

CHEMISCHES ZENTRALBLATT

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER
DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

VERTRETEN DURCH

PROF. DR. W. MARCKWALD

REDIGIERT VON

DR. MAXIMILIAN PFLÜCKE

101. JAHRGANG

1930. I

ERSTES QUARTAL. JANUAR BIS MÄRZ
SEITE 1—2044



Inv.-Nr.

11 102

VERLAG CHEMIE, G. M. B. H., BERLIN

1930

PRINTED IN GERMANY



P. 52/30/Ia

Chemisches Zentralblatt.

1930 Band I.

Nr. 1.

1. Januar.

Geschichte der Chemie.

G. Urbain, *Charles Moureu (1863—1929)*. Würdigung der wissenschaftlichen Verdienste des vor kurzem verstorbenen französ. Chemikers. (Ann. Chim. [10] 12. 1—8. Juli-Aug. 1929.) LINDENBAUM.

Camille Matignon, *Charles Moureu*. Nachruf. (Journ. Soc. chem. Ind. 48. 735—36. 26/7. 1929.) JUNG.

F. Fischler, *Theodor Paul*. Nachruf auf THEODOR PAUL. Seine Verdienste um die Förderung der Nahrungsmittel- u. pharmazeut. Chemie sowie seine Leistungen als Hochschullehrer werden gewürdigt. (Münch. med. Wchschr. 75. 1889—90. 2/11. 1928.) FRANK.

M. Bloch, *A. M. Butlerow*. *Leben und Schaffen*. (Mit 1 Bild.) Mitteilung einiger Stellen aus dem im Archiv der Ak. d. Wiss. der USSR. aufbewahrten Tagebuche des 11—14-jährigen BUTLEROW u. Verfolgung des Lebens wie der wissenschaftlichen Laufbahn dieses nach P. WALDENS Urteil erfolgreichsten russ. Vertreters der organ. Chemie u. eines der größten Chemikers der Welt überhaupt. (Arch. Gesch. Math., Naturwiss., Techn. 12. 121—45. Nov. 1929.) SPETER.

Edgar Fahs Smith, *Charles Mayer Wetherill, 1825—1871*. Teil I.—V. Lebensbeschreibung. (Journ. chem. Education 6. 1076—89. 1215—24. 1461—77. 1668—1680. 1916—27. Nov. 1929.) BEHRLE.

Max Speter, *Marggraf im Urteil von Joseph Black, des Begründers der Gaschemie*. Der junge BLACK schätzte die chem. Arbeiten MARGGRAFS so hoch, daß er wünschte, lieber Vf. der Schriften von MARGGRAF allein, als der aller Bücher der Edinburger Bibliothek zusammen, sein zu können. (Dtsch. Zuckerind. 54. 1176. 9/11. 1929.) SPETER.

Karl Skowronnek, *Der Erfinder der elektrischen Glühlampe — ein Deutscher*. Hinweis auf H. BECKMANN'S Feststellungen von 1923, wonach bereits 25 Jahre vor EDISON ein Deutscher, HEINRICH GOEBEL, prakt. brauchbare elektr. Glühlampen baute u. öffentlich vorführte, wie dies im Patentprozeß der Edison Electric Light Co. gegen GOEBEL einwandfrei bewiesen wurde. (Arch. Gesch. Math., Naturwiss., Techn. 12. 210—12. Nov. 1929.) SPETER.

Max Speter, *Nachtrag zur Geschichte des Gegenstrom-Kühlapparates*. Beschreibung u. Abbildung der anscheinend „Halb-Gegenstrom“-Vorr. „Dr. Irvings“ vom Jahre 1774, deren Urheber ein bisher unbekannter engl. Marinearzt namens Dr. CHARLES IRVING war, der Gegenstromkühler von NORBERG (1780), von JOHANN GADOLIN D. JÜNGEREN (1814) mit höherliegendem Wasserreservoir bzw. mit automat. aus tieferliegendem Reservoir sich hochsaugendem Kühlwasser („Heber-Selbstfüll-Kühler“) bzw. dessen Gegenstrom-Doppelkühler (1816?) mit Eisschmelzwasser, ferner des Doppel-Gegenstromkühlers von MITSCHERLICH (1831) u. des Mehrfachröhren-Gegenstromkühlers nach HOLLBACH'S Hinweis (1850). Es ist bisher noch nicht gelungen, Vorschlag oder Benutzung von Gegenstrom beim Kühlen, auf einen früheren Entdecker-Erfinder, als auf den zuerst von G. W. KAHLBAUM namhaft gemachten CHR. E. WEIGEL (1771) zurückzuführen. (Chem. Apparatur 16. 59—61. 174—77. 198—99. 25/9. 1929.) SPETER.

Max Speter, *Die erst-nachweislichen Anfänge der stetigen Kühlung bei der Destillation*. Nicht bei PIER ANDR. MATTHIOLI „um 1550“ ist die Maßnahme stetiger Kühlung bei der Dest. erstmalig nachweisbar, sondern 1559, vor MATTHIOLI, bei JACOB BESSONIUS, in einer Kühlvorr. mit Wasserzufluß aus höherstehendem Reservoir, während ein tieferliegender Kühlwasserbehälter, aus dem das Kühlwasser in die eigentliche Kühlvorrichtung hochgepumpt werden sollte, erst 1569, in einem posthumen Werk CONRAD GESSNERS, abgebildet u. beschrieben ist. (Chem. Apparatur 16. 221—24. Okt. 1929.) SPETER.

Gyula von Magyary-Kossa, *Aqua reginae Hungariae*. Das „Ungarische Wasser“, der noch heute in vielen Pharmakopöen officinelle Spiritus rosmarini, Spir. anthos, XII. 1.

das erste Parfüm im heutigen Sinne, galt im 17./18. Jahrhundert als eine Panacee fast gegen jegliches Leiden. In Deutschland taucht es nur gegen Ende des 17. Jahrhundert auf. Die zuerst von JOANNES PRAEVOTIUS gegebene Erklärung, daß die Bezeichnung als „Ungar. W.“ auf die 72-jährige ungar. Königin Elisabeth die Heilige zurückgehe, die dank der kosmet. Wrkg. dieses Spir. Rosmarini noch in diesem Alter von dem Könige von Polen zur Gemahlin begehrt worden sei, erweist sich als reine Fabel. Eine solche Königin Elisabeth hat es nicht gegeben. Trotz 40-jähriger Nachforschungen in ungar. Druck- u. Handschriftendokumenten ist es Vf. nicht gelungen, ungar. Hinweise aus früherer Zeit auf dieses „Ungar. W.“ ausfindig zu machen. Wahrscheinlich ist diese Bezeichnung in dem klass. Parfümlande, in Südfrankreich, entstanden, u. wahrscheinlich kommt sie zuerst in des Hofapothekers Ludwig XIV., NICOLAS LE FÉVRES „Traicté de la Chymie“ vor. Das „Ungar. W.“ ist keine ungar. Erfindung. (Orvosi Hetilap 1927. Nr. 51. 9 Seiten. Sep.) SPETER.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Irving Langmuir, *Moderne Vorstellungen in der Physik und ihre Beziehung zur Chemie*. In diesem bei der 78. Tagung der Amerikan. Chem. Gesellschaft in Minneapolis gehaltenen Vortrag werden die einschneidenden Änderungen besprochen, die sich im Denken der Physiker in den letzten Jahrzehnten durchgebildet haben, u. ihre Bedeutung für die Chemie erörtert. Der Inhalt entzieht sich einer kurzen Wiedergabe. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 2847—68. Science 70. 385—96. Okt. 1929.) KLEMM.

E. Zintl, *Salzartige Verbindungen des Natriums und ihr Übergang zu intermetallischen Phasen*. Vorl. Mitt. Durch eine Titrationsmethode, die es gestattet, im verflüssigten NH_3 Potentialmessungen auszuführen, gelang es Vf. Na-Verb. mit metall. u. nichtmetall. Elementen herzustellen u. ihre Zuss. zu ermitteln. Alle Elemente der großen Perioden des period. Systems, die 1—4 Stellen von einem Edelgas ihren Platz haben, vereinigen sich mit NH_3 zu polysulfidartigen Verb., die Salzcharakter haben u. für die der Name „polyanionige Salze“ vorgeschlagen wird, z. B. erhält man durch Umsetzung von Na mit Bleijodid die Verb. Na_4Pb_7 u. Na_4Pb_2 . Alle diese Salze sind in NH_3 mit tiefer Farbe löslich u. leiten darin den elektr. Strom. — Mit Elementen, die mehr als vier Stellen vor einem Edelgas stehen, bildet Na in fl. NH_3 keine polyanionigen Salze mehr, sondern typ. intermetall. Phasen von ganz anderem Bautypus, die in NH_3 unl. sind. — Die polyanionigen Salze krystallisieren aus NH_3 in Form von Ammoniakaten, doch zeigt die röntgenograph. Unters., daß die Salze in NH_3 -freien Zustände nicht mehr als polyanionige Salze existieren, sondern in intermetall. Phasen übergehen. — Die Auffassung fester intermetall. Verb. als Komplexverb. dürfte nicht zutreffen, ebenso ist der Begriff der chem. Verb. zu ihrer Charakterisierung meist nicht zweckmäßig, da die ordnenden Kräfte erst bei höherer Temp. wirksam werden, sobald Platzwechsel möglich ist, aber mit steigender Temp. immer mehr durch die Wärmebewegung gestört werden, so daß in intermetall. Phasen wohl selten vollständige Ordnung eintritt, wodurch auch die abgerundeten Maxima der Erstarrungskurven ihre Erklärung finden. (Naturwiss. 17. 782—83. 4/10. 1929. Freiburg i. Br., Univ.) KLEVER.

Minnie Richardson und Frederick George Soper, *Die Wirkung der Kohäsion des Mediums auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Umsetzungsgeschwindigkeit von N-Chloracetanilid und Bromwasserstoffsäure in wäßrigen Lösungen*. Bilden sich bei einer Rk. Prodd., deren Kohäsion größer ist als die Kohäsion der angewandten Reagenzien, so wird sie durch Lösungsm. mit hoher Kohäsion beschleunigt, sind die Rk.-Prodd. von geringerer Kohäsion, so wird die Rk. durch derartige Lösungsm. verzögert. Ist die Kohäsion des Mediums konstant, so bleibt auch der VAN'T HOFFSche Geschwindigkeitskoeffizient konstant. Die Unters. der Rk. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NClO}\cdot\text{CH}_3 + \text{HBr} \rightarrow \text{Br}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NHOC}\cdot\text{CH}_3 + \text{HCl}$, in der die Rk.-Prodd. von geringerer Kohäsion sind als die Anfangskomponenten, zeigte, daß in Rohrzuckerlsg., in denen die Oberflächenspannung fast gleich der des W. ist, der Geschwindigkeitskoeffizient prakt. konstant bleibt. In Salzlsg., in denen die Kohäsion steigt, fällt der Geschwindigkeitskoeffizient u. steigt in wss. Lsgg. verschiedener Alkohole, in denen die Kohäsion abfällt. (Journ. chem. Soc., London 1929. 1873—84. Sept. Bangor, Univ. von Nord Wales.) TAUBE.

W. Perschke, *Gleichgewicht zwischen zwei festen Substanzen, die sich in einem gemeinsamen Lösungsmittel befinden*. An Hand thermodynam. Betrachtungen wird gezeigt, daß das Verhältnis der Löslichkeiten in ein u. demselben Lösungsm. für zwei feste Substanzen die gleiche ist, ob sie zusammen oder jedes für sich allein gel. werden;

dieses wurde experimentell beim System *Azobenzol-Harnstoff-A.* bestätigt. Das Löslichkeitsverhältnis ändert sich stark mit der Temp. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 61. 441—44. 1929. Uraler Polytechn.-Wiss. Inst.) ANDRUSSOW.

S. Urasowski, *Über die Löslichkeit anorganischer Salze.* Die Löslichkeiten der *Alkalihalogenide* in W. bei 17° werden miteinander verglichen. Das Löslichkeitsminimum liegt bei den Salzen, deren beide Ionen dieselbe Edelgaskonfiguration besitzen wie NaF, KCl, RbBr, CsJ. Die Löslichkeit steigt mit der Entfernung der beiden Ionen im period. System. (Ukrain. chem. Journ. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal] 4. 7—12. 1929.) ANDRUSSOW.

John Newton Friend, John Edwin Townley und Reece Henry Vallance, *Die Löslichkeit von Natriumferrocyanid in Wasser zwischen 0 und 104°.* Es werden Löslichkeit u. D. der Lsgg. gemessen. Die Konz. der gesätt. Lsgg. an $K_4Fe(CN)_6$ wird durch gravimetr. Fe-Bestst. oder durch Titration mit $KMnO_4$ -Lsg. ermittelt, die gegen $K_4Fe(CN)_6$ -Lsgg. mit gravimetr. bestimmtem Fe-Geh. eingestellt war. Eindampfen der Lsgg. u. Auswägen des $K_4Fe(CN)_6$ führt nicht zu zuverlässigen Ergebnissen. Die Werte werden in Kurven u. Tabellen gegeben u. mit den Literaturwerten verglichen. Die Löslichkeits- u. Dichtekurve in Abhängigkeit von der Temp. zeigte bei etwa 80° einen Knick. Oberhalb dieser Temp. machte es allerdings Schwierigkeiten, wirklich zuverlässige Werte zu erhalten, da etwas Zers. eintrat. (Journ. chem. Soc., London 1929. 2326—30. Okt. Birmingham, The Technical College.) KLEMM.

C. Marie und G. Lejeune, *Über die Löslichkeit des Äthers in den konzentrierten Lösungen einiger Mineralsäuren.* Vf. bestimmen die Löslichkeitskurven von Ä. in starken wss. Lsgg. von $HClO_4$, HCl, H_2SO_4 u. H_3PO_4 bei 18° u. 25°. Die einfache u. schnelle Best.-Methode basiert darauf, daß bei tropfenweisem Zufügen von W. zu einer Lsg. von Ä. in der konz. Säurelsg. unter Umrühren, um das System homogen zu erhalten, der letzte Tropfen W., der über die Sättigung hinausgeht, eine bestehen bleibende Trübung hervorruft, der eine Trennung der Fl. in 2 Schichten folgt. — In $HClO_4$ ist Ä. bedeutend löslicher als in den anderen 3 Säuren. — Bei Berechnung der Zunahme der Löslichkeit des Ä. mit zunehmendem Geh. an Säure erhält man für die 4 Säuren stark auseinanderfallende Werte, für welche anomale Erscheinung noch die Erklärung fehlt. (Monatsh. Chem. 53/54. 69—72. Okt. 1929. Paris, Inst. de Chimie.) BEHRLE.

P. Kosakewitsch, *Löslichkeitsbeeinflussung und Solvatation in nichtwässrigen Salzlösungen.* Vf. mißt die Beeinflussung der Löslichkeit von CO_2 in Methyl-, Äthyl- u. Butylalkohol durch Zusatz anorgan. Salze (der Halogenide des Na' u. Li') mit der von CHRISTOFF (Ztschr. physikal. Chem. 53 [1905]. 322) angegebenen, geringfügig abgeänderten Apparatur. Aus Messungen des Vf. (C. 1928. II. 1864) an der Oberflächenspannung hatte sich ergeben, daß sich die Reihe der Alkoholhalogenide, die sich für wss. Lsgg. nach ihrer negativen Capillaraktivität zu $Cl' > Br' > J' > Li' > Na' > K'$ ordnen, in organ. Lösungsm. für die Anionen umkehrt. — Da aus Messungen an Alkohol-W.-Gemischen eine entsprechende Umkehrung der Solvatationsreihen wahrscheinlich gemacht wurde, werden diese Zusammenhänge in der vorliegenden Arbeit geprüft. Für A. ergibt sich die erwähnte Umkehrung, während in Methylalkohol die Reihe $J' > Cl' > Br'$ vorliegt, also eine Reihenfolge, die zwischen der für C_2H_5OH u. H_2O liegt. Ferner nimmt die aussalzende Wrkg. des Cl' beim Übergang zu höheren Alkoholen (C_4H_9OH) immer mehr ab, während die des J' immer stärker wird. Die Messungen ergeben also dieselben Zusammenhänge, wie sie aus den Oberflächenspannungen hervorgehen, bis auf Methylalkohollsgg. Zur Erklärung dieser Diskrepanz wird angenommen, daß der Dissoziationsgrad des LiBr beim Übergang von Äthylalkohol so viel stärker anwächst als der des LiCl, daß für die Annahme einer lyotropen Reihe keine vergleichbaren Ionenkonz. mehr vorliegen. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 143. 216—24. Sept. 1929. Charkow, Chem. Labor. d. Inst. f. Volkswirtsch.) J. LANGE.

