na₂SO₃-Lsg. zugelassen, damit die M. schnell koaguliert. Nach dem Überziehen der Massen mit dieser Lsg. wird die Schicht durch Eintauchen in Neutralsalzlsgg., z. B. in (NH₄)₂-SO₄, koaguliert. Ebenso kann die Überzugslsg. auch aufgespritzt werden oder die M. in eine Umhüllung gelegt werden, die mit der Lsg. getränkt ist. (E. P. 317 513 vom 15/5. 1928, ausg. 12/9. 1929.)
M. F. MÜLLER.

XIX. Brennstoffe: Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

Fr. Prockat, *Trockenaufbereitung von Steinkohle*. Die App. u. Systeme der Trockenaufbereitung von Steinkohlen werden beschrieben. (Kohle u. Erz 26. 851—66. 11/10. Berlin, Techn. Hochsch.)
ENZSLIN.

Karel Hrdlička, *Über die Veränderungen des Methoxyls bei der Carbonisation des Lignits*. Lignit aus Dubňan, bestehend aus tief schwarzen, stark verkohlten Teilen u. hellbraunen Teilen mit deutlicher Holzstruktur, wurde bei 400—500° vorsichtig dest. Dabei wurden nur 0,25% CH₃OH u. 0,32% CH₃COOH gewonnen, obwohl der Lignit 6,12% CH₃O enthielt (bezogen auf trockene organ. Substanz). Der zurückbleibende Koks war frei von CH₃O, im Teer waren 6,9% CH₃O, in den leicht flüchtigen Ölen (aus dem Teer durch Wasserdampfdest. gewonnen) 5,8% CH₃O, im ganzen 0,53% CH₃O, bezogen auf die reine organ. M. des Lignits. Die Carbonisation des Lignits verläuft also, selbst bei vorsichtiger Ausführung, unter stärkerer Spaltung des CH₃O als bei der Verkohlung des Holzes. (Paliva a Topeni [Brennstoffe u. Feuerung] 9. 185—87. 24/12. 1927.)
MAUTNER.

H. M. Stanley und **A. W. Nash**, *Die Gewinnung gasförmiger, flüssiger und fester Kohlenwasserstoffe aus Methan*. II. *Die Wirkung der Funkenentladung auf Methan*. (I. vgl. C. 1929. I. 1769.) Im Anschluß an die Unters. der Prodd. bei der therm. CH₄-Zers. (I. c.) berichten Vff. über Verss. mit elektr. Behandlung des Gases. Nach einer Zusammenfassung der bisherigen Arbeiten in dieser Richtung wird die Versuchsanordnung beschrieben: Das Gas durchströmt einen Glaskolben von etwa 1 l Inhalt senkrecht zur Entladungsebene; die Entladung geht zwischen flachen, 3 cm langen, scharf zugespitzten Cu-Streifen über, deren Abstand zwischen 2 u. 4,5 cm verändert wird; ein Schaber dient zur Entfernung von Zers.-Kohle. Stromquelle: großer Funkeninduktor mit 220 V Primärspannung. Die Prodd. werden z. T. in Silicagel absorbiert u. mit CHCl₃ extrahiert, die gebildeten Gase nach näher beschriebenen Methoden analysiert. Auch bei höherem Druck (4 u. 6,4 at) werden orientierende Verss. in einem Eisenrohr als Entladungskammer ausgeführt. Zahlreiche Einzelverss. unter Variation von Spannung u. Stromstärke (0,5—8 Milliamp.), Elektrodenmaterial. Funkstreckenlänge, Gasströmungsgeschwindigkeit, Behandlungsdauer. Die gasförmigen Prodd. sind vor allem C₂H₂ (bis zu 14,9% im Abgas), etwas C₂H₄ u. *Diacetylen*, die Fl. scheinen ungesätt. Verb. mit der Gruppe CH≡ neben Spuren Bzl. zu enthalten; aus dem CHCl₃-l. Teer lassen sich kleine Mengen Naphthalin u. Acenaphthylen isolieren. Ferner bilden sich harzige, chem. indifferente Prodd. sowie freier *Kohlenstoff*. Acetylen scheint das Primärprod. zu sein, die anderen Substanzen sekundär aus diesem, z. T. unter Mitwrg. des gebildeten H₂, zu entstehen; dafür sprechen Verss. mit Funkenbehandlung von synthet. C₂H₂-H₂-Gemischen. Geringere Gasströmung u. längeres Funken begünstigen die Bldg. fl. u. fester Prodd., stärkerer Stromdurchgang bewirkt verstärkte CH₄-Umwandlung, vor allem erhöhte Kohlenstoffldg. Verwendung von Fe, Cu u. Pt-Elektroden ändert wenig, ebenso die Anwendung erhöhten Druckes. Einzelergebnisse vgl. im Original. (Journ. Soc. chem. Ind. 48. Transact. 238—42. 9/8. Birmingham, Univ.)
FRANKENBURGER.

E. Birk und R. Nitschmann, *Die Methanolsynthese und ihre theoretischen Grundlagen*. Bericht über die techn. Herst. dieses Alkohols, die Vers. zur Gewinnung aus Methan u. die Erreichung des Zieles durch Verwendung von Kohlenoxyd u. Wasserstoff (Wassergas) als Ausgangsmaterialien unter Benutzung der Hilfsmittel der modernen Hochdrucktechnik. (Metallbörse 19. 1350—51. 1405—06. 1462—64. 1573—75. 1629 bis 1632. 1742—44. 1798—99. 1910—12. 28/8.) BLOCH.

F. Koudelák, *Beitrag zum Cracken von Paraffinölen und Erdöl von Gbel bei Anwesenheit von Katalysatoren*. Von der großen Zahl der erprobten Katalysatoren haben sich am besten die Oxyde des Sn u. Ni bewährt. Figuren u. Tabellen im Original. (Paliva a Topeni [Brennstoffe u. Feuerung] 10. 117—19. 137—41. 21/8. 1928.) MAUT.

Maschinenfabrik Buckau R. Wolf Akt.-Ges., Magdeburg, *Verfahren zur Nutzbarmachung von Brennstoffen von schlammiger oder pulverförmiger Beschaffenheit für Feuerungszwecke*, dad. gek., daß der schlammartige oder der durch Anrühren mit W. schlammartig gemachte pulverförmige Brennstoff in einem mit Dampf beheizten Röhrentrockner SCHULZscher Bauart der Trocknung unterworfen u. in stückige Form übergeführt wird. (D. R. P. 484 075 Kl. 82 a vom 28/9. 1926, ausg. 11/10. 1929.) DREW.

Arnold Irinyi, *Verfahren zur Behandlung von Phenol- und Phenolöldämpfen mit Gasen bei hoher Temperatur*. (D. R. P. 481 732 Kl. 12 o vom 13/6. 1924, ausg. 28/8. 1929. — C. 1928. I. 410 [E. P. 273 493].) DERSIN.

Charles W. Andrews, Duluth (Minnesota), und Herman A. Brassert, Chicago, *Verfahren zur Herstellung eines Gemisches von Wassergas und Kokereigas durch vollständige Vergasung der Kohle in einer Anlage*. Das im ersten Generator durch wiederholtes Heiß- u. Kaltblasen aus Koks erzeugte Wassergas passiert den mit vorgeheizter Luft h. geblasenen Koks des zweiten Generators, in dem es auf höhere Temp. erhitzt wird, darauf eine dünne Schicht frischer, auf den h. Koks auftragener Kohle, die so durch das h. Wassergas entgast wird. Darauf wird der Prozeß in umgekehrter Richtung fortgesetzt. (A. P. 1 707 651 vom 20/5. 1922, ausg. 2/4. 1929.) KINDERM.