M. Volmer, *Über Keimbildung und Keimwirkung als Spezialfälle der heterogenen Katalyse.* Die Keimbldg. kann als eine chem. Rk. angesehen werden, deren Geschwindigkeit definiert ist als die Zahl der sekundlich pro Vol.-Einheit gebildeten Keime. Diese Zahl läßt sich mit den Mitteln der älteren Physik absol. der ungefähren Größenordnung nach, relativ bei verschiedenen Übersättigungsgraden genau berechnen. Ausschlaggebend für die Keimbildungsgeschwindigkeit ist in dem zu ihrer Berechnung dienenden Ausdruck eine e -Potenz. Katalyt. wirken alle Umstände, die den Wert der e -Potenz herabsetzen, also in homogener Katalyse in der Dampfphase Gase u. Ionen, die die Oberflächenspannung herabsetzen, in heterogener Katalyse Gefäßwände, u. zwar um so stärker, je kleiner der Randwinkel zwischen Tropfen u. Wand ist. — Der

Keimldg. folgt die weitere Abscheidung einer neuen Phase. In den Fällen, in denen die Moll., die die neue Phase bilden sollen, erst durch eine Rk. entstehen müssen, sind zwei Möglichkeiten vorliegend: Entweder die Mol.-Bldg. verläuft rasch u. die Entstehung der neuen Phase ist reaktionsgeschwindigkeitsbestimmend, oder die Mol.-Bldg. verläuft normalerweise langsam, wird aber an der Oberfläche der neuen Phase spezif. katalysiert. Für diese Fälle werden Beispiele angegeben. Zwischen diesen beiden Extremfällen sind auch Übergänge möglich. (Ztschr. Elektrochem. 35. 555 bis 561. Sept. 1929. Berlin, Techn. Hochsch.) PIETSCH-WILCKE.

Adolf Smekal, *Krystallbaufehler und Aktivzentren heterogener Katalyse*. Aus der allgemeinen Existenz von Lockerstellen im Innern von Realkrystallen ergibt sich das Vorhandensein von Oberflächenlockerstellen zugleich akt. Oberflächenzentren unabhängig von Erfahrungen an Katalyse u. Adsorption mit Notwendigkeit. Die Entstehung beider Arten von Krystallbaufehlern muß mit dem statist. Charakter der Wachstumsvorgänge in Zusammenhang gebracht werden u. ist von den Krystallisationsbedingungen abhängig. Der Zustand der akt. Ecken- u. Kantenbausteine äußerer Oberflächen läßt sich mittels der im Krystallinneren vorhandenen Kantenbausteine durch die Abtrennungsarbeit jener Lockerbausteine quantitativ charakterisieren, die für die Ionenleitung bzw. die Selbstdiffusion maßgebend sind. Die namentlich aus opt. Daten bestimmte räumliche Konz. der Lockerstellen ergibt für den akt. Bruchteil der nicht besonders aktivierten Oberfläche größenordnungsmäßig 10^{-5} bis 10^{-3} der Gesamtoberfläche, was mit Ergebnissen der dosierten Vergiftung von Katalysatoroberflächen befriedigend übereinstimmt. (Ztschr. Elektrochem. 35. 567—72. Sept. 1929. Halle a. S.) PIETSCH-WILCKE.

G.-M. Schwab und **E. Pietsch**, *Die Lokalisierung der Katalysatorwirkung vom Standpunkt des Experiments. Zur Topochemie der Kontaktkatalyse*. III. (Vgl. 1929. II. 2294.) Die von TAYLOR postulierten akt. Zentren der Katalysatoroberfläche werden auf Grund mehrerer in der Literatur vorliegender Tatsachen als in sich homogene lineare Diskontinuitäten der Oberfläche angesprochen. Vff. weisen ausführlich nach, daß diese Annahme mit den reaktionskinet. Befunden völlig in Einklang ist. Solche akt. Linien sind Krystallkanten, Korngrenzen u. Störungsstellen, die, wie an Experimenten der Literatur nachgewiesen wird, die von TAYLOR geforderten Eigg. der lockeren Bindung u. starken Feldbetätigung besitzen. So wirken Krystallkanten als Keime für neue Gitterebenen des eigenen Krystalls wie neuer Krystallindividuen, außerdem sind sie Sitz erhöhter Rk.-Geschwindigkeit. In ähnlicher Weise wirken Korngrenzen. Durch eine einfache Rechnung wird gezeigt, daß bei Verkleinerung des mittleren Korndurchmessers eines Krystallpulvers um den Faktor a die Gesamtoberfläche um den Faktor a , die Gesamtlänge aller Kanten um a^2 vergrößert werden. In der Tat zeigt die Auswertung der Vers. von O. SCHMIDT (C. 1926. I. 1099) über die katalyt. Wirksamkeit von Nickel verschiedener Korngröße auf die Hydrierungsgeschwindigkeit von Zimtsäure-Äthylester Proportionalität mit der Gesamtlänge der Kanten u. nicht mit der Oberfläche. — Auch für die katalyt. Wirksamkeit von Störungsstellen werden Beispiele gegeben. (Ztschr. Elektrochem. 35. 573—82. Sept. 1929. München u. Berlin.) PIETSCH-W.

Emilio Moreno Alcañiz, *Elementos de Química*. 3. ed. Zaragoza: Benigno Diez 1929. (360 + XXXII S.) 8^o. 14.—

Carl William Gray, *Interlinear chemistry manual*; rev. ed.; to accompany Gray's *Fundamentals of chemistry*. Boston: Houghton 1929. (217 S.) 8^o.

Jan Jindra, *Cesko-německý a německo-český technický slovník všech oborů*. Tschechisch-deutsches u. deutsch-tschech. techn. Wörterbuch aller Fächer. 4. Ausg., Bd. 2. Deutsch-tschech. Tl. (18—20 sešitů) Sešit 12. (705—768). Prag: E. Weinfurter 1929. 4^o. = Bibliotéka technická 8, Sešit 12. Kč. 9.60.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

Paul Gruner, *Einige Bemerkungen zu der Sommerfeldschen Elektronentheorie der Metalle*. Es wird auf frühere Betrachtungen des Vf. hingewiesen (C. 1910. I. 890), die formell zu gleichen Ergebnissen führen wie SOMMERFELDS Elektronentheorie der Metalle. (Helv. phys. Acta 2. 293—98. 31/10. 1929. Bern.) WRESCHNER.

Hans Bauer, *Materiewellen- und Lichtquantenbrechung*. (Vgl. C. 1929. II. 524.) Um Brechung u. Dispersion von Elektronen- u. Lichtwellen von einheitlichen Gesichtspunkten betrachten zu können, geht Vf. von der Annahme aus, daß auf jedes Teilchen beim Eintritt aus dem Vakuum in ein Medium von dessen Atomfeldern Kräfte ausgeübt werden, die nach Art der Schwerkraft auf die M. des Teilchens wirken. Zu

diesen kommen bei elektr. geladenen Teilchen (Elektronen, Protonen) noch elektrostat. Kräfte hinzu. (Physikal. Ztschr. 30. 597—603. 15/9. 1929. Wien, II. Physikal. Inst. d. Techn. Hochsch.)

G. Breit, *Der Verzögerungseffekt bei der Wechselwirkung zweier Elektronen*. Vf. gibt eine bis zur Größenordnung von $(v/c)^2$ angenäherte Gleichung für die Wechselwrkg. zweier Elektronen zur Berechnung spektroskop. Übergangswahrscheinlichkeiten u. der Lage der Energieniveaus, die gilt, wenn die Elektronen einander so nahe sind, daß $2\pi r/\lambda \ll 1$ ist, wobei r der Abstand zwischen den Elektronen u. λ die kürzeste Wellenlänge der Termwerte der Elektronen ist. (Physical Rev. [2] 34. 375. 15/7. 1929. Carnegie Inst. of Washington.)

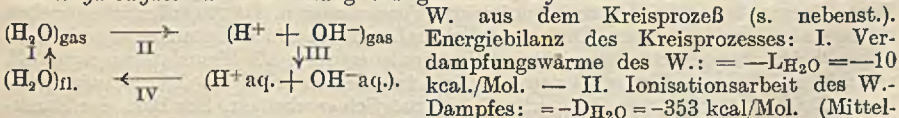
Allan C. G. Mitchell, *Über die Theorie der Streuung von Elektronen in Gasen*. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 15. 520—25. Juni. 1929. — C. 1929. II. 1504.)

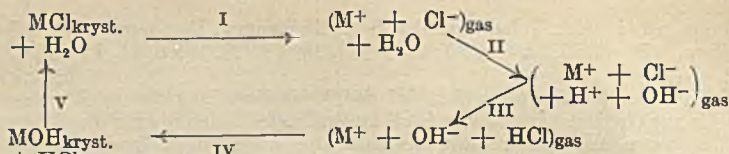
Gaylord P. Harnwell, *Elektronenstreuung in atomarem und molekularem Wasserstoff*. (Vgl. C. 1929. II. 2748.) Vf. untersucht die Streuung von Elektronen in atomarem u. molekularem Wasserstoff mittels einer ähnlichen App. wie früher (C. 1929. II. 253). Die Ergebnisse lassen sich durch unelast., elast. u. ionisierende Zusammenstöße erklären. Unelast. Zusammenstöße werden bei 8 V u. bei 12,5 V beobachtet. Weiter wird die Zahl der elast. abgelenkten Elektronen in Abhängigkeit vom Winkel für H u. H₂ untersucht. Die Streuung ist in beiden Fällen sehr ähnlich. Die Ergebnisse sind mit quantenmechan. Überlegungen im Einklang. (Physical Rev. [2] 34. 661—72. 1/9. 1929. Princeton-Univ., PALMER Phys. Lab.)

L. Tronstad, *Zur Frage der verschiedenen Modifikationen des Ammoniaks*. Die Ergebnisse der Verss. von BALY u. DUNCAN (C. 1922. II. 655) über die NH₃-Zers. an einem elektr. geheizten Pt-Draht, die damals zur Annahme einer akt. u. einer inakt. Modifikation führten, werden auf Grund der Feststellung der beiden H₂-Modifikationen erneut diskutiert. Es ergibt sich, daß die von BALY u. DUNCAN angenommenen Modifikationen in Analogie zu Para- u. Orthowasserstoff nicht verschiedene Rk.-Fähigkeit zu haben brauchen, sondern, daß der beobachtete Unterschied auf verschiedene spezif. Wärme u. verschiedene Wärmeleitfähigkeit zurückgeführt werden kann. Auf Grund des diskutierten Versuchsmaterials darf man bei Verss. zur Trennung der NH₃-Modifikationen durch Dest. Erfolg erwarten. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B 5. 365—67. Okt. 1929. Trondhjem, Inst. f. anorgan. u. physikal. Chemie d. Kgl. Techn. Hochsch.)

H. Bethe, *Termaufspaltung in Krystallen*. Vf. führt die quantenmechan. Theorie der Einw. eines Krystallfeldes vorgegebener Symmetrie auf ein Atom durch. Die Termaufspaltung hängt von der Symmetrie des Krystalls u. der Quantenzahl des Drehimpulses ab. S-Terme spalten überhaupt, p-Terme in Feldern kub. Symmetrie nicht auf. Unter bestimmter Voraussetzung können weitergehende Schlüsse gezogen u. die Größe der Aufspaltung abgeschätzt werden. (Ann. Physik [5] 3. 133—208. 8/10. 1929.)

F. J. Garrick, *Die Hydratationsenergie des Hydroxylions und die Gitterenergie der Alkalihydroxyde*. 1. Berechnung der gesamten Hydratationswärme der Ionen des





Energiebilanz: I. Gitterenergie = $-\text{U}_{\text{MCl}}$. — II. W. verdampft u. Dampf ionisiert = $-\text{L}_{\text{H}_2\text{O}} - \text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ (Werte wie oben). — III. Bldg. von HCl = $+\text{D}_{\text{HCl}}$ (316 kcal/Mol.). — IV. Gitterenergie = $+\text{U}_{\text{MOH}}$. — V. Bildungswärme von HCl = $+\text{Q}_{\text{MCl}}$. Also: $-\text{U}_{\text{MCl}} - \text{L}_{\text{H}_2\text{O}} - \text{D}_{\text{H}_2\text{O}} + \text{D}_{\text{HCl}} - \text{U}_{\text{MOH}} + \text{Q}_{\text{MCl}} = 0$.

Metall	U_{MCl} (BORN)	Q_{MCl}	U_{MOH}
Na	182	42	186 kcal/Mol
K	162	47	161 kcal/Mol
Rb	155	49	152 kcal/Mol
Ca	480	49	523 kcal/Mol

U_{MOH} u. U_{KOH} kann auch noch aus der Sublimationswärme S_{MOH} u. der Dissoziationswärme des MOH-Dampfes in die gasförmigen Ionen (D_{MOH}) berechnet werden: $\text{U}_{\text{MOH}} = \text{S}_{\text{MOH}} + \text{D}_{\text{MOH}}$. Es ergibt sich:

Metall	S_{MOH}	D_{MOH} (HUND)	U_{MOH}
Na	31	150	181 kcal/Mol
K	32	130	162 kcal/Mol. —

Aus diesen Werten läßt sich nun W_{OH^-} berechnen: $\text{W}_{\text{OH}^-} = \text{U}_{\text{MOH}} + \text{L}_{\text{MOH}} + \text{W}_{\text{M}^+}$ (W_{M^+} Hydrationswärme von M).

Metall	U_{MOH}	L_{MOH}	W_{M^+} (FAJANS)	W_{OH^-}
Na	186	10	101	95 (bzw. 90 für $\text{U}_{\text{NaOH}} = 181$)
K	161	13	82	92 (bzw. 93 für $\text{U}_{\text{KOH}} = 162$)
Rb	152	14	75	91
Ca	523	3	344	91

Als Mittelwert für U_{OH^-} ergibt sich 92 kcal/Mol. (Philos. Magazine [7] 8. 102—07. Juli 1929. Leeds, Univ. Abt. f. unorgan. Chemie.) LORENZ.

A. Burgeni, F. Halla und O. Kratky, Strukturbestimmung von drei organischen Substanzen. 1. *d-Tyrosinchlorhydrat*; D. 1,426; Krystalle wurden durch Verdunsten einer Lsg. in konz. HCl erhalten. Drehkrystallaufnahmen um die 3 Achsenrichtungen ergeben die Translationen 5,03; 8,97; 11,50 Å. Drehaufnahme um [110] u. Schwenkaufnahmen nach der (100)-Ebene ergeben, daß keine Zentrierungen vorliegen, also das reine Translationsgitter vorliegt. Die Anzahl der Moll. im Elementarkörper beträgt 4. Zwischen zwei möglichen Raumgruppen C_2^1 u. C_2^2 entscheidet eine Schwenkaufnahme nach (010) mit großer Wahrscheinlichkeit für die zweite. Die Zähligkeit der Leitpunktelagen in C_2^2 bedeutet Polymerisation von 2 Moll. zu einem asymm. Mikrobaustein. Als Verkettungsprinzip der Mikrobausteine tritt eine zweizählige Schraubachse auf.

2. *Tetramethylester der Methantetracarbonsäure*. D. ist 1,33; Krystalle wurden aus Benzol gezüchtet. Opt. Unters., goniometr. Vermessung u. LAUE-Aufnahme ergeben tetragonales Krystallsystem, Drehkrystallaufnahmen um die Hauptachse, eine Nebenachse, beide Basisdiagonalen u. Raumdiagonale ergeben als Translationsgruppe Γ_2 mit 9,12 u. 7,02 Å als Translationen u. 2 Moll. im Elementarkörper. LAUE-Aufnahmen lassen für die Krystallklasse C_4 , S_4 oder C_{4h} als möglich erscheinen. Zur Best. der Raumgruppe werden Schwenkaufnahmen nach der Basis u. Röntgengoniometeraufnahmen der Äquator-Schichtlinie durchgeführt. Sie lassen die Alternative zwischen C_{4h}^2 u. C_4^3 offen, von denen die erste wahrscheinlicher ist. In beiden Raumgruppen würde die Leitpunktregel zutreffen, in C_{4h}^2 sind die 4 chem. gleichwertigen Substituenten auch kristallograph. gleichwertig.