Charles W. Andrews, Duluth (Minnesota), *Verfahren zur Herstellung von Wassergas*. In der untersten Aschenzone des Generators rotiert ein Rührarm, der die Asche nach außen fördert u. die darüber gebildete Schlacke zerkleinert. Dadurch wird eine gleichmäßige Verteilung von Dampf u. Luft, die durch den Boden u. aus seitlichen Düsen über der Aschenzone eingeleitet werden, erzielt; die schädliche Bldg. von Kanälen u. das Verschlacken werden vermieden u. das Gas u. die Leistung verbessert. (A. P. 1 709 107 vom 8/1. 1925, ausg. 16/4. 1929.) KINDERMANN.

Standard Oil Development Co., Delaware, übertr. von: Frank A. Howard, Elisabeth, *Gewinnung leichtsiedender Kohlenwasserstoffe aus Erdgas u. dgl.* Die aus Gasen mittels Schweröl ausgewaschenen u. wieder verdampften KW-stoffe scheiden in einem Kondensator unter Druck die KW-stoffe bis zu 0,14 at Dampfspannung bei 15° aus, darauf unter 14 at in einer Kolonne mit durch entspannte Gase stark gekühltem Dephlegmator die KW-stoffe von 1,4—1,8 at Dampfspannung (wie Butan u. Pentan). Mischung der beiden Fraktionen gibt ein Gasolin mittlerer Flüchtigkeit. (A. P. 1 727 303 vom 25/4. 1924, ausg. 3/9. 1929.) KINDERMANN.

W. B. D. Penniman, Maryland (V. St. A.), *Schmieröl*, bestehend aus KW-stoffen geringer Viscosität u. den Dest.-Rückständen von Kerosin, Schieferölen oder Steinkohlenteer, ferner unter Zusatz von höheren Fettsäuren, wie Ölsäure, oder höheren Ketonen oder Alkoholen, die bei der Petroleumoxydation gewonnen werden. Außerdem werden zugesetzt verseifbare Öle oder Fette, die in Erdöl unl. sind, wie ein Gemisch von Ricinusöl u. Ölsäure, tier. Öle, Seifen, insbesondere Schwermetallseifen. An Stelle von Fettsäuren können auch NH₂-Substitutionsprodd., wie Diphenylamin, Dinaphthylamin oder Monomethylanilin, verwendet werden. Ferner werden eventl. noch Oxydationsverhinderungsmittel zugesetzt, wie Tetraäthylblei, Phenyldisulfid, Hydrochinon oder Schwefel. (E. P. 317 406 vom 15/8. 1929, Auszug veröff. 9/10. 1929. Prior. 15/8. 1928.) M. F. MÜLLER.

Frederick Richard Simms und Bertram Charles Joy, England, *Vorrichtung zum Reinigen oder Filtrieren von Ölen*, die zum Schmieren von Maschinen verwendet werden, dad. gek., daß man in dem Teil der Vorr., der das Schmieröl enthält, zumindest einen Magneten anordnet in der Weise, daß die im Öl schwebenden paramagnet. Teilchen vom Magneten festgehalten werden. (F. P. 658 381 vom 27/7. 1928, ausg. 15/6. 1929. E. Prior. 25/8. 1927.) ENGEROFF.

Oliver United Filters Inc., San Francisco, übert. von: J. W. Weir, Los Angeles, Verfahren und Apparatur zum Wachsfreimachen von Schmierölen etc. durch Abkühlen u. Filtrieren nach dem Verrühren mit Fullererde, Kieselgur etc. An Hand einer Zeichnung ist die Apparatur näher beschrieben. (E. P. 316271 vom 26/7. 1929, Auszug veröff. 18/9. 1929. Prior. 26/7. 1928.)

M. F. MÜLLER.

John M. Dennison, New York, Wärme erzeugende Masse. Sie besteht aus 100 Gew.-Tl. Fe₂O₃, 2 Gew.-Tl. NH₄Cl, 4 Gew.-Tl. CaO u. 6 Gew.-Tl. H₂SO₄. (Can. P. 272 246 vom 6/8. 1926, ausg. 12/7. 1927.)

SCHÜTZ.

Hallam Corp., V. St. A., übert. von: V. R. Baysinger, Pittsburg, Masse für Heizkissen. Die bei Zusatz von W. Wärme erzeugende Mischung besteht aus 95 Tln. zerkleinertem Gußeisen, 5 Tln. zerkleinertem Stahl, 0,5 Tln. Na₂SO₄, 0,5 Tln. NaCl u. 0,25 Tln. NH₄Cl. (E. P. 316 878 vom 29/7. 1929, Auszug veröff. 25/9. 1929. Prior. 4/8. 1928.)

SCHÜTZ.

XXI. Leder; Gerbstoffe.

M. Bergmann, F. Stather und L. Seligsberger, Über die Schwellungsänderungen der Haut während der Chromgerbung. Vff. untersuchen den Gerbvorgang mit Chrombrühen verschiedener Basizität mit Hilfe ihres Apparates zur Messung der Durchlässigkeit von Haut u. Leder u. prüfen die Frage, wieweit sich die bei der Gerbung auftretenden Erscheinungen in der Durchlässigkeit ausdrücken, u. ob die zeitliche Änderung der Durchlässigkeitskurve in der Lage ist, die einzelnen sich überlagernden oder aufeinanderfolgenden Prozesse einigermaßen quantitativ darzustellen u. schließlich auch die Beschaffenheit des als Endprod. anfallenden neutralen Chromleders zahlenmäßig wiederzugeben. Serien von je 12 oder mehr geäscherten u. enthaarten Rindshautstücken wurden bei 1 at Überdruck auf ihre Wasserdurchlässigkeit untersucht („primäre Wasserdurchlässigkeit“). Weiter wurden die Hautstücke jeder Serie mit $\frac{1}{20}$ -n. Hexaaquochromchloridlsg., die durch Zusatz der notwendigen Menge Sodalsg. in der Kälte 0, 16, 33, 50 u. 60% bas. gemacht worden waren, etwa 10 Stdn. durchströmt u. in angemessenen Zeitabständen die durchgetretene Flüssigkeitsmenge gemessen („Chromdurchlässigkeit“), im Anschluß daran wurde 3 Stdn. dest. W. durch die Hautstücke getrieben („sekundäre Wasserdurchlässigkeit“). Es folgt eine Entsäuerung der Hautstücke durch Durchströmen mit 2%ig. Boraxlsg. während 2—3 Stdn., dann Auswaschen der Boraxlsg. mit W. („tertiäre Wasserdurchlässigkeit“). Der Schwellungsgrad der Hautstücke während des Gerbprozesses, gemessen an der Durchlässigkeit in Prozenten der primären Wasserdurchlässigkeit, wurde in folgenden Werten ermittelt:

Basizität der Chrombrühe	0%	16%	33%	50%	60%
Primäre Wasserdurchlässigkeit	100	100	100	100	100
Chromdurchlässigkeit	6,6	18	34	17	8
Sekundäre Wasserdurchlässigkeit	4,6	12	34	17	9,1
Tertiäre Wasserdurchlässigkeit	22,3	79	106	33	10,5

Der Durchlässigkeitsgrad des 33% bas. ausgegerbten Leders gleicht nach dem Entsäuern u. Auswaschen weitgehend dem der verwendeten Blöße. Weiter konnten Vff. feststellen, daß bei der Gerbung mit mittelstark bas. Brühen die wertvollen kolloidchem. u. schwellungselast. Eigg. der natürlichen Haut dem Leder am besten erhalten bleiben. (Collegium 1929. 397—404. Dresden, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Lederforschung.)

STATHER.

W. R. Atkin und F. C. Thompson, Säure in vegetabilisch gegerbtem Leder. Vff. behandeln zunächst die Fehler der verschiedenen Methoden zur Best. freier Säure in vegetabil. gegerbtem Leder, vor allem der Methode von INNES (C. 1928. II. 1519), u. machen auf Grund theoret. Überlegungen den neuen Vorschlag, die sogenannte „Säurezahl“ des Leders zu bestimmen. 3 verschiedene Mengen des zu untersuchenden Leders werden mit je 100 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KCl-Lsg. 24 Stdn. unter öfterem Umschütteln stehen gelassen u. in den filtrierten Lsgg. die [H⁺] elektrometr. oder colorimetr. gemessen. Aus dem Wassergeh. des Leders wird die durch den Zusatz der 100 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KCl-Lsg. bewirkte Verdünnung ermittelt u. der gemessene p_H-Wert gegen den Logarithmus der Verdünnungen aufgetragen. Es ergibt sich dabei prakt. eine gerade Linie, die extrapoliert beim Verdünnungslogarithmus 0,0 die „Säurezahl“ des Leders ohne Verdünnungswasser angibt. Vff. haben diese „Säurezahl“ gleichzeitig mit der Best. freier