3. *o-Toluolsulfamid*. D. 1,44; Krystalle wurden aus wäßriger Lösung erhalten. Drehkrystallaufnahmen nach der Achse u. senkrecht zur Prismenfläche, sowie um [110] u. [111] ergeben ein tetragonal innenzentriertes Gitter mit 16 Moll. im Elementarkörper. LAUE-Aufnahme parallel der Hauptachse zeigt die Symmetrie C_4 . Drehkrystalldiagramm um [001] u. Schwenkaufnahme um [100] ergeben die Raumgruppe C_{4h}^2 . Nur in einer zentrierten Raumgruppe von C_{4h} können 16 Moll. ohne Polymerisation untergebracht werden; dies ist in Einklang damit, daß die Substanz in liquiden Zustand nicht polymerisiert ist. Die Moll. treten im Krystall zu bi- oder

tetramolekularen Racematen zusammen. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 71. 263—68. Aug. 1929. Berlin, KWI. f. Faserstoffchemie; Wien, Inst. f. phys. Chem. an der T. H.) EISENSCHITZ.

W. Del Regno, *Über das totale Emissionsvermögen von Wismut*. Vf. untersucht das totale Emissionsvermögen von Bi im Temp.-Bereich von 40—210°. Die experimentell gefundenen Werte sind erheblich kleiner als die Werte, die sich aus der elektromagnet. Lichttheorie ergeben. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 10. 77—83. Juli 1929.) WRESCHNER.

B. T. Barnes, *Die Gesamtstrahlung von poliertem und von rußbedecktem Nickel*. Die Gesamtemission von rußbedecktem Ni beträgt 0,92 bei 400° absol., durchläuft ein Minimum von 0,81 bei 800° absol. u. steigt dann bis zu 0,86 bei 1100° absol., die Gesamtemission von poliertem Ni ist bei 1400° absol. 0,205, bei 400° ist sie vor dem Erhitzen auf Weißglut 0,087, nach dem Erhitzen 0,063; bei dazwischen liegenden Temp. bestehen ähnliche Differenzen infolge der durch das Erhitzen bedingten Oberflächenänderungen. — Die Temp. werden teils mittels opt. Pyrometer, teils mittels Widerstandsmessung bestimmt. Die log-Widerstand/log-Temp.-Kurve steigt bei 360° im scharfen Knickpunkt, entsprechend dem magnet. Umwandlungspunkt (vgl. UTTERBACK, C. 1929. II. 2749). (Physical Rev. [2] 34. 1026—30. Okt. 1929. Lamp Development Lab. General Electric Co.) LORENZ.

Nikolaus Embirikos, *Über die Einwirkung von Kanalstrahlen auf Alkalichloride*. Vf. verwendet eine Apparatur, die unabhängige Messung der Stromstärken des Kanalstrahls der Summe aus Kanalstrahl plus vom Salz abgehenden Sekundärelektronen weniger den abgehenden Ionen und reflektierten Kanalstrahlen, u. die Differenz aus Kanalstrahl u. abgehenden Ionen gestattet. Damit wird mit H-Kanalstrahlen an LiCl die Elektronen- u. Ionenemission nachgewiesen. Diese nimmt mit wachsender Geschwindigkeit des Kanalstrahls zu. Verss. an LiCl, NaCl u. KCl zeigen ein Anwachsen der Ionenemission mit steigender Atomnummer des Kations. Bei geringer Stromdichte des Kanalstrahls werden LiCl u. NaCl zur Fluorescenz angeregt. Beide Salze verfärben sich unter dem Einfluß von H- oder O-Kanalstrahlen. Bei hinreichender Stromdichte setzt an den 3 Salzen Emission von Bogen u. Funkenlinien ein. Durch ein elektr. Feld läßt sich die Intensität der Linien beeinflussen. In der Nähe der Oberfläche wird die Emission von Funken- u. Bogenlinien durch Rekombination verursacht, weiter draußen werden nur Bogenlinien durch Stoß der Kanalstrahlen angeregt. (Ann. Physik [5] 3. 91—111. 2/10. 1929. München, Phys. Inst. d. Univ.) EISENSCHITZ.

E. Albrecht, *Über das Verhältnis der Intensität der modifizierten Strahlung zu der der unmodifizierten bei der Streuung von Röntgenstrahlen*. Die Häufigkeit von COMPTONprozessen bei der Streuung harter Röntgenstrahlen an leichten Elementen wurde experimentell bestimmt bei Verwendung monochromat. Strahlung (210 X-E.) u. den Streukörpern Li, C, Al, S, Cu u. SiO₂. Zur Durchführung der Absorptionsanalyse wurde eine Vers.-Anordnung errichtet, die es gestattet, die Abschwächungskoeffizienten der Streustrahlung (Größenordnung der Ionisationsströme 10⁻¹⁴ Amp.) mit einem mittleren Fehler unter 1% zu bestimmen. Für die Berechnung der Wellenlänge aus den gemessenen Abschwächungskoeffizienten wurde auf Grund des vorhandenen experimentellen Materials u. eigener Ergebnisse des Vf. eine Formel für Cu aufgestellt, die in guter Annäherung die gemessenen Abschwächungskoeffizienten wiedergibt u. die Wellenlängenabhängigkeit der Streuung berücksichtigt. Die Messungen wurden bei Streuwinkeln von 30—105° ausgeführt. Es wurde gezeigt, daß mit zunehmendem Winkel u. mit abnehmender Ordnungszahl des streuenden Elementes das Verhältnis modifiziert zu unmodifiziert größer wird. Von den untersuchten Elementen zeigt Li nur modifizierte Strahlung, bei den übrigen Elementen ist noch unmodifizierte Strahlung vorhanden. Aus den Meßresultaten folgt, daß das Verhältnis der modifizierten Intensität zur totalen Intensität $s_1/(s_1 + s_2)$ proportional $e^{-(\sigma/N)^2}$ ist. Die hier mit harter Strahlung erhaltenen Werte werden mit den Ergebnissen verglichen, die andere Vff. mit weicherer Strahlung erhielten. (Ztschr. Physik 57. 326—40. 7/9. 1929. Frankfurt a. M., Univ.) WRESCHNER.

Elmer Dershem, *Die Reflexion der K α -Linie des Kohlenstoffs von Glas*. Vf. benutzt für seine Unterss. einen Vakuumspektrographen, in dem ein monochromat. Lichtstrahl der weichsten Röntgenstrahlen durch ein gerichtetes Gitter isoliert u. dann von einem Spiegel reflektiert wird. Die Intensitäten der bei einem bestimmten Einfallswinkel reflektierten Strahlen können durch eine photograph. Methode mit-

einander verglichen werden. Gemessen wird die Reflexion der $K\alpha$ -Linie des C (44,6 Å) an einer Glasoberfläche bei Einfallswinkeln zwischen 1 u. 8°. Bei 8° wird viel weniger Licht (nur 4%) als bei 1° reflektiert. Die Kurve reflektierte Intensität/Einfallswinkel zeigt keinen Knick, wie er bei harten Röntgenstrahlen eintreten würde. Bei Wellen von 44,6 Å oder mehr ändert also die Absorption die Intensität des reflektierten Lichts genügend, um eine plötzliche Änderung des krit. Winkels bei der Reflexion an Glas zu verhindern. (Physical Rev. [2] 34. 1015—20. Okt. 1929. Chicago, Univ., Ryerson Physical Lab.)

LORENZ.

H. E. Stauss, *Die Reflexion von Röntgenstrahlen durch auf Glas zerstäubte Platinfilme*. Mittels einer ähnlichen Apparatur, wie sie EDWARDS zur Unters. der Ni-Filme benutzte (C. 1927. II. 1788), versucht Vf. festzustellen, ob der krit. Reflexionswinkel von Röntgenstrahlen an einem Pt-Film, ähnlich wie beim Ni (EDWARDS, C. 1929. I. 476), von der Dicke der reflektierten Schicht abhängt. Eine genaue Best. des krit. Winkels war nicht möglich. Vf. mißt daher zwei Winkel: Bei dem ersten tritt eine Änderung in der Intensität des reflektierten Lichts ein, bei dem zweiten wird kein Licht mehr reflektiert. Die Dicke des Films wurde nicht bestimmt. Mit zunehmender Zerstäubungsdauer wächst der krit. Reflexionswinkel, um bei längerer Dauer (mehr als 1/2 Stde.) konstant zu bleiben. — Bei Ag-Filmen, die unter stets gleichen Bedingungen hergestellt sind, werden innerhalb der Meßgenauigkeit übereinstimmende Reflexionswinkel gemessen. (Physical Rev. [2] 34. 1021—25. Okt. 1929. Nebraska, Univ., Brace Lab. of Physics.)

LORENZ.

D. Coster und **M. Wolf**, *Die Feinstruktur der Röntgen-Absorptionskanten*. Vf. untersuchen die K-Absorptionsspektren vom metall. Cu u. Zn. Während beim Cu eine sehr komplizierte Feinstruktur leicht zu erhalten ist, zeigt sich beim Zn zwar eine sehr klare Hauptkante, aber keinerlei Feinstruktur. Im normalen Zn-Atom ist die M-Schale vollständig aufgefüllt; die Zweiwertigkeit des Zn stellt sicher, daß dies auch in Verb. u. im festen metall. Zustand der Fall ist. Im n. Cu-Atom ist zwar die M-Schale auch vollständig aufgefüllt, aber dies ist sicher nicht der Fall bei 2-wertigen Verb. u. wahrscheinlich auch nicht im festen Zustand. Die Ergebnisse der Unters. stützen also die Ansicht, daß Feinstruktur der Absorptionskanten seltener bei Atomen mit vollständiger Außenschale zu erwarten ist, wie aus älteren Unters. schon vermutet wurde. — Die Feinstruktur bei Cu ist schwer zu erklären. Es zeigt sich eine Reihe von Linien, die vielleicht durch den Übergang eines Elektrons der M-Schale zu höherer bedingt sind, bei einem Cu-Atom, das bereits ein K-Elektron verloren hat. (Nature 124. 652—53. 26/10. 1929. Groningen, Reichsuniv. Naturk. Lab.)

LORENZ.

B. C. Mukherjee und **B. B. Ray**, *Kritische Bestimmungen des K-, L₁- und M₁-Niveaus für leichtere Elemente*. Es wird gezeigt, daß die wahren K-Absorptionsgrenzen — an denen das Elektron ins Unendliche fliegt — aus den Präzisionsmessungen der charakterist. Röntgenstrahlung u. opt. Linien berechenbar sind. Mit Hilfe des SOMMERFELD'schen regulären Dublettabstandes werden auch die Werte für L₁ u. M₁ abgeleitet; ferner werden nach BOHR u. COSTER die Kurven für $\sqrt{\nu}/R$ gegen die Atomnummern konstruiert u. ihre Knicke diskutiert. Schließlich werden die bei der Elektronenstoßmethode für leichtere Elemente beobachteten krit. Potentiale mit den in dieser Arbeit ermittelten verglichen. (Ztschr. Physik 57. 345—53. 7/9. 1929. Calcutta, Science College.)

WRESCHNER.

Ernst Lindberg, *Die M-Serie der seltenen Erden*. (Vgl. C. 1929. II. 1379.) Die stärksten Linien der M-Serie, $M_{\alpha 1}$ u. M_{β} , entsprechen Übergängen $N_{VII} \rightarrow M_V$ u. $N_{VI} \rightarrow M_{IV}$; die Lücke liegt also vor der Emission in der Elektronengruppe N_{VI-VII} (= 4f), also gerade in der in der Familie der seltenen Erden ausgebauten inneren Gruppe. Die Unters. der M-Serie der seltenen Erden bietet daher besonderes Interesse. Vf. mißt die Linien der M-Serie bei Ce, Pd, Nd, Sm, Eu, Gd, Te, Dy, Mo, Er, Yb u. Cp. mit Hilfe eines Hochvakuum-Präzisionsspektrographen von SIEGBAHN mit einem Glimmerkristall aus. Beim Cp ist die Linie $M_V N_{VII}$ (M_{α}) noch einfach, ab Yb ist sie aufgespalten, mit weiter abnehmender Kernladungszahl wird die Feinstruktur vom M_{α} immer komplizierter (Satelliten $M_{\alpha 1}$ bis $M_{\alpha IV}$), bei Gd spaltet sich diese Feinstruktur in zwei breite Linien von etwa gleicher Intensität auf; beim Nd, Pr u. Ce ist wieder nur eine $M_V N_{VII}$ -Linie zu beobachten. Die Linie $M_{IV} N_{VI}$ (M_{β}) weist einen Zusammenhang mit dem Ausbau der N_{VI-VII} -Gruppe; der Vers. einer Deutung auf Grund der STONER'schen Verteilung der Elektronen auf die beiden Untergruppen N_{VI} u. N_{VII}

erweist sich als unbefriedigend. (Ztschr. Physik 57. 797—803. 7/10. 1929. Upsala, Univ., Phys. Inst.) E. RABINOWITSCH.

Kwan-ichi Asagoe, *Starkeffekt der Spektrallinien des Chlors, Broms und Jods*. In einer früheren Arbeit (C. 1927. I. 237) wurde gefunden, daß bestimmte Linien des Cl, Br u. Y bei Erhöhung der Dampfdichte u. der Stromdichte eine starke Verschiebung erfahren; diese Erscheinung wurde als Starkeffekt gedeutet. Vf. stellt nun direkte Starkeffektmessungen (Feld 150 KV/cm) an denselben Linien an. Bei allen Linien wird eine Verschiebung nach Rot beobachtet, nur die Linien 4235 Å (J) u. 4203 Å (Br) verschieben sich nach Violett. Einige Linien in der Gegend von 4000 Å zeigen besonders starken Effekt; dies weist auf Beteiligung hochquantiger Terme an ihrer Entstehung. Bei Funkenlinien konnte keine meßbare Verschiebung beobachtet werden. Es wird bemerkt, daß die AlH-Bande, die bei der Entladung im reinen H₂ zwischen Al-Elektroden nicht auftritt, bei einer Entladung im Y₂ mit Spuren H₂ stark erscheint, u. zwar um so stärker, je geringer die H₂-Konz. ist. (Scient. Papers Res. Inst. physical. chem. Res. 11. 243—50. 20/9. 1929.) E. RABINOWITSCH.

Lord Rayleigh, *Gelöste und ungelöste Probleme der kosmischen Physik*. Vf. behandelt: Nebel- u. Nordlichtspektren; Anregung von Spektren; metastabile Zustände; unbekannte Elemente von hohem Atomgewicht. (Nature 124. 185—86. 199 bis 200. 3/8. 1929.) LORENZ.

Witold Kessel, *Über neue Resonanzserien des Tellurdampfes*. Durch Anwendung kondensierter Zn- u. Mg-Funken u. des Cu-Bogens wurden neue Resonanzserien des Te-Dampfes erregt. Die Ergebnisse stehen im Einklang mit den Befunden von ROSEN (vgl. C. 1927. II. 782). (Sprawozdania i Prace Polskiego Towarzystwa Fizycznego 4. 175—82. 1929.) SCHÖNFELD.

Witold Kessel, *Über die Feinstruktur der Terme des Resonanzspektrums von Tellurdampf*. (Sprawozdania i Prace Polskiego Towarzystwa Fizycznego 4. 183—91. — C. 1929. II. 1893.) SCHÖNFELD.

A. S. Rao und **A. L. Narayan**, *Über das As^{III}-Spektrum*. (Vgl. C. 1929. II. 1894.) In Ergänzung einer früheren Mitt. (PATTABHIRAMIAH u. RAO, C. 1929. I. 2952) werden zahlreiche neue Kombinationen im Spektrum des As⁺⁺⁺ identifiziert. Es werden alle Terme der Konfigurationen 4s² 4p, 4s² 5s, 4s² 5p; 4s 4p², 4s 4p 5s, 4s 4p 5p u. 4s 4p 5d (bis auf den Term 5d·¹P) aufgefunden; die Tabelle der eingeordneten As⁺⁺⁺-Linien enthält nunmehr ca. 75 Linien. (Ztschr. Physik 57. 865—68. 7/10. 1929. Kodaikanal, Observ.) E. RABINOWITSCH.