H₂SO₄ nach PROCTER-SEARLE an einer Reihe verschiedenartiger Leder durchgeführt u. festgestellt, daß unter Berücksichtigung der Fehlerquellen der PROCTER-SEARLE-Methode im allgemeinen eine Abnahme des Säuregeh. nach PROCTER-SEARLE einer Zunahme der „Säurezahlen“ (pH-Werten bei der Verdünnung 0) entspricht. Alle Leder mit einem Säuregeh. nach PROCTER-SEARLE von 0,5⁰/₀ oder weniger zeigen „Säurezahlen“ über 2,5. Vf. glauben, daß beim Brüchigwerden von vegetabil. gegerbtem Leder nicht der Geh. des Leders an irgendeiner Säure maßgebend sei, sondern die [H⁺] des im Leder vorhandenen Wassers. Dieser Annahme wird die beschriebene Methode gerecht. (Journ. Int. Soc. Leather Trades Chemists 13. 300—09. Juni. Leeds, Univ. Leather Industries Dep.) STATHER.

C. Riess, *Die Bestimmung des Unlöslichen in Gerbstoffextrakten*. (Journ. Int. Soc. Leather Trades Chemists 13. 246—47. Mai. — C. 1929. II. 246.) STOCK.

D. S. Davis, *Nomographische Karte zur Bestimmung der Nichtgerbstoffe*. Es wird eine Tafel aufgestellt, mit deren Hilfe die Best. des Geh. an Nichtgerbstoffen in Gerbstoffextrakten aus Sulfitablauge erleichtert wird. (Chemist-Analyst 18. Nr. 4. 8. 1/7. Glens Falls, N. Y., Internat. Paper Co.) BLOCH.

Chemische Fabrik Pott & Co., Pirna, *Herstellung von Leder*. Mit Cr- oder Al-Salzen gegerbtes Leder wird mit solchen Stoffen behandelt, die eine Zers. der im Leder enthaltenen Metallverb. verhindern u. somit den pH-Wert konstant halten. Hierzu sind geeignet: Kohlehydrate, Alkalisalze von einfachen oder kondensierten arom. Sulfonsäuren. Z. B. wird Chromleder mit dem Na-Salz der Benzolsulfonsäure, der Naphthalin-2,6-disulfonsäure, der Dinaphthylmethandisulfonsäure u. Türkischrotöl, Dextrose u. Türkischrotöl behandelt. Zur Behandlung von Alaunleder sind geeignet α -naphthalin-sulfonsaures Na u. Türkischrotöl. (E. P. 317834 vom 23/8. 1929, Auszug veröff. 16/10. 1929. Prior. 23/8. 1928.) ALTPETER.

Oranienburger Chemische Fabrik Akt.-Ges., Berlin, *Herstellung von Lecithin-emulsionen*. Lecithin läßt sich mit Hilfe von emulgierend wirkenden Mitteln wie Gelatine, Albumin, Casein, Trockenmilch, Seifen, sulfonierten Fetten oder höhermolekularen organ. Sulfonsäuren, ferner Eigelb in Ggw. von Glykol, Glycerin oder Chlorhydrinen in eine als Ersatz für Eigelb in der Lederindustrie, ferner zur Herst. von kosmet. Mitteln geeignete Emulsion bringen, der gegebenenfalls Olivenöl oder Mineralöl einverleibt werden kann. — Z. B. wird Sojabohnenlecithin (I) mit W. vermischt in ein Gemisch von Trockenmilch u. Glycerin eingetragen. — Ein Gemisch von I, Glycerinmonochlorhydrin u. Klauenöl wird unter leichtem Erwärmen in mit Marseillerseife vermisches sulfoniertes Klauenöl eingetragen, wobei ein eigelbähnliches Prod. erhalten wird. — I wird in warmem Glycerin gel. u. mit Eigelb verrührt. (E. P. 317730 vom 19/8. 1929, Auszug veröff. 16/10. 1929. Prior. 20/8. 1928.) ALTPETER.