B. Trumpy, *Übergangswahrscheinlichkeiten im Lithiumatom*. IV. (III. vgl. C. 1929. I. 2857.) Wellenmechan. Rechnungen von HARGREAVES (C. 1929. I. 1900) führten zu auffälliger Schlußfolgerung, daß in Absorption die 3. Hauptserienlinie des Li (2741 Å) stärker sein muß, als die 2. (3233 Å). Vf. prüft dieses experimentell u. findet für das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten $f_2:f_3 = 1,2$; die 2. Linie wird also stärker absorbiert als die 3. Doch besteht tatsächlich eine Unregelmäßigkeit im Ansteigen der f -Werte mit der Laufzahl, indem zwischen f_2 u. f_3 f relativ am wenigsten wächst (z. B. ist $f_3:f_1 = 1,7$). Die Nachprüfung der theoret. Rechnungen ergibt eine äußerst starke Abhängigkeit der berechneten Intensitäten von den angenommenen Eigenfunktionen. Wenn man die Eigenfunktionen nach HARGREAVES, aber mit experimentellen, statt mit theoret. Energieeigenwerten bestimmt, so erhält man etwa $f_2 = f_3$. Die bis jetzt bekannten Methoden zur Best. des Atomfeldes (auch die beste, die von HARTREE) reichen zwar aus, um Eigenwerte in guter Annäherung zu liefern, können aber zur genaueren Best. der Linienintensitäten noch nicht ausreichen. Aus diesem Grunde hält Vf. auch die von FILIPPOW u. PROKOFJEW (C. 1929. II. 2643) erreichte gute Übereinstimmung zwischen Theorie u. Erfahrung bei der Best. der Intensitäten der ersten 4 Hauptserienlinien des Na für zufällig. (Ztschr. Physik 57. 787—96. 7/10. 1929. Kopenhagen, Inst. für theoret. Phys.) E. RABINOWITSCH.

S. Meiring Naudé, *Die Quartettsstruktur des ersten Funkenspektrums des Quecksilbers, Hg II*. Durch Glimmentladung in einer Geissleröhre, die eine Hohlkathode aus Kohle u. Hg enthielt, bei 5000 V. — 80 mA. — Gleichstrom, gelang es, die vorher noch nicht eingeordneten Linien des Hg II-Spektrums mit besonders hoher Intensität zu erhalten. Als Ergebnis wird eine Tabelle von ca. 350 Hg-Linien (7516—938 Å) mitgeteilt, die teilweise schon früher von PASCHEN (C. 1928. I. 881), STILES (Astrophys. Journ. 30 [1909]. 48) u. CARROLL (C. 1926. I. 2172) beobachtet, aber noch nicht eingeordnet waren. Von diesen Linien konnten 110 in ein erweitertes Termschema eingeordnet werden. Dabei wurden die Terme

$5d^9 6s 6p^4 P, ^4D, ^4F, ^2P, ^2F; 5d^9 6s 6d \cdot ^1D$ u. $5d^9 6s 7s \cdot ^4D$ neu aufgefunden, die der Anregung eines $5d$ -Elektrons entsprechen (Normalkonfiguration des Hg $5d^{10} 6s^2$). (Ann. Physik [5] 3. 1—26. 2/10. 1929. Berlin, Phys.-Techn. Reichsanst.) E. RABINOW.

Yutaka Takahashi, *Die ersten Funkenspektren von Zink und Cadmium*. In Fortsetzung einer Unters. von v. SALIS (C. 1925. I. 1387) u. in Anlehnung an die Verss. von NAUDE (vorst. Ref.) über das Hg⁺-Spektrum wird das Spektrum von Cd⁺ u. Zn⁺ neu untersucht; zur Unters. dient eine Hohlkathode aus Kohle, die innen eine Schicht Metall enthält in einer He-gefüllten Geissleröhre; im negativen Glimmlicht innerhalb der Kathode treten die Funkenlinien intensiv auf. Es wird eine Tabelle von 62 Zn⁺-Linien (2210—5165 Å) gegeben, die mit einem Quarzspektrographen bestimmt wurden, u. von 74 Zn⁺-Linien (2440—833 Å), die mit einem Vakuumgitter ausgemessen wurden; davon werden 50 auf Termkombinationen zurückgeführt, jedoch nur ein Teil der gefundenen Terme identifiziert. Im Cd⁺-Spektrum werden ca. 150 Linien (2296 bis 7664 Å) mit dem Quarzspektrographen u. ca. 150 Linien (710—2708 Å) mit dem Vakuumgitter ausgemessen, u. ca. 180 davon auf Termkombinationen zurückgeführt. In den Serien des Cd⁺ treten Linien verstärkt auf, die von den Termen $5^2S, 6^2P, 6^2D$ u. 6^2F ausgehen, die alle $11000—12600 \text{ cm}^{-1}$ unterhalb des Niveaus Cd⁺⁺, also $208910—11000$ (bis 12600) oberhalb des Normalniveaus des Cd liegen. Diese Verstärkung wird als Resonanzeffekt mit den He⁺-Ionen gedeutet, die 192293 cm^{-1} (24,475 V.) Energie besitzen; He⁺ reißt dem Cd ein Elektron ab u. regt gleichzeitig das verbleibende Cd⁺-Ion bis zu einem der „in Resonanz“ liegenden Terme an. Im Zn⁺ ist ein analoges Effekt nicht so deutlich. Die von PASCHEN (C. 1928. I. 881) unter analogen Bedingungen beim Hg angemessene Art der Resonanzanregung [Hg (2^3P_0) (metastabil) + He (2^3S) (metastabil) → Hg⁺ angeregt] konnte beim Cd u. Zn nicht beobachtet werden; es ist zu bemerken, daß im Hg die beiden Resonanzeffekte — der durch He⁺-Ionen u. der durch metastabile Atome verursachte — zufällig zu gleichen Resonanzniveaus führen, so daß zwischen ihnen nicht entschieden werden kann. (Ann. Physik [5] 3. 27—48. 2/10. 1929. Berlin, Phys.-Techn. Reichsanstalt.)

E. RABINOWITSCH.

Yutaka Takahashi, *Die Leuchtanregung im negativen Glimmlicht einer Heliumentladung*. Vf. diskutiert ausführlich die Möglichkeiten der Anregung von Hg-, Cd- u. Zn-Atomen im Normalzustand u. im metastabilen 2^3P_0 -Zustand durch Zusammenstöße mit metastabilen He-Atomen 2^3S u. 2^1S in der Anordnung, die von PASCHEN u. vom Vf. selbst (vgl. vorst. Ref.) zur Unters. der Funkenspektren Hg⁺, Zn⁺ u. Cd⁺ verwendet wurden. Es wird plausibel gemacht, warum nur beim Cd der Effekt der Zusammenstöße He⁺ + Cd zu einer „Umkehrung“ der Intensitäten führt (Term 6^2P stärker als 5^2P u. 4^2P usw.), während beim Zn u. Hg die Wrkg. weniger auffallend ist, u. nur im unregelmäßigen Abfall der Intensitäten innerhalb der einzelnen Serien Ausdruck findet. Aus den Verss. folgt, daß die Stöße 2. Art mit He-Ionen im negativen Glimmlicht jedenfalls eine wesentliche Rolle bei der Anregung spielen, was offenbar mit der hohen Konz. dieser Ionen im Kathodenglimmlicht in Zusammenhang steht. (Ann. Physik [5] 3. 49—57. 2/10. 1929.)

E. RABINOWITSCH.

Stanisław Mrozowski, *Über die Fluorescenz und Dissoziationswärme der Quecksilbermoleküle*. (Sprawozdania i Prace Polskiego Towarzystwa Fizycznego 4. 221—50. — C. 1929. II. 2151.)

SCHÖNFELD.

R. M. Badger und R. Mecke, *Das Rotationsschwingungsspektrum des Ammoniaks*. (Vgl. C. 1929. II. 1775.) Die neuerdings erreichte Ausdehnung der spektralen Empfindlichkeit der photograph. Platten nach Ultrarot (Dicyanin- u. Neocyaninsensibilisierung) macht eine photograph. Unters. der Rotationsschwingungsspektren möglich. Eine erste solche Unters. führen Vff. am Absorptionsspektrum des NH₃ aus; es fallen zwar nur höhere Kombinationschwingungen in das zugängliche Gebiet (< 1 μ), doch darf die Rotationsstruktur der höheren Schwingungsbanden von der der Grundschwingungsbanden nicht wesentlich verschieden sein.

1. Experimentelles. Es wird eine Wolframpunktlampe als Lichtquelle, ein Messingrohr von 1,5 m Länge als Absorptionsgefäß (Druck $1—1\frac{3}{4}$ at) u. ein lichtstarkes 6,4-m. Konkavgitter als Spektralapp. benutzt; die Expositionen betragen $\frac{1}{2}$ Stde. bei 8—8600 Å, 12 Stdn. u. mehr bei $\lambda > 9000$ Å.

2. Ergebnisse. Es wurden 3 Banden beobachtet. Davon konnte eine (bei 7919 Å) gut untersucht werden, sie enthält einen P-Zweig (13 Linien ausgemessen), Q-Zweig (14 Linien) u. K-Zweig (27 Linien). Von der 2. Bande (8800 Å) konnten 15 Linien bestimmt werden, eine dritte Bande liegt im Gebiet 6400—6530 Å. Vff.

diskutieren ausführlich die Genauigkeit ihrer Messungen u. kommen zur Schlußfolgerung, daß der Übergang von den Messungen nach den üblichen Ultrarotmethoden zu der von ihnen benutzten photograph. Methode eine Erhöhung der Meßgenauigkeit um das 30fache (auf $\Delta\nu/\nu$ berechnet) bedeutet; auch die erreichte Auflösung ist etwa 20mal größer als früher. Der Vergleich des Aufbaus der neuen 0,79 μ -Bande mit der von STINCHCOMB u. BARKER (C. 1929. I. 3065) angegebenen Struktur der 3 μ -Bande ergibt eine allgemeine Übereinstimmung, doch sieht man, daß der wahre Aufbau der 3 μ -Bande viel feiner sein muß als es STINCHCOMB u. BARKER fanden. — 3. A u f b a u d e s NH_3 - M o l e k ü l s. Vff. besprechen sämtliche Daten über das reine Rotationspektrum u. das Rotationsausgangsspektrum des NH_3 . In Widerspruch zu einer Deutung von ROBERTSON u. FOX (C. 1928. II. 1976) fassen Vff. die Banden 3,0 μ (ν_1), 6,13 μ (ν_2) u. 10,32 μ (ν_3) als Grundsicherungen auf. Die Bande 0,79 μ wird dann zur 3. Oberschwingung der 3 μ -Bande ($4\nu_1$), die Formel für die Frequenz dieser Bandenserie lautet $\nu = 3396 n - 60 n^2$, die Deutung der 3,0 μ -Bande als einer Grundsicherungen wird durch die Ergebnisse der Ramaneffektunterss. bestätigt. Vff. schreiben sie der N-H-Bindung zu u. stellen folgende Tabelle der Grundsicherungen (u. der Kernabstände r) der X-H-Bindungen auf:

	ν	r (Å)		ν	r (Å)
CH_4	3019	1,13	CH	2800	1,13
NH_3	3336	0,97	NH	3085	1,07
OH_2	3750	0,86	OH	3570	0,96
FH	3962	0,92	FH	3962	0,92

Aus dieser Tabelle ersieht man, wie beim Übergang von dem zweiatomigen Mol. XH zum entsprechenden gesätt. Mol. XH_n die X-H-Bindung verfestigt, der Kernabstand vermindert wird. Die von Vff. angegebene Einordnung sämtlicher NH_3 -Banden wird von ihnen noch durch Vergleich mit den Schwingungsfrequenzen im PH_3 u. AsH_3 (nach ROBERTSON u. FOX, l. c.) bekräftigt. Die der 3 μ -Bandenserie entsprechenden Serien sind im PH_3 : $\nu = 2374 n - 47 n^2$ (Grundbande 4,30 μ), im AsH_3 : $\nu = 2162 n - 40 n^2$ (Grundbande 4,71 μ). Die Extrapolation ergibt für die Energie der Abdissoziation des H die ungefähren Werte 6,0 V. (NH_3); 3,7 V. (PH_3) u. 3,5 V. (AsH_3). Folgende Tabelle enthält die 3 Grundsicherungen der Hydride XH u. XH_3 (in cm^{-1}).

	ν_3	ν_2	ν_1		ν
NH_3	966	1630	3336	FH	3962
PH_3	933	1125	2327	ClH	2885
AsH_3	1005	906	2122	BrH	2559

Eine (vorläufige) Unters. der Feinstruktur der 0,79 μ -Bande führt zur Schlußfolgerung, daß das Mol. — vielleicht infolge der Kernschwingung — nicht ganz symm. ist. (Die 3 Trägheitsmomente sind $S_1 = 2,79 \cdot 10^{-40}$, $S_2 = 2,74 \cdot 10^{-40}$, $S_3 = 3,40 \cdot 10^{-40}$.) Die Kernabstände im (pyramidal gebauten) Mol. sind N-H = 0,977 Å, H-H = 1,43 Å, die Höhe der Pyramide ist 0,517 Å, der Winkel zwischen der Höhe u. der N-H-Richtung 58°. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 5. 333—54. Okt. 1929. Bonn, Univ., Phys. Inst.)

E. RABINOWITSCH.

G. Korschun und K. Roll, *Absorptionsspektren des Pyrrols und seiner Derivate.*

III. *Einfluß der NH_2 - und $(\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2)$ -Gruppen auf die Absorptionsspektren der Pyrrollderivate.* (Scient. Magazine chem. Cathedral Katerynoslaw [russ.: Naukowi Sapiski Katerinoslawskoi Naukovo-Doslitschoj Katedri chemij] 1926. 5—17. — C. 1925. I. 1564.)

ANDRUSSOW.

James Cameron MacMaster, Alfred Russell und Alfred Walter Stewart, *Testaluminiscenzspektren.* VI. *Einige Phenole und deren Äther.* (V. vgl. C. 1925. II. 520.) Die Zahlen der Spektren sind in Å-Einheiten angegeben. Es ist weiterhin aufgeführt, die Ausdehnung des kontinuierlichen Spektrums (k. Sp.), die Regionen der größten Helligkeit (Max.) u. die einzelnen Banden, von denen diejenigen, deren Wellenlängen in Klammern gegeben sind, augenscheinlich enge Dubletts darstellen. — *Phenol*, k. Sp. 2770—3660; Max. 3050; Banden bei 2735, 2747, (2761, 2767), 2773, 2782, (2811, 2815), 2828, (2847, 2853), 2883, 2897, 2916, 2936, 2955, 2989, 3011, 3029, 3046?. — *Anisol*, k. Sp. 2850—4500; Max. 3270. — *Phenetol*, k. Sp. 2741—3710; Max. 3000; 8 Banden. — *o-Kresol*, k. Sp. 2770—3700; Max. 2900—3000. — *m-Kresol*, k. Sp. 2760

bis 3750; Max. 2900—2950. — *p*-Kresol, k. Sp. 2830—3600; Max. 3000; 16 Banden, schwachgrünes Leuchten im sichtbaren Spektrum, das auf einer panchromat. Platte keine Spur hinterläßt. Im Spektroskop mit direkter Sicht Bandenkopf bei 4790, gegen Rot sich abschwächend. — *o*-Tolylmethyläther, k. Sp. 2730—3800; Max. 3000; 5 Banden; schwach grünes Leuchten im sichtbaren Spektrum. — *p*-Tolylmethyläther, 2825—3600; Max. 3000; 12 Banden. — *4-m*-Xylenol, k. Sp. 2810—3850; Max. 3050. — *4-o*-Xylenol, k. Sp. 2830—3500; Max. 3040. — *3-p*-Xylenol, k. Sp. 2780—3600; Max. 2940. Alle 3 Xylole zeigen grünes Leuchten im sichtbaren Spektrum. — *Carvacrol*, k. Sp. 2800 bis 3400; Max. 3000. — *Pseudocumenol*, k. Sp. 2820—2700; Max. 3050. — *Anethol*, k. Sp. 2980—4300; Max. 3300; Banden bei 3145, 3190, das k. Sp. erstreckt sich bis in das sichtbare. — Brenzcatechin gab kein Spektrum. — *Resorcin*, k. Sp. 2750—3520; Max. 2980; 18 Banden. — *Hydrochinon*, k. Sp. 2920—3900; Max. 3180; 18 Banden, schwach grünes Leuchten. — *Guajacol*, k. Sp. 2790—3900; Max. 3050, tiefviolettes Leuchten wie auch *Veratrol*, k. Sp. 2870—3900; Max. 3050. — *Resorcinmonomethyläther*, k. Sp. 2820—3500; Max. 3050. — *Resorcindimethyläther*, k. Sp. 2761—4300, Max. 3000; 6 Banden. — *Hydrochinonmethyläther*, k. Sp. 2900—4100; Max. 3170; 10 Banden. — *Hydrochinondimethyläther*, k. Sp. 2880—4200; Max. 3200; 5 Banden. — *Orcin*, k. Sp. 2800—3400; Max. 3000. — *Orcinmonomethyläther* gibt kein Spektrum. — *Orcindimethyläther*, k. Sp. 2780—3700; Max. 2990. — *Eugenol*, k. Sp. 2830—4000; Max. 3150; tiefviolettes Leuchten im sichtbaren Spektrum wie auch *Safrol*, k. Sp. 2930 bis 3950; Max. 3200 u. *Isosafrol*, k. Sp. 3060—4000; Max. 3450. — *Phloroglucin* u. *Pyrogallol* zeigen nur schwachgrünes Leuchten. — *Phloroglucintriäthyläther*, k. Sp. 4010 bis 4800; Max. 4500. — Pyrogalloltrimethyläther ergab kein Spektrum. — *Diphenyläther*, k. Sp. 2750—3550; Max. 2950—3050. — *Benzylmethyläther*, k. Sp. 2706—3241; mehrere ausgedehnte Banden. — *Benzyläthyläther*, k. Sp. 2658—3332; viele, teilweise ausgedehnte Banden. — *α-Naphthol*, k. Sp. 3120—4300; Max. 3450; 4 Banden; sehr starkes, tiefviolettes Leuchten im sichtbaren Spektrum wie auch *β-Naphthol*, k. Sp. 3150—4900; Max. 3450; 3 Banden u. *α-Naphthyläthyläther*, k. Sp. 3060—4250; Max. 3400; 4 Banden u. *β-Naphthyläthyläther*, k. Sp. 3150—4300; Max. 3500; 3 Banden. — *ar. Tetrahydro-α-naphthol*, k. Sp. 3180—3700; Max. 3350, sehr schwaches, grünes Leuchten. Vff. erörtern Regelmäßigkeiten in der Bandengruppierung des Phenols u. *p*-Kresols, behandeln die Tatsache, daß ein *p*-Substituent einen Einfluß auf das Teslalumineszenzspektrum ausübt, der von denen der *o*- u. *m*-Substituenten verschieden ist u. stellen beim Vergleich der Spektren einige Äther mit denen der entsprechenden KW-stoffe (z. B. Benzylmethyläther mit Hydrinden) Parallelismus fest. — In vielen der untersuchten Phenole u. Äther tritt eine Bande bei λ 4315 auf, die vielleicht von der Zers. des Äthers unter Freiwerden der Alkylgruppe u. des Stammphenols herrührt. (Journ. chem. Soc., London 1929. 2401—07. Okt.)

BEHRLE.

Alfred Russell und Alfred Walter Stewart, Teslalumineszenzspektren. VII. Einige aromatische Aldehyde. (VI. vgl. vorst. Ref.) Wie sehr die Teslalumineszenzspektren von der Einführung von Substituenten in den Stammkern abhängen, zeigt die Tatsache, daß von 17 *aromat. Aldehyden*, die einen einzigen Bzl.-Kern im Mol. enthalten, 11 keine Emission zeigten. Kein Teslalumineszenzspektrum gaben 2-Methyl-, 2,4-Dimethylbenzaldehyd, β -Phenylpropionaldehyd, Salicylaldehyd, 3- u. 4-Oxybenzaldehyd, 2,4-Dioxybenzaldehyd, Protocatechualdehyd, 2-Methoxybenzaldehyd, Vanillin, 2-Oxy-5-methylbenzaldehyd, Citronellal, Citral u. β -Naphthaldehyd. — *Benzaldehyd* zeigt 27 Banden, deren Wellenzahlen Regelmäßigkeiten aufweisen, 3-Methylbenzaldehyd 19 Banden, 4-Methylbenzaldehyd 7 Banden, 4-Propylbenzaldehyd 4 Banden u. 3,4-Dimethylbenzaldehyd 3 Banden. — Die Lage der Köpfe von 3 Banden des *Anisaldehyds* konnte infolge der Lichtschwäche nur ungefähr gemessen werden, während *Piperonal* ein schwaches grünlichblaues Leuchten ergab, das auf der photograph. Platte keine Eindrücke hinterließ. — Vff. diskutieren den Einfluß der Alkylgruppen auf die Spektren u. heben die Tatsache hervor, daß bei den gewöhnlichen Spektren eine Zunahme des Mol.-Gew. ohne Änderung des chem. Charakters des Mol. die Tendenz hat, das Spektrum gegen den sichtbaren Teil zu verschieben, während umgekehrt bei den Teslalumineszenzspektren der Austausch eines H-Atoms durch eine CH₃-Gruppe das Spektrum als Ganzes gegen das Ultraviolett verschiebt. — Das Spektrum des Anisaldehyds ähnelt außerordentlich dem des Acetophenons. — Im Laufe der bisherigen Unters. wurden nur 2 Gruppen herausgefunden, die imstande waren, Emissionszentren unter der TESLA-Entladung zu bilden, nämlich der Bzl.-Ring u. das Carbonylradikal. Das

Vork. beider Zentren in derselben Verb. äußert sich in einem vollständigen Verschwinden der normalen Bzl.-Emission u. in der Emission in der normalen Carbonylgruppenregion des Spektrums unter Produktion eines Bandenspektrums an Stelle der bei den aliph. Aldehyden u. Ketonen beobachteten kontinuierlichen Emission. (Journ. chem. Soc., London 1929. 2407—12. Okt. Belfast, Queen's Univ.) BEHRLE.

I. Waller, *Die Streuung kurzwelliger Strahlung durch Atome nach der Diracschen Strahlungstheorie.* (Vgl. C. 1929. II. 527.) Behandlung der Streuung kurzwelliger Strahlung nach den Methoden der DIRACSchen Dispersionstheorie. (Ztschr. Physik 58. 75—94. 14/10. 1929. Upsala.) LESZYNSKI.

E. C. Kemble und E. L. Hill, *Mitteilung über den Ramaneffekt in Gasen.* Diskussion der Versuchsergebnisse von WOOD (C. 1929. II. 695) an HCl, ausgehend von der Dispersionsformel unter Benutzung der Matrixelemente für ein zweiatomiges Mol. im Σ -Zustand. In Übereinstimmung mit der Erfahrung ergibt sich, daß das reine Rotations-Ramanspektrum aus einem doppelten R-Zweig besteht. Das scheinbare Fehlen der Übergänge $\Delta j = +2$ ist wohl auf die geringe Intensität zurückzuführen. (Physical Rev. [2] 33. 1096. Juni. Harvard Univ. Vortrag auf der Tagung der Amer. Physik. Ges. 18.—20. April 1929.) LESZYNSKI.

Gr. Landsberg und K. Wulfsohn, *Molekulare Lichtstreuung in festen Körpern.* III. *Intensität des von kristallinischem Quarz zerstreuten Lichtes.* (II. vgl. C. 1928. I. 10.) Unter der Annahme, daß der von der Temp. unabhängige, bei Zimmertemp. ca. 25% betragende Anteil des an Quarz gestreuten Lichtes auf die Ramanstreuung zurückzuführen ist, u. daher nur 75% als die klassische molekulare Lichtstreuung anzusehen sind, wurde die Intensität des von kristallinem Quarz gestreuten Lichtes mit dem an CO₂ gestreuten verglichen. Die experimentellen Ergebnisse stimmen mit den nach der Formel von EINSTEIN-SMOLUCHOWSKY berechneten nicht, wohl aber mit denen der GANSSchen Theorie überein. Die Berechnung der AVOGADROSchen Zahl ergab den Wert $N = 6,9 \cdot 10^{23}$. (Ztschr. Physik 58. 95—103. 14/10. 1929. Moskau, Univ.) DADIEU.

Masamichi Kimura und Yoichi Uchida, *Die Ramanspektren von Calcit, Aragonit und wäßriger Kaliumcarbonatlösung.* Der Ramaneffekt an kristallisiertem Calcit wurde eingehend studiert u. folgende Beobachtungen gemacht: Die in der Ultrarotabsorption sich nicht äußernde, weil inakt. Schwingung bei $\lambda = 9 \mu$ gibt im Ramanspektrum die intensivste Linie, gleichgültig, ob das erregende Licht parallel oder senkrecht zur opt. Achse einstrahlt. Die der ultraroten Wellenlänge $\lambda = 11,4 \mu$ entsprechende Linie ist bei Erregung parallel zur opt. Achse merklich geschwächt im Vergleich zu der senkrecht zur opt. Achse erregten. Die Frequenzen entsprechend $\lambda = 7 \mu$ u. $\lambda = 14 \mu$ sowie die „äußere“ Schwingung bei $\lambda = 65 \mu$ waren nur schwach vertreten. Die Unters. des Aragonits ergibt die Lage der optisch inakt. Schwingung bei $\lambda = 9,1 \mu$. Ebenso werden die Linien entsprechend $\lambda = 7,5 \mu$ u. $11,5 \mu$ schwach erhalten. Der Ramanbefund zeigt also, daß in Übereinstimmung mit C. SCHÄFER u. SCHUBERT sowie RAWLENS u. RIDEAL (vgl. C. 1927. II. 2040) keine großen Unterschiede zwischen Calcit u. Arragonit auftreten. Schließlich wurde noch eine konz. Lsg. von K₂CO₃ untersucht u. auch in dieser die für den CO₃-Komplex charakterist. inakt. Schwingung mit $\lambda = 9 \mu$ nachgewiesen. (Scient. Papers Inst. physical. chem. Res. 11. 199—204. 26/8. 1929. Tokio.) DADIEU.

Yoshio Fujioka, *Ramaneffekt bei organischen Flüssigkeiten.* In der Einleitung spricht Vf. über die Grundtatsachen des RAMAN-Effekts (C. 1928. I. 3038) u. ihre Deutung. In Teil I werden die Ergebnisse der Messungen an einigen Bzl.-Deriv. mitgeteilt. Vf. benutzt die übliche Apparatur (in einigen Fällen wurde durch eine innerhalb des Aufnahmerohrs liegende wasserdurchflössene Spirale gekühlt). Gemessen wurden a) Bzl., Toluol, Chlorbenzol, Brombenzol u. Phenol; b) Nitrobenzol u. Anisol. Bei a) wurden etwa die schon bekannten Ergebnisse erhalten. b) wurde bisher noch nicht gemessen. Die Frequenzänderungen ($\Delta \nu$) betragen in cm^{-1} : Nitrobenzol 3047, 1586, 1344, 1002, 851; Anisol 3061, 1592, 1239, 1178, 1067 (?), 1032, 1016, 993, 780, 613, 440. — Weiter diskutiert Vf. die Zuordnung der einzelnen RAMAN-Linien zu bestimmten Gruppen des Mol. 1. CH-Gruppe in arom. Verb. Die Linie 3060 ist immer diffus u. besteht vielleicht aus 2 Linien. Als Grundfrequenz sieht Vf. im Gegensatz zur üblichen Anschauung, aber im Einklang mit Ergebnissen der ultraroten Absorption, die Linie 1600 an, die ebenfalls aus 2 Linien besteht, von denen eine sehr schwach ist. — 2. CH₃-Gruppe: 2928. Auffällig ist, daß die Abweichung von diesem Mittelwert bei den einzelnen Verb. bedeutend geringer ist als bei 1. —

3. Die Linie 1000, die üblicherweise der C—C-Bindung zugeteilt wurde, will Vf. anders deuten, da diese Linie bei einigen aliph. Verbb. fehlt. Die Linie besteht bei monosubstituierten Bzl.-Derivv. aus 2 Komponenten (1000 u. 1020) u. ist nahezu von der Natur des Substituenten unabhängig. Daher kann sie nicht der Bindung zwischen Substituenten u. Rest des Mol. zugeschrieben werden. Vf. schlägt vor, sie der Schwingung zwischen 2 Atomgruppen, von denen eine den Substituenten (X) enthält, zuzuteilen. Die Schwingung wäre dann von der direkten Bindung des Substituenten an den Bzl.-Ring unabhängig. Das Auftreten zweier Linien ist aus der doppelten Möglichkeit der Aufteilung verständlich (s. nebenst.).



Bei Bzl. tritt im Einklang mit dieser Ansicht nur eine Linie auf. — 4. Chlor- u. Brombzl. Die RAMAN-Spektren beider Verbb. sind in Wellenlänge u. Aussehen ähnlich. Die einzelnen Linien sollen sich in folgender Weise entsprechen:

C_6H_5Cl	194,4	290 (Dublett)	420,3	612,5	703,3
C_6H_5Br	150	222	250	315,5	670,9

Diese Linien könnten der Bindung zwischen Cl bzw. Br u. dem Bzl.-Ring zugeschrieben werden — RAMAN-Linien von Bzl. u. seinen einfachen Derivv. sind z. T. relativ scharf. Die meisten RAMAN-Linien sind aber mehr oder weniger symm. diffus (vgl. GERLACH, C. 1929. II. 695). Seltener sind unsymm. diffuse Linien (z. B. die CCl_4 -Linie 461). Vf. glaubt aus diesen Tatsachen schließen zu können, daß die meisten RAMAN-Linien ihren Ursprung in der Änderung des Rotationszustandes der Moll. haben.

II. Temp.-Einfluß. Zur Unters. der RAMAN-Spektren bei höherer Temp. verwendet Vf. die gleiche Apparatur wie oben, aber ohne Kühlung. Es können so Temp. bis zu 130° nur infolge der Erwärmung durch die Hg-Lampe erreicht werden. Durch Kühlung mit Eiswasser kann die Temp. der untersuchten Fl. unter 10° gehalten werden. — Am stärksten werden durch die Temp.-Änderung die Dubletts bei 1600 von Bzl. u. Toluol beeinflusst, sie werden bei Temp.-Erhöhung bedeutend diffuser. Bei CCl_4 verwischen die Dubletts 793 u. 756 bei Temp.-Erhöhung. Es kann sich also nicht um BJERRUM-Dubletts handeln, wie zuerst vermutet wurde. Alle diffusen Linien erscheinen bei höherer Temp. verbreitert, nur die scharfen Linien der Bzl.-Derivv. sind unbeeinflusst. Die Diffusheit der Linien führt Vf. daher auf eine fein gequantelte Bewegung des Mol. (Rotation des Mol. oder eines Teils des Mol.) zurück; Temp.-Erhöhung begünstigt diese Bewegung u. daher auch Diffusheit. Erklärung durch DOPPLER-Effekt bereitet Schwierigkeiten (vgl. C. 1929. II. 1775). — Die Spektren u. die Photometerkurven sind in Tafeln wiedergegeben. (Scient. Papers Inst. physical chem. Res. 11. 205—22. 31/8. 1929.)

LORENZ.

Ostap Stasiw, *Messungen des bei der Totalreflexion in das zweite Mittel eindringenden Lichtes*. Zur Messung des Lichtes, das bei Totalreflexion in das 2. Medium eindringt, läßt Vf. Licht an einer Lösung von *Fluorescein* totalreflektieren u. mißt die Intensität des Fluoreszenzlichtes. Unter der Voraussetzung, daß an der Erregung der Fluoreszenz der magnet. Vektor nicht beteiligt ist, ergibt sich Übereinstimmung der Verss. an alkoh. Lsg. mit der MAXWELLSchen Theorie. Bei Benutzung von Lsgg. in Glycerin treten noch nicht völlig geklärte Abweichungen auf. (Ann. Physik [5] 3. 209—28. 8/10. 1929. Gießen, Phys. Inst. d. Univ.)

EISENSCHITZ.

A. K. Bhattacharya und N. R. Dhar, *Chemische Reaktionen unter Einfluß von infraroter Strahlung (7304 Å)*. Im Anschluß an eine frühere Arbeit (C. 1929. II. 388) untersuchten die Vff. die Rk.-Geschwindigkeit von dreißig photochem. Rkk. Die Temp.-Koeffizienten der Lichtrrk. sind immer kleiner als die der Dunkelrrk. Die Quantenausbeute steigt mit steigender Temp., u. sämtliche unter dem Einfluß der Strahlung 7304 Å beschleunigte Rkk. zeigen eine Absorption dieser Wellenlänge. (Journ. Indian chem. Soc. 6. 451—64. 30/6. 1929. Allahabad, Univ., Allahabad Chem. Lab.)

FARKAS.