XXII. Leim; Gelatine; Klebmittel usw.

Richard Kissling, *Fortschritte und neue Erfindungen auf dem Gebiete der Leimindustrie im Jahre 1928*. Fortschrittsbericht. (Chem. Umschau Fette, Öle, Wachs, Harze 36. 268—71. 29/8. Bremen.) RIETZ.

Gustav Günther, *Über die Bestimmung des Wassergehaltes im Leim*. Im Anschluß an den Artikel von SAUER (C. 1929. II. 1124) stellt der Vf. fest, daß er bereits im Jahre 1903 zur Best. des W.-Geh. in Leim u. Gelatine das Auflösen einer größeren Substanzmenge nach vorherigem Einquellen u. das Eintrocknen eines aliquoten Teils der Lsg. mit einer gewogenen Sandmenge angewandt habe. Die WOYSche Methode war dem Vf. unbekannt. (Kunstdünger- u. Leim-Ind. 26. 159—60. 15/5. Berlin.) JU.

Gebrüder Klotz, Deutschland, *Gelatinefolien*, gek. durch abwechselnde Schichten aus Gelatine u. Kautschuk, jedoch so, daß die Gelatine stets die Außenschichten bildet. — Die Folien stellt man her durch abwechselndes Tauchen von Glasplatten in Gelatine- u. Latexbäder oder durch aufeinanderfolgendes Aufbringen der Lsgg. auf feste oder bewegliche Unterlagen, z. B. endlose Bänder. Solche Folien bleiben stets geschmeidig u. durchscheinend. (F. P. 661 034 vom 25/9. 1928, ausg. 19/7. 1929.) SARRE.

Burr W. Tuttle, Chicago, V. St. A., *Kitt*, bestehend aus 2 Teilen Asbest, 1 Teil ZnO u. so viel Wasserglas, daß eine dickfl. Paste entsteht. — Er dient zum Verkitten von glasierten Gefäßen u. Gegenständen aus Porzellan. (A. P. 1 719 914 vom 24/12. 1923, ausg. 9/7. 1929.) THIEL.

Walter Windgassen, Deutschland, *Klebstmittel aus Johannisbrotbaumkernen*, gek. durch einen Zusatz von *alkylierten Naphthalinsulfonsäuren*. — Z. B. setzt man 100 kg Mehl aus Johannisbrotbaumkernen 5–15% einer solchen Sulfonsäure zu, wodurch die Benetzbarkeit des Mehls, die Klebfähigkeit u. die Haltbarkeit der fertigen Klebstmittelsg. erhöht wird. (F. P. 663 802 vom 12/11. 1928, ausg. 26/8. 1929.) SARRE.

XXIV. Photographie.

Hervé, *Herstellung eines Papiers, das als Schichtträger für Negative und Positive dient*. Für die Präparation als Schichtträger für photograph. Emulsion ist nur Hadernpapier (aus Leinen) geeignet. Es wird mit einer Lsg. von Kopal in Benzin getränkt u. auf einer Glasunterlage aufgespannt. Nach dem Trocknen wird es zunächst mit einer reinen Gelatineschicht begossen, u. nachdem auch diese getrocknet, mit Emulsion. Nach der Verarbeitung läßt sich die Schicht vom Papier leicht abziehen. Die Schicht wird von der Kopalimpregnierung des Papiers in keiner Weise beeinflusst. (Bull. Soc. Franç. Photographie [3] 16. 182–88. Juli.) LEISTNER.