Rukmini Mohan Purakayastha, *Der Extinktionskoeffizient des Br_3 -Ions und seine Rolle bei photochemischen Reaktionen*. Es wird mittels eines KÖNIG-MARTINSchen Spektrophotometers der Extinktionskoeffizient des Br_3 -Ions in einer Br_2 -KBr-Lsg. bei den Hg-Linien 436, 546 u. 579 $m\mu$ ermittelt. Blaues Licht wird vom Br_3 -Ion etwa doppelt so stark absorbiert, als von Br_2 , dagegen das grüne Licht nur zu $1/8$. Im Gelben absorbiert das Br_3 -Ion nicht merklich. Die Konz. des Br_3 -Ions wird aus dem Gleichgewicht $Br' + Br_2 = Br_3'$ berechnet, dessen Gleichgewichtskonstante nach JAKOWKIN (Ztschr. physikal. Chem. 20 [1896]. 19) 0,065 beträgt. Die Geschwindigkeit

keit der Oxydation der Milchsäure u. Mandelsäure durch Brom, die im Dunkeln monomolekular erfolgt, verläuft im Licht unabhängig von der Br₂-Konz. Die Rk.-Geschwindigkeitskonstante steigt mit dem Verhältnis von freiem Brom zu Br₃'. Nur das vom Br₂ absorbierte Licht ist chem. akt., während die vom Br₃-Ion absorbierte Energie in Wärme umgewandelt wird. (Journ. Indian chem. Soc. 6. 361—73. 30/6. 1929. Dacca, Univ., Chem. Lab.) FARKAS.

Hugh S. Taylor und Douglas G. Hill, *Die Reaktionen von Äthylen, Wasserstoff und den gesättigten Kohlenwasserstoffen unter dem Einfluß von angeregtem Quecksilber*. Die wesentlichen Ergebnisse dieser Unters. sind bereits C. 1929. II. 2006 referiert. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 2922—36. Okt. 1929. Princeton [New Jersey], Univ.) KLEMM.

Linus Pauling, *Photo-Ionisation in Flüssigkeiten und Krystallen und die Abhängigkeit der Lage der Röntgenabsorptionskante von der chemischen Konstitution*. Für den Zustand der Elektronen in kondensierten Systemen ist neuerdings das „mittlere Potential“ als wichtig erkannt worden; es hängt in einfacher Weise mit der diamagnet. Suszeptibilität zusammen. Vf. zeigt durch überschlägige Berechnung, daß die Elektronenaffinität einer Fl. gleich deren „mittlerem Potential“ mal einem Faktor ist, der zwischen 1/2 u. 1 liegt. Faßt man die ultraviolette Absorption wss. Lsgg. der Alkalihalogenide als Photoionisation des Halogenions auf, so kann man aus der Lage der Absorption, der Elektronenaffinität des freien Halogenions u. der Energiedifferenz des unangeregten freien u. hydratisierten Ions die Elektronenaffinität des W. berechnen. Sie ergibt sich für Cl⁻, Br⁻, J⁻ annähernd übereinstimmend; der Quotient aus „mittlerem Potential“ u. Elektronenaffinität beträgt 0,82. Dieselbe Betrachtung auf die langwellige Grenze der Lichtempfindlichkeit von AgCl, AgBr u. AgJ angewendet, ergibt mit einem Faktor 0,8 ein „mittleres Potential“, das mit dem aus der Suszeptibilität berechneten übereinstimmt. Die Röntgenabsorption von Cl in Krystallen von LiCl, NaCl, KCl, RbCl, NH₄Cl, CsCl, CuCl u. AgCl wird mit der Absorption von freiem Cl⁻ verglichen u. in derselben Weise diskutiert wie bei Fll. Die Übereinstimmung mit der Suszeptibilität ist gut. Die Absorption des K ist prakt. in allen Halogeniden gleich. Die Veränderung der Absorption des Halogenions, ist kein Polarisierungseffekt, wie bisher angenommen, sondern ergibt sich aus der quantenmechan. Dispersionsformel als Einfluß der verschiedenen „mittleren Potentiale“. (Physical Rev. [2] 34. 954—63. 15/9. 1929. Univ. of California u. California Inst. of Technology.) EISENSCHITZ.

D. Nasledow und P. Scharawsky, *Ionisation fester Dielektriken durch Röntgenstrahlen. (Untersuchungen an Ceresin.)* Vf. untersuchen die Leitfähigkeit von Ceresin unter dem Einfluß von Röntgenstrahlung. Gemessen werden: Leitfähigkeit ohne Bestrahlung. Leitfähigkeit nach Bestrahlung unter Variation der Zeit, in welcher die Spannung vor Beginn der Bestrahlung angelegt war. Einfluß von period. Unterbrechung der angelegten Spannung u. der Bestrahlung. Abhängigkeit des Ionisationsstromes von der Spannung; hierbei wird zwischen 320 u. 1600 V das OHMSche Gesetz gültig gefunden. Abhängigkeit des Stromes von der Strahlungsintensität; er erweist sich proportional der Wurzel aus der das Ceresin treffenden Strahlung. Eine Deutung der umfangreichen Vers.-Ergebnisse wird nicht gegeben. (Ann. Physik [5] 3. 63—90. 2/10. 1929. Kiew, Röntgenphys. Labor. d. Staatsröntgeninst.) EISENSCHITZ.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

W. A. Waters, *Die Natur des allgemeinen Einflusses der Polarisation in aromatischen Molekülen*. (Vg. C. 1929. II. 415.) Vf. versucht einen Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit arom. Substitutionsvorgänge u. der elektr. Polarisation herzustellen, indem er die Aktivierungsenergie einer arom. Substanz aus der Aktivierungsenergie der unsubstituierten Substanz u. einer dem Dipolmoment des Substituenten proportionalen Energie zusammensetzt. Diese Annahme wird an den Dissoziationskonstanten arom. Säuren geprüft, die in *m*-Stellung durch —NO₂, —Cl, —Br, —CH₃, —COOCH₃, —NH₂, —COOH, —OCOCH₃ u. aromatischer primärer Basen, die in *m*-Stellung durch —NO₂, —Cl, —Br, —COOCH₃, —COOH, —CH₃ substituiert sind. Weiter werden die Gleichgewichtskonstante dem Hydrolyse von *m*-—CH₃, —Cl, —Br, —NO₂, —COOH, —ClC₆H₄ u. *m*-—OCH₃, —CH₃, —Cl, —Br, —NO₂, —COOH, —BrC₆H₄ mit dem Gang der Momente verglichen. Die Vorstellung des Vf. erscheint qualitativ bestätigt. Dagegen ist bei den *p*- u. *o*-substituierten arom. Säuren der Zusammenhang der Dissoziationskonstante mit dem Dipolmoment nicht so einfach. (Philos. Magazine [7] 8. 436—41. Okt. 1929. Durham, Univ.) EISENSCHITZ.

John B. Miles jr., *Dielektrizitätskonstante und elektrisches Moment einiger Alkohole im Dampfzustand.* Vf. mißt nach einer Schwebungsnulldmethode die DE. von dampfförmigem Methyl-, Äthyl-, n-Propyl- u. n-Butylalkohol bei Temp. von 350—500° absol. Die Messung der DD. im erhitzten Kondensator wird mit Verwendung der eisgekühlten Fl. als Manometersubstanz vorgenommen. Die DEBYESche Gleichung für die Temp.-Abhängigkeit ist bei höheren Temp. gut erfüllt u. gestattet die Berechnung des Dipolmomentes. (Physical Rev. [2] 34. 964—71. 15/9. 1929. Wilmington, Del., Experimental Station E. I. DU PONT DE NEMOURS and Co.) EISENSCHITZ.

H. Edler und C. A. Knorr, *Die Ursache der Druckabhängigkeit der Durchschlagsspannung von dielektrischen Flüssigkeiten.* Vf. untersuchen die Durchschlagsspannung von Öl, welches durch mehrstündiges Erhitzen im Vakuum u. Destillieren gereinigt u. entgast worden war. Die Durchschlagsspannung erweist sich dann als druckunabhängig u. liegt bei 60 000 Volt. Nachdem die Probe 24 Stdn. mit Luft in Berührung gestanden war, sank die Durchschlagsspannung im Vakuum auf ca. 42 000 V u. stieg mit wachsendem Druck an; bei Atmosphärendruck erreichte sie ca. 57 000 Volt. Vf. schließen, daß die Druckabhängigkeit der Durchschlagsspannung nur durch die gelösten leichtflüchtigen Bestandteile verursacht wird. (Naturwiss. 17. 894. 15. Nov. 1929. München, Elektrophys. Inst. d. T. H.) EISENSCHITZ.

H. Edler, *Über den elektrischen Durchschlag in dielektrischen Flüssigkeiten und seine Druckabhängigkeit.* Vf. nimmt an, daß der Durchschlag durch einen Verdampfungs- oder Gasentbindungsprozeß eingeleitet wird, der sich an der adsorbierten Gashaut der Elektroden entwickelt. Er berechnet die Druckabhängigkeit der Durchschlagsspannung bei verschiedenem Gasgeh. der dielekt. Fl. in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung. (Naturwiss. 17. 894—95. 15. Nov. 1929. München.) EISENSCHITZ.

Mario A. da Silva, *Experimentelle Untersuchungen über die Elektronenaffinität der Gase.* Mit der Ionisationskammer wird die Sättigung der Ionisationsströme in reinem Ar u. in Luft bestimmt. Als Ionisator werden die α -Strahlen des Po, das sich auf der unteren Platte des Meßkondensators befindet, verwendet. Bei dauernd wirksamer elektr. Feldstärke wird in Ar bei 80 V, in Luft bei 1670 V Sättigung des Ionisationsstromes erreicht. Dieses Ergebnis läßt den Schluß zu, daß in Ar alle negativen Ionen wegen ihrer hohen Beweglichkeit freie Elektronen sind. Durch einen Vergleich der Ionisationskurven, die unter Gleich- u. denen, die unter Wechselspannung (50 Perioden pro sec) erhalten werden, wird vorstehendes Resultat bestätigt. Bei Wechselspannung zwischen 200—1000 V wird ein Ionisationsstrom erhalten, der prakt. konstant ist u. die Hälfte des Sättigungsstromes bei Gleichspannung beträgt. Ar besitzt demnach keine Elektronenaffinität. Anschließend werden Verss. über die Elektronenaffinität von O₂ u. W.-Dampf unternommen, indem diese Gase einzeln dem Ar beigemischt u. die Abweichungen von der Ionisationskurve für Ar bestimmt werden. Es ergibt sich, daß im Falle von O₂ 0,06% O₂ in Ar eine sichtbare Abweichung der Ionisationskurve für reines Ar hervorruft, während im Falle von W.-Dampf der entsprechende Prozentsatz 0,004% beträgt. Demnach ist die Elektronenaffinität des W.-Dampfes wenigstens 10-mal größer als die von O₂. Der Einfluß weiterer Erhöhung des O₂-Geh. in Ar auf die Ionisationskurve für reines Ar wird untersucht. Bei 4% O₂-Geh. lagern sich alle Elektronen den O₂-Molekülen an. Dieses Ergebnis steht in Widerspruch zu den Messungen von FRANCK (C. 1910. I. 1948), der für 1,2% O₂-Geh. nur noch negative Ionen geringer Beweglichkeit findet. Die Verss. des Vfs. zeigen weiter, daß das Verhältnis der freien zu den sich anlagernden Elektronen vom elektr. Feld u. vom Druck abhängt. Die Beweglichkeit der positiven Ionen in Ar mit der Wechselstrommethode wird zu 2,2 cm/sec bei Atmosphärendruck bestimmt (FRANCK: 1,36 cm/sec). Der Einfluß des Alters der positiven Ionen auf die Beweglichkeit wird diskutiert. Außerdem wird die Elektronenaffinität von reinem N₂ u. H₂ untersucht. In beiden Fällen wird eine sehr geringe Elektronenaffinität gefunden, bei H₂ lassen sich positive Ionen mit einer Beweglichkeit von größer als 11 cm/sec nachweisen. Diese Ergebnisse lassen sich nicht mit denen von LOEB (C. 1924. I. 120) in Übereinstimmung bringen, wonach N₂ u. H₂ keine Affinität für die Elektronen besitzen. Die experimentellen Ergebnisse des Vfs. werden den Annahmen von THOMSON (C. 1915. II. 1167) einerseits u. WELLSCH (C. 1916. I. 960) andererseits über den Mechanismus der Bldg. negativer Ionen gegenübergestellt. Nur die Hypothese von THOMSON erlaubt Erklärungen für die experimentellen Befunde. Schließlich wird die Halbwertszeit von Po in Ar aus Messungen des Ionisationsstromes über 8 Monate zu

140,2 Tagen bestimmt. (Ann. Physique [10] 12. 99—168. Sept. 1929. Paris, Inst. du Radium.) G. SCHMIDT.

Robert Schwarz und **Werner Kunzer**, *Über die Wirkung elektrischer Entladungen auf chemische Reaktionen*. Vff. berichten über die Synthese von Sulfurylchlorid aus SO_2 u. Cl_2 unter dem Einfluß der stillen elektr. Entladung ohne Anwendung der üblichen Katalysatoren. In 48 Stdn. konnte in einem Sechsröhren-SIEMENS-Elektroisator 3 g SO_2Cl_2 hergestellt werden, wenn 9 l SO_2 u. 9 l Cl_2 pro Stde. durch den App. strömten; Ausbeute = 1,1%. Analog SO_2Br_2 herzustellen, gelang nicht. Der von K. KELLNER (C. 1902. II. 628) beschriebene Vers., nach dem sich Brom unter der Einw. von Teslaentladungen in eine bei Zimmertemp. feste Modifikation verwandeln soll, wird wiederholt u. als „nicht reproduzierbar“ bezeichnet. Weiter wurde festgestellt, daß Brom unter der Einw. von stiller elektr. Entladung oder von Teslaentladungen weder mit O_2 noch mit N_2 zur Rk. gebracht werden kann. Im elektr. Felde vorbehandeltes Brom verhält sich gegenüber Ag weniger akt. als nicht vorbehandeltes Brom. Ferner wird die Beeinflussung der katalyt. Fähigkeiten von Kontaktplatin durch Beladung mit Gasen, die hochgespannten elektr. Strömen ausgesetzt worden waren, untersucht. Um die Wirksamkeit des verschieden behandelten Platinasbests zu prüfen, wählten Vff. das Schwefelsäure-Kontaktverf. u. die Ammoniakoxydation. O_3 -Behandlung, wie Behandlung des Katalysators mit O_2 oder H_2 im elektr. Felde führt ein starkes Abnehmen der katalyt. Wirksamkeit für beide chem. Prozesse herbei. Eine Vorbehandlung des Kontaktes im Ar-Strom unter Anlegung eines elektr. Feldes bleibt ohne Einfluß. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 183. 376—83. 26/10. 1929. Frankfurt a. M., Anorgan. Abt. des chem. Inst.) DÜSING.

Gustav Barth, *Einfluß der Entgasung der Kathode auf den Kathodenfall*. Vf. untersucht den Kathodenfall in einer Entladungsröhre mit einer Kathode aus gashaltigem u. aus entgastem Metall. Als Kathodenmaterial verwendet er *Cu* u. *Pt*. Die Entladungsröhre ist mit Luft von ca. 1 mm Druck gefüllt. Das Entgasen der Kathode wird durch Erhitzen im Vakuum ausgeführt. Mit der frischen, entgasten oder wieder mit Luft beladenen Kathode werden Strom-Spannungskurven aufgenommen. Der Kathodenfall steigt bei Verminderung des Gasgeh. u. geht bei Neubeladung der Kathode wieder zurück. Der Kathodenfall nicht entgaster Kathoden hat bei *Cu* den Höchstwert 398, bei *Pt* 438 V; diese Spannungen verhalten sich wie die Ablösearbeiten der Elektronen aus den beiden Metallen. (Ann. Physik [5] 3. 253—69. 8/10. 1929. Dresden, Phys. Inst. d. Techn. Hochsch.) EISENSCHITZ.

J. J. Thomson, *Über die Beziehung zwischen Kathodenfall, Querschnitt des Dunkelraumes und Strom bei der Gasentladung*. Unter bestimmten Voraussetzungen wird eine Gleichung abgeleitet, welche die in der Überschrift angegebenen Größen in eine einfache Beziehung setzt. Sie ist mit den bisher vorliegenden Erfahrungen vereinbar. Der aus der Theorie folgende Einfluß eines Magnetfeldes auf den Querschnitt des Dunkelraumes ist gleichfalls in Einklang mit vorhandenen Erfahrungen. Es ergibt sich noch eine Verringerung des Funkenpotentials durch ein Magnetfeld; diese wird experimentell bestätigt. (Philos. Magazine [7] 8. 393—409. Okt. 1929.) EISENSCHITZ.

William V. Houston, *Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit*. (Vgl. C. 1929. II. 264.) Die Tatsache, daß der elektr. Widerstand eines reinen Metalls am absol. Nullpunkt gleich Null ist, während die Wärmebewegung am absol. Nullpunkt nicht verschwindet, kann unter Berücksichtigung der Einschränkung, welche die Elektronenstreuung in der Quantenmechanik auf Grund der Entartung des Elektronengases erfährt, erklärt werden. Werden außerdem noch die Gleichungen von BRILLOUIN (C. 1922. III. 13) für die Wellenstreuung angewandt, so ergibt sich ein Gesetz für die Temp.-Abhängigkeit des elektr. Widerstandes. (Physical Rev. [2] 34. 279—83. 15/7. 1929. California Inst. of Technology.) E. JOSEPHY.

Hans Falkenhagen und **John Warren Williams**, *Die Dispersion der elektrischen Leitfähigkeit bei Lösungen starker Elektrolyte*. Es wird eine Definition des Begriffes Relaxationszeit gegeben u. aus der Existenz dieser endlichen Größe eine Dispersion der Leitfähigkeit gefolgert. Vff. geben eine Darst. der Theorie des Spannungs- u. Dispersionseffektes. Sie verweisen auf die mathemat. Behandlung des Problems von DEBEY u. FALKENHAGEN (C. 1928. I. 2237) u. diskutieren deren Ergebnisse: Die zeitliche Veränderung der Ionenatmosphäre nach plötzlicher Entfernung des „hervorgehobenen Ions“ wird graph. dargestellt. Der Grad der Unsymmetrie in der Verteilung der Ionenatmosphäre bei Bewegung des hervorgehobenen Ions ist von dessen Beschleunigung u. von der Trägheit der Ionenatmosphäre abhängig. Für die Leitfähigkeit



muß also die durch das Mitschleppen der Ionenatmosphäre bedingte Bremswrkg. sowohl bei sehr starken stat., wie bei kurzwelligen Wechselfeldern verschwinden. Als Maß für den Dispersionskoeffizienten wird das Verh. von $\Lambda_{\omega}/\Lambda_0$ in Abhängigkeit von der Wellenlänge dargestellt. Der Einfluß von Konz., Beweglichkeit u. Valenz der Ionen, sowie von Temp. u. DE. des Lösungsm. wird an entsprechenden Diagrammen u. Tabellen gezeigt. Es seien einige Werte für $\Lambda_{\omega}/\Lambda_0$ bei 40 m Wellenlänge wiedergegeben: für γ 0,001-n. KCl: 0,78; 0,001-n. HCl: 0,93; 0,001-n. KCl in Methylalkohol: 0,90; 0,0001-n. LiCl bei 18°: 0,30; 0,0001-n. LiCl bei 100°: 0,55; 0,0001-n. MgSO₄: 0,40; 0,0001-n. LaCl₃: 0,55; 0,0001-n. K₄Fe(CN)₆: 0,67. (Journ. physical Chem. 33. 1121—34. Aug. 1929. Leipzig.) J. LANGE.

K. Bennewitz, C. Wagner und K. Küchler, *Überführungszahlen und Ionenbeweglichkeiten in gemischten Elektrolytlösungen und ihre Deutung im Sinne der Theorie von Debye, Hückel und Onsager*. Für die Abhängigkeit der Beweglichkeit eines Ions von der Konz. sind nach DEBYE, HÜCKEL u. ONSAGER erstens die Ionenkräfte, welche von den Beweglichkeiten der anwesenden Ionen abhängen, u. zweitens die Elektrolytphorese maßgebend, welche wesentlich von Konz. u. Wertigkeit der Ionen abhängt. Für gemischte Elektrolytsgg. sind bzgl. eines in prakt. verschwindender Konz. anwesenden dritten Ions die Ionenkräfte also von den Beweglichkeiten der übrigen Ionen abhängig. Zur Prüfung dieses Zusammenhanges halten Vff. die Konz. des zu untersuchenden Ions relativ niedrig u. variieren den Zusatzelektrolyten hinsichtlich der Beweglichkeit seiner Komponenten. Wegen dieser geringen Konz. des dritten Ions lassen sich die Differentialgleichungen von ONSAGER für binäre Elektrolyten ohne wesentlichen Fehler auf das erste u. zweite Ion anwenden. Für das Potential des dritten Ions setzen Vff. entsprechend den erwähnten Voraussetzungen eine neue Differentialgleichung an u. berechnen daraus die resultierende Feldstärke u. weiterhin die Beweglichkeit des Ions unter den gegebenen Versuchsbedingungen. Die erhaltenen Gleichungen werden diskutiert. Experimentell wird die Beweglichkeit aus Messungen der Überführungszahl nach HITTORF u. aus Leitfähigkeitsmessungen nach der n. Brückenmethode bestimmt. Vff. finden für die untersuchten Ionen K⁺, Ba⁺⁺, H⁺ Änderungen in der Beweglichkeit von durchschnittlich 4—5%, wobei z. B. 0,05-n. KCl + 0,05-n. BaCl₂ mit 0,1-n. KCl oder 0,1-n. BaCl₂-Lsgg. verglichen werden. Die berechneten Effekte stimmen dem Vorzeichen nach mit den gefundenen überein, sind aber durchschnittlich 2—3-mal so groß als diese:

	0,05 n. BaCl ₂ 0,05 n. HCl		0,05 n. KCl 0,05 n. HCl		0,08 n. KCl. 0,02 n. HCl		0,1 n. KCl; lim c _H = 0 extrapol. Wert
	$\Delta l_{Ba^{++}}$	Δl_{H^+}	Δl_{K^+}	Δl_{H^+}	Δl_{H^+}	Δl_{H^+}	Δl_{H^+}
berechnet	+8,5	-39,0	+3,4	-22,3	-22,3		-22,3
gefunden	+2,6	-11,2	+0,9	-10	-12,8		-15

Die Diskrepanz wird dadurch erklärt, daß sowohl die Gesamtkonz. als auch die Konz. des Zusatzelektrolyten aus experimentellen Gründen wesentlich größer gehalten werden mußte, als die Theorie erlaubt. — Es wird gezeigt, daß sich die Leitfähigkeiten von Elektrolytgemischen nur dann größenordnungsmaßig additiv aus denen der Komponenten errechnen lassen, wenn die Beweglichkeiten der einzelnen Ionensorten von gleicher Größenordnung sind. (Physikal. Ztschr. 30. 623—34. 1/10. 1929.) J. LANGE.

Grinnell Jones und Malcolm Dole, *Die Viscosität von wässrigen Lösungen von starken Elektrolyten unter besonderer Bezugnahme auf Bariumchlorid*. (Vgl. auch C. 1929. II. 972.) Es wird zunächst eine Übersicht über die bisherigen Messungen der Viscosität von Salzlsgg. großer Verdünnung gegeben u. über die Vers. theoretet, die Abhängigkeit der Viscosität von der Konz. formelmaßig darzustellen u. bereitet, zu deuten. — Vff. führen selbst Präzisionsmessungen der Viscosität von 0,005—1,0-molalen BaCl₂-Lsgg. bei 25° aus; die Fluidität φ ergibt sich zu $\varphi = 1 - 0,020 13 \sqrt{c} - 0,200 87 c$. — Die soeben benutzte Form der Darst. der Fluidität in Abhängigkeit von der Konz. c lautet in allgemeiner Form $\varphi = 1 + A \sqrt{c} + B c$. Sie ist in Anlehnung an die Theorie von DEBYE u. HÜCKEL unter der Voraussetzung entwickelt, daß die Ionen eine Art Raumgitter in der Lsg. aufrecht erhalten wollen u. so die Bewegung der Lsg. hindern. Es scheint, daß diese Gleichung alle bekannten Präzisionsmessungen, soweit sie überhaupt sich auf große Verdünnungen erstrecken, wiedergibt. — Der Koeffizient A ist dabei — wie es die Ableitung verlangt — für Elektrolytsgg. stets negativ, für Lsgg. von Nicht-

elektrolyten Null. — Der Koeffizient B kann positiv oder negativ sein; meist gilt das letztere, z. B. bei BaCl_2 ; d. h. er verursacht bei allen Konz. eine Abnahme der Fluidität. Gelegentlich kommen jedoch auch positive B -Werte vor. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 2950—64. Okt. 1929. Cambridge [Mass.], Harvard Univ.) KLEMM.

J. J. Mc Henry, *Über die Änderung von Kontaktpotentialen mit der Temperatur.* Vf. untersucht die Kontaktpotentiale von Al , Zn u. Cu in trockener Luft bei Temp. von ca. 16—50°. Ferner werden Verss. ausgeführt, bei denen die Metalle mit fl. Paraffin bedeckt sind. Die Ergebnisse sind in Diagrammen mitgeteilt. (Philos. Magazine [7] 8. 474—91. Okt. 1929. Galway, Univ. College.) EISENSCHITZ.

H. R. L. Streight und E. G. Hallonquist, *Kathodisches Halogen.* Die Elektrolyse von Halogenaminen. Zur Prüfung der Elektronenverteilungstheorie von LEWIS werden Halogenverbb. der Amine u. Halogenimidoverbb. in organ. Lösungsm. elektrolysiert. In den meisten Lösungsm. scheidet sich das Halogen an der Anode ab, nur in Pyridin u. Acetonitril wird Halogen u. U. vollständig an der Kathode abgeschieden; z. B. bei Chlorsuccinimid, Dichlorurethan u. Chlorphthalimid. Den halogenierten Aminen wird Bindungsisomerie zugeschrieben (Elektromerie nach LEWIS), da die Wanderungsrichtung des Halogens vom Lösungsm. abhängig ist. Vf. deuten die Ergebnisse im Sinne der Valenztheorie von LEWIS. (Trans. Amer. electrochem. Soc. 56. 9 Seiten. Sep.) J. LANGE.

Alb. Perrier, *Gemeinschaft des Ursprunges und quantitative Abhängigkeit der Wirkungen des magnetischen Feldes auf Elektrizitäts- und Wärmeströme.* A. Elektrische Wirkungen. B. Calorische Wirkungen. (Helv. phys. Acta 2. 308—13. 314—19. 31/10. 1929. Lausanne.) WRESCHNER.

G. J. Sizoo, *Über die effektive und die reversible Permeabilität.* Ein Wechselfeld, das einem konstanten Magnetfeld überlagert ist, induziert in ferromagnet. Körpern eine Hysteresisschleife, aus deren Maximum u. Minimum sich eine mittlere, die „effektive“ Permeabilität errechnet. Für hinreichend kleines Wechselfeld geht sie in die „reversible“ Permeabilität über, die unabhängig von der Vorgeschichte des Materials nur von der Magnetisierung abhängig zu sein scheint. Dieser Zusammenhang wird durch Verss. an Fe (mit 3%, Si) neu geprüft. Als Resultat wird in Diagrammen die effektive Permeabilität als Funktion der Gleichstromfeldstärke u. als Funktion der Induktion dargestellt. Aus diesem ist ersichtlich, daß, je geringer die Amplitude, um so geringer der Einfluß der Vorgeschichte ist. Eine genauere Diskussion zeigt, daß die volle Unabhängigkeit von der Vorgeschichte nur im Grenzfall verschwindender Amplitude des Magnetisierungsprozesses erreicht wird. (Ann. Physik [5] 3. 270—76. 8/10. 1929. Eindhoven, Naturkundig Labor. der N. V. PHILIPS Gloeilampenfabrik.) EISENSCHITZ.

Karl Reicheneder, *Zur magnetischen Suszeptibilität der Halogenionen.* Vf. mißt die Suszeptibilitäten von HCl , HBr u. HJ in wss. Lsg. mittels der Retorsionsmethode. Der App. wird mit den bekannten Suszeptibilitäten von W . u. Luft geeicht. Unter der Annahme, daß die Suszeptibilität des H^+ -Ions gleich 0 ist, berechnet Vf. die Suszeptibilitäten von Cl^- , Br^- u. J^- -Ion in guter Übereinstimmung mit den von IKENMEYER (vgl. C. 1929. I. 1663) ermittelten Werten. (Ann. Physik [5] 3. 58—62. 2/10. 1929. München, Phys. Inst. d. Techn. Hochsch.) EISENSCHITZ.

Jean Becquerel und W. J. de Haas, *Über das Gesetz der paramagnetischen Magnetisierung eines Krystalls und über das Gesetz der paramagnetischen Rotationsdispersion.* (Journ. Physique Radium [6] 10. 283—93. Aug. 1929. — C. 1929. II. 2758.) LESZYNSKI.

S. S. Bhatnagar, R. N. Mathur und R. N. Kapur, *Der Einfluß eines Magnetfeldes auf einige chemische Reaktionen.* Eine Beeinflussung der Geschwindigkeit chem. Rkk. ist unter Anwendung hinreichend empfindlicher Analysemethoden dann zu erwarten, wenn in einer langsam verlaufenden Rk. Anfangs- u. Endzustand stark verschiedene magnet. Suszeptibilitäten haben. Vf. führen derartige Umsetzungen in Reagensgläsern unter ständiger Temp.-Kontrolle u. vergleichen die Geschwindigkeit der ohne u. mit Einw. eines Magnetfeldes von 1700 Gauß verlaufenden Rk.

Untersucht werden folgende Umsetzungen: 1. Red. von FeCl_3 durch Fe , Al u. Zn in salzsaurer Lsg. — 2. Lsg. von Fe , Al , Zn in verd. HCl . — 3. Oxydation von Oxalsäure durch KMnO_4 . — 4. Red. von Chromsäure durch phosphorige Säure. — 5. Oxydation von KJ durch Chromsäure. — 6. Red. von KMnO_4 durch $\text{CCl}_3\text{C}(\text{OH})_2$. — 7. $3 \text{FeSO}_4 + 5 \text{KJ} + \text{KSO}_3 + 3 \text{aq.} \rightarrow 3 \text{Fe}(\text{OH})_2 + 3 \text{K}_2\text{SO}_4 + 3 \text{S}_2$. — 8. $3 \text{CoSO}_4 + 5 \text{KJ} +$

$KSO_3 + 3 aq. \rightarrow 3 Co(OH)_2 + 3 K_2SO_4 + 3 S_2$. — 9. Oxydation von *HJ* durch H_2O_2 . — 10. Bldg. von *Methylacetat* aus Alkohol u. Säure bei Ggw. von *HCl*.

Die Änderung der molekularen Suszeptibilitäten beträgt bei den homogenen Rkk.: 3. 149,6 \rightarrow 44 624,96. 4. $-47,2 \rightarrow$ 3774,48. 5. $-336,48 \rightarrow$ 3499,7. 6. 329,48 \rightarrow 4658,8. 9. $-111,66 \rightarrow$ $-114,42$. 10. $-65,08 \rightarrow$ $-65,1$. Die Rkk. 3—6 werden durch das Magnetfeld beschleunigt, die Rkk. 7—10 werden durch das Magnetfeld nicht beeinflusst. Rk. 1 mit *Fe* oder *Al* wird durch das Magnetfeld beschleunigt, mit *Zn* verzögert; Rk. 2 mit *Zn* wird beschleunigt, mit *Fe* verzögert, mit *Al* nicht beeinflusst. Vf. erklären die gefundenen Einw. durch höhere Konz. der paramagnet. Stoffe im Bereich größerer Feldstärke. (Philos. Magazine [7] 8. 457—73. Okt. 1929. Lahore, Chem. Lab. Univ. of the Punjab.) EISENSCHITZ.

Ed. Sauvage, *Die Einheit der Wärmemenge*. Eine „thermie“ des französ. Gesetzes entspricht 1000 kcal.₁₅, eine „große Calorie“ 1 kcal.₁₅, eine „kleine Calorie“ 1 cal.₁₅. In der Kälteindustrie rechnet man mit „frigorie“ (-1 kcal.₁₅). 1 cal.₁₅ = 4,18 Joules). (PTR 4,18₂ Joules). Daneben ist in Frankreich REGNAULTS Nullpunktkalorie noch gebräuchlich. (= 1,008 cal.₁₅). Vf. weist auf die Wichtigkeit hin, bei genauen Messungen die Einheiten genau anzugeben (am besten in „millithermie“ oder „microthermie“). (Bull. Soc. Encour. Ind. Nationale 128. 481—82. Juni 1929. Paris.) W. A. ROTH.

G. Bruhat, *Über die Bezeichnungen in der Thermodynamik*. (Vgl. auch C. 1929. II. 2866.) Die klass. Rechenweisen werden durch graph. Darst. vereinfacht; so kommt man ohne partielle Differentialquotienten aus. Polemik gegen CLAUDIUS zugunsten von CARNOT. (Rev. gén. Sciences pures appl. 40. 533—43. 15/10. 1929. Paris, Ecole norm. sup.) W. A. ROTH.