E. R. Bullock, *Veränderungen der Schwelle der Empfindlichkeit einer Emulsion durch den Entwickler und die Entwicklungsbedingungen*. III. Mitt. (II. vgl. C. 1927. II. 2640.) Vf. stellt fest, daß die Empfindlichkeit von den angewandten Entwicklern abhängt, u. daß diese sich in eine Reihe ordnen lassen, die mit Metol beginnt, bei dessen Verwendung man die höchste Empfindlichkeitsangabe erhält. Ferner untersucht Vf. den Einfluß der Frist zwischen Belichtung u. Beginn der Entw.; des Alters des Entwicklers; dessen Temp. u. der Temp. während der Belichtung; den Einfluß der Feuchtigkeit der Schicht u. den einer Behandlung mit AgNO₃. (Science Ind. photographiques 9. Mem. orig. Trad. 24–28. Aug. Rochester, Kodak Labor.) LEISTNER.

E. Viterbi und A. Barbato, *Über die Wirkung der Capstaffschen „Feinkorn“-Entwicklung im Verhältnis zu dem in der photographischen Emulsion schon vorhandenen Korn*. (Vgl. C. 1929. I. 3168.) Es wurde die Wrkg. der CAPSTAFFschen Feinkornentw. auf verschiedene Typen von Emulsionen untersucht u. gezeigt, daß mit Platten großer u. mittlerer Empfindlichkeit merklich kleineres Korn erhalten wird als mit gewöhnlichen Entwicklern; bei unempfindlichen Platten wird die kornverkleinernde Wrkg. Null oder fast Null. (Annali Chim. appl. 19. 306–09. Juli. Padua, Univ.) WRESCHNER.

H. Cuisinier, *Bemerkungen über einen Universalentwickler mit Metol-Hydrochinon*. Vf. empfiehlt, Vorratsslg. von Metolhydrochinon in 3 Teilen anzusetzen: Metol/Sulfit; Hydrochinon/Sulfit u. Alkali. Durch Variation der Anteile der 3 Lsgg. an der Mischung des fertigen Entwicklers kann man für jeden Fall einen geeigneten Entwickler erhalten. Zahlreiche Beispiele sind angeführt. (Rev. Française Photographie 10. 289 bis 292. 1/10.) LEISTNER.

René-J. Garnotel, *Die Verbesserung von Umkehrfilmen*. Vf. gibt einige Rezepte zum Abschwächen, Verstärken u. Tönen von Umkehrfilm. (Rev. Française Photographie 10. 294–96. 1/10.) LEISTNER.

Vernier, *Wie erhält man gute Glasdiapositive? Verbesserung und Vorführung der Positive*. Vf. empfiehlt die Standentw. u. gibt Vorsichtsmaßregeln zur Verhütung von Fehlern, sowie Rezepte für Abschwächen, Verstärken u. Tonungen. (Rev. Française Photographie 10. 297–301. 1/10.) LEISTNER.

J. I. Crabtree und H. A. Hartt, *Einige Eigenschaften der Fixierbäder*. Vf. stellt die Bedingungen fest, die ein Fixierbad erfüllen muß u. beschreibt 3 Typen von Bädern. Weiter werden Verss. angegeben, mit denen die Eigg. der Bäder geprüft werden können. (Science Ind. photographiques 9. Informat. cinématograph. photograph. 100–104. 1/9. Rochester, Kodak Labor.) LEISTNER.

O. E. Conklin, *Der Gebrauch von standardisierten charakteristischen Kurven in der Sensitometrie*. Um aus der charakterist. Kurve einer Emulsion deren Konstanten (Empfindlichkeit, Gradation usw.) leicht ablesen zu können, empfiehlt Vf., sich eine Schar von Standardkurven auf transparentem Papier herzustellen, deren Konstanten bekannt sind, u. die experimentelle Kurve mit einer derselben zur Deckung zu bringen. Es wird ein Verf. beschrieben, wie man ca. 400 solcher Kurven erhält, die alle vorkommenden Fälle umfassen würden. (Journ. opt. Soc. America 17. 463–65. Dez. 1928. Du Pont Pathé Film-Labor.) LEISTNER.