Franz Volmer, *Über den Dampfdruck der Halogenide des Thalliums und Bleis*. Ein mit der zu untersuchenden Substanz gefülltes U-Rohr trägt mittels Schliffs ein mit Ag-Spänen gefülltes Zuleitrohr für N_2 u. ein Ableitrohr. Das Ganze steht in einem elektr. Ofen, das durchströmende Gas (1 l in 45—60 Min.) wird gemessen u. die mitgenommene Substanz im Ableitrohr gewogen. Die mit einem Thermoemlel gemessene Ofentemp. wird sorgfältig konstant gehalten. Als Prüfsubstanz wird $HgBr_2$ benutzt u. gute Übereinstimmung mit früher gemessenen Werten erzielt: $\log p = -4240 \cdot 45/T + 10 \cdot 3979$ (105—187°). $TlCl$ (326—426°, F. ca. 427°), $\log p = -6561 \cdot 16/T + 9,4191$. $TlBr$ (335—474°), $\log p = -6928,5/T + 9,79$ 919. TlJ (Ump. 168°, F. ca. 439°; Meßbereich 339—473°), $\log p = -6731,92/T + 9,45$ 606. $PbCl_2$ (435—592°), $\log p = -8667,75/T + 10,4929$. $PtBr_2$ (411—568°), $\log p = -7441,1/T + 9,43$ 862. PtJ_2 zers. sich; $AgCl$ zeigt bis 600° keinen Dampfdruck, $AgBr$ u. AgJ bis 750° noch nicht. (Physikal. Ztschr. 30. 590—96. 15/9. 1929. Münster i. W., Physik. Inst. Univ.) W. A. Ro.

Kimio Arii, *Der Dampfdruck von Titantrichlorid*. (Vgl. nachst. Ref.) Vf. mißt zwischen 20 u. 135° mit durch zahlreiches Fraktionieren gereinigtem Material unter vollkommenem Luftausschluß. Der Dampfdruck steigt in obigem Intervall von 10,05 bis 740,75 mm. $\log p = 7,64433 - 1947,6/T$ oder besser $\log p = -1764,65/T + 1,75 \log T - 0,000665 \cdot T + 2,90055$. Kp_{760} 135,8—136,0. Mol. Verdampfungswärme 8,96 kcal bei 25°, 8,62 kcal beim Kp_{760} . TROUTONsche Konstante 21,07, die Fl. ist also n. (Bull. Inst. physical chem. Res. [Abstracts], Tokyo 2. 86—87. Sept. 1929. Tokyo, Res. Inst.) W. A. ROTH.

Kimio Arii, *Der Dampfdruck von Thionylchlorid*. (Vgl. vorst. Ref.) Messung zwischen 20° (96,65 mm) u. 75° (746,00 mm). $\log p = 7,60844 - 1648,21/T$ oder $7,5030 - 1818,0/T$. Kp_{760} 75,7. Mol. Verdampfungswärme bei 25° 7,553 kcal, beim Kp_{760} 7,482. TROUTONsche Konstante 21,45; die Fl. ist also n. (Bull. Inst. physical chem. Res. [Abstracts], Tokyo 2. 88. Sept. 1929. Tokyo, Res. Inst.) W. A. R.

Valentin Kirejew, *Über die Methoden zur Bestimmung der Verdampfungswärme von Flüssigkeitsgemischen*. Vf. behandelt binäre Fl.-Gemische, für die die Gasgesetze streng gelten sollen. MASING hatte 1913 gefunden, daß man nach den beiden Berechnungsmethoden (a. Verdampfungswärme *L* der Komponenten u. Mischungswärme *W*; b. Dampfdrucke der Gemische) zu verschiedenen Resultaten kommt. Vf. zeigt, daß man für *Bzl.-Chlf.*- u. *Aceton-Chlf.-Gemische* die Verdampfungswärmen bei 25° genügend genau nach Methode a. berechnen kann. Methode b. ist in bezug auf die Ableitung rechner. unbequemer u. gibt nicht so gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund, doch scheint der Weg an sich gangbar u. mit Methode a. verträglich zu sein. — Die partiellen Verdampfungswärmen können in Grenzfällen von denen der reinen Komponenten recht verschieden sein u. die oft vernachlässigten

Mischungswärmen können $\frac{1}{3}$ der Verdampfungswärmen ausmachen. (Ztschr. Physik 57. 403—10. 7/9. 1929. Moskau, Karpow-Inst.)

W. A. ROTH.
Herbert Pollatschek, *Die Bestimmung der an der Grenze festflüssig während der Krystallisation unterkühlter Schmelzen herrschenden Temperatur*. Thermoel. Messungen an Salol-Schmelzen ergeben, daß im Gegensatz zu der Annahme von TAMMANN die Temp. des F. der Substanz an der Grenze zwischen fester u. fl. Phase beim Auskrystallisieren nicht erreicht wird. Bzgl. der mathemat.-theoret. Grundlagen der Methode u. der Auswertung der Messungsergebnisse muß auf das Original verwiesen werden. Die spezif. Wärme des Salols wurde zu 0,264 cal/g, die Schmelzwärme zu 21,7 cal/g ermittelt. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 142. 289—300. Juli 1929. Berlin-Charlottenburg.)

KRÜGER.

William Edward Garner und Annie M. King, *Schwankungen der Krystallisationswärme normaler einbasischer Fettsäuren*. IV. (III. vgl. C. 1927. II. 1548.) Die Krystallisationswärmen folgender Säuren wurden bestimmt: Margarinsäure = 12,22; Trikosansäure = 17,60; Pentakosansäure = 20,00; Behensäure = 18,75; Lignocerinsäure = 21,10; Cerotinsäure zeigt 52,25 cal./g mol. Q u. Q/T auf n bezogen, geben bis auf die Cerotinsäure, die ein Gemisch mindestens zweier Verbb. ist, lineare Verhältnisse. Für die Erstarrungspunkte der „ungeraden“ Säuren wurde die Gleichung $T_m^0 = (0,9651n - 4,49)/(0,002505n - 0,0071)$ erhalten, die Kurve ähnelt der früher erhaltenen für die geraden Säuren. Unters. der Umlagerung der α - in die β -Form an ungeraden Säuren zeigten, daß oberhalb C_{11} die $\beta \rightarrow \alpha$ -Umwandlung durch Erhöhung der Temp. nicht mehr glatt eintritt. Die Umwandlungswärmen $\alpha \rightarrow \beta$ der Margar.-, Trikosan- u. Pentakosansäuren wurden gemessen. (Journ. chem. Soc., London 1929. 1849—61. Sept. Bristol, Univ.)

TAUBE.

F. Giordani und E. Mattias, *Thermochemische Untersuchungen über höhere Oxide des Nickels*. Frühere Unterss., namentlich die von F. FOERSTER (1907) über die Existenz u. elektr. Wirksamkeit von höheren Ni-Oxyden (NiO_2 ?) im EDISON-Akkumulator werden thermochem. nachgeprüft. Die einschlägige Literatur wird zusammengestellt. Als Bldg.-Wärme von NiO wird 54,49 kcal angenommen; Nachprüfung ist erwünscht, der Wert scheint zu klein zu sein (vgl. C. 1929. II. 2651; ROTH u. D. MÜLLER: 58,9 kcal); THOMSENS Wert für $Ni(OH)_2$ ist ganz unsicher. — Löst man verschiedene hoch oxydierte $Ni(OH)_2$ -Ndd. in der gleichen Säure, so würde eine Gerade auf die Existenz von nur 2 Oxyden hindeuten, Maxima u. Minima auf die Existenz von Zwischenstufen.

Die feuchten, gut analysierten, mit NaOCl-Lsgg. hergestellten Oxydationsprodd. werden in einem groben, elektr. geeichten Calorimeter in $H_2SO_4 \cdot 19H_2O$ gel. Die Apparatur wird durch Lösen von ZnO in HCl $\cdot 20H_2O$ kontrolliert. Vers.-Temp. 26 bis 29°. Aus der Lösungswärme von $Ni(OH)_2$ in HCl bei 26° wird die Wärmetönung: $Ni + \frac{1}{2}O_2 + H_2O = Ni(OH)_2$ zu +62,68 kcal. abgeleitet. Beim Lösen der höher oxydierten Hydroxyde in H_2SO_4 wird zunächst angenommen, daß aller aktiver Sauerstoff $Ni(OH)_4$ bildet. Trägt man das Verhältnis akt. O/Ni = n als Abszisse, die cal. als Ordinate auf, so erhält man eine Zickzacklinie. Das erste (unsichere) Maximum liegt etwa bei $n = 0,225$ (38,18), das erste schärfere Minimum bei $n = 0,368$ (20,90 kcal), für $n = 1$ extrapoliert man 39,74 kcal. Es scheint, daß mindestens zwei Zwischenformen zwischen NiO u. NiO_2 existieren. Indessen ist zu bemerken, daß ein Präparat, das nach der Herst. nicht 8, sondern 140 Stdn. über konz. H_2SO_4 trocknete, ein ganz anderes Resultat gab. Eine wortwörtliche Interpretation der Verss. würde zu den Oxyden Ni_3O_4 ($n = 0,33$) u. Ni_4O_5 ($n = 0,25$) führen.

Setzt man für $Fe + \frac{1}{2}O_2 + H_2O = Fe(OH)_2 + 67,74$ kcal, so erhält man für $Ni_2O_3 + Fe + 3H_2O = 2Ni(OH)_2 + Fe(OH)_2 + 65,25$ kcal u. 1,311 V, für $Ni_3O_4 + Fe + 4H_2O = 3Ni(OH)_2 + Fe(OH)_2 + 63,95$ kcal u. 1,338 V, während man 1,36 V gefunden hat. Das letzte Entladungsstadium mit einem 0,55 V niedrigeren Potential ist zurzeit noch nicht zu erklären. Im ersten Stadium scheint NiO_2 , im zweiten Ni_3O_4 maßgebend zu sein. (Rend. Accad. Scienze fisiche, mat., Napoli. Serie 4a. 35. 172 bis 182. Aug. 1929. Neapel, Lab. di Elettrochim. R. Scuola di Ingegn.) W. A. ROTH.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

H. Bechhold und K. Silbereisen, *Zur Theorie der Emulsionen*. Vff. weisen nach, daß für die Stabilität von Emulsionen der niedrigen Grenzflächenspannung der beiden Phasen gegeneinander fast keine Bedeutung zukommt, u. auch die Viscosität nur eine nebensächliche oder gar keine Rolle spielt. Die Verss. wurden angestellt an folgenden

Fl.-Paaren: Isobutylalkohol/W., Isobutylalkohol/1% lysalbinsaures Na in W., Isobutylalkohol/1% protalbinsaures Na in W., Isobutylalkohol/Glycerin. Entmischungszeit der Emulsionen u. Oberflächenspannung der Fl. gegeneinander wurden bestimmt. Irgendeine Symbiose zwischen Stabilität der Emulsionen u. σ konnte nicht festgestellt werden. (Kolloid-Ztschr. 49. 301—03. Nov. 1929. Frankfurt a. M., Inst. f. Kolloidforschung.)

LINDAU.

Jean Trillat, *Über die Strukturänderungen, die durch Dehnung in kolloiden Filmen erzeugt werden.* Die durch mechan. Wrkgg., z. B. durch Dehnung, verursachten Strukturänderungen kolloider Filme (Nitrocellulose, Acetylcellulose) wurden mit Hilfe von Röntgendiagrammen untersucht. Die ursprünglich amorphe Struktur geht bei zunehmender Dehnung in eine kristalline Struktur über, die der Struktur der gleichen Körper im Kristallzustande entspricht. Es besteht eine große Ähnlichkeit zwischen diesen Erscheinungen u. den Erscheinungen beim gedehnten Kautschuk. Die Strukturänderungen erfolgen durch die allmähliche Orientierung der Moll. in der Richtung der Dehnung, sie erklären auch die mechan. u. Oberflächeneigg. (Färbung) der gehärteten Filme. (Journ. Physique Radium [6] 10. 370—84. Okt. 1929.)

WRESCHNER.

M. Domanitzki, *Über eine Darstellungsmethode von hochdispertem Gold.* Die Methode von VANINO u. HARTL (C. 1906. II. 307) zur Herst. farbiger Goldhydrosole wird modifiziert, indem HAuCl_4 statt mit äther. Ölen mit verschiedenen ungesätt. KW-stoffen reduziert wird. Sehr bewährt hat sich *Amylen*, wie auch Zugabe von Keimfl. nach ZSIGMONDY. (Ukrain. chem. Journ. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal] 4. 1—6. 1929. Kiew, Polytechn. Inst.)

ANDRUSSOW.

S. Liepatow, *Über Synärese.* (Vgl. C. 1929. I. 1548. II. 1631.) Vf. diskutiert die von JACOBY (C. 1929. II. 973) beschriebene Synärese von Benzopurpurin vom Standpunkt seiner Theorie der Synärese. Die Resultate von JACOBY werden auf die vom Vf. benutzten Größen umgerechnet. (Kolloid-Ztschr. 49. 321—22. Nov. 1929. Moskau.)

LINDAU.

V. Kargin, *Über die Elektrolytkoagulation der Kolloide. VII. Koagulationsprozeß der Wolframsäuresole.* (VI. vgl. C. 1929. II. 2025.) Die Koagulation von Wolframsäuresolen mit verschiedenen Elektrolyten wird bestimmt u. gleichzeitig durch Messung der H-Ionenkonz. die Verdrängung der H-Ionen aus den Micelloberflächen durch die Kationen der flockenden Elektrolyte. Alkali- wie Erdalkalikationen zeigen mit steigendem At.-Gew. steigendes Koagulationsvermögen u. steigende H-Ionenverdrängung, die bei den schwereren auch nach der Koagulation noch fortschreitet. Die aufladende Wrkg. der Anionen äußert sich in Erhöhung der Koagulationswerte u. geringerer H-Ionenverdrängung bei Anionen höheren Verb.-Gew. Der antagonist. Effekt von Anionen u. Kationen wird an Beispielen gezeigt. Parallel werden ferner die Leitfähigkeiten gemessen. Elektrolytzusätze erhöhen die Leitfähigkeit anfangs stark durch Verdrängung der beweglichen H-Ionen aus den Micelloberflächen. Verlangsamung oder Aufhören der Verdrängung ändert entsprechend den Verlauf der Leitfähigkeitskurve. Es wird eine Berechnung angegeben, die gestattet, aus den konduktometr. Messungen die H-Ionenverdrängung zu gewinnen. (Kolloid-Ztschr. 49. 281—88. Nov. 1929. Moskau, KARPOW-Inst. f. Chemie.)

LINDAU.

S. Wosnessensky, W. Lasarew und T. Perewersewa, *Über die Desorption der Elektrolyte bei der Koagulation suspendierter Teilchen.* Vff. untersuchen die Änderung der Adsorption von einer Suspension zugefügten Elektrolyten während deren Koagulation. Untersucht wurde eine Kaolinsuspension, die nach mehrfachem Schlämmen nur Teilchen $< 5 \mu$ enthielt. Zu je 10 ccm der Suspension wurden steigende Mengen Elektrolytsg. zugesetzt u. mit dest. W. auf konstantes Endvolumen aufgefüllt. Nach 15 Min. Schütteln u. 1 $\frac{1}{2}$ -std. Stehen wurden 10 ccm vorsichtig entnommen u. darin die Konz. an Elektrolyt durch Messung der Leitfähigkeit bestimmt. Während der Koagulation wird von den koagulierenden Teilchen adsorbierter Elektrolyt an das Dispersionsmittel abgegeben. Vff. bezeichnen den auftretenden Adsorptionsrückgang als Desorption. Ausgesprochen ist die Desorption bei HCl u. CaCl_2 , geringer bei AlCl_3 u. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, weil hierbei durch Hydrolyse entstehendes $\text{Al}(\text{OH})_3$ vom Kaolin adsorbiert wird. Filtrieren der koagulierten Suspension vor der Leitfähigkeitsmessung verringert die Desorption durch Wechselwrkg. zwischen koagulierten Teilchen u. Filteroberfläche. Es wird die bei Abwasseranalysen beobachtete Erhöhung der „Verunreinigung“ bei Koagulation von kolloiden Bestandteilen des Abwassers erklärt. Auch die anomale Erhöhung des Elektrolytgeh. beim Reifeprozess wss. Viscoselsgg. erklären Vff. als einen

Desorptionseffekt. (Kolloid-Ztschr. 49. 296—301. Nov. 1929. Moskau, Sanitärhygien. Inst. N.K.S.)

LINDAU.

R. Fricke, *Einige Gesichtspunkte zu den Wandlungen der Oxydhydrate*. Nach Verss. zusammen mit **F. Engelhard**, **L. Havestadt**, **H. Humme** und **K. Meyring**. (Vgl. C. 1929. I. 1431.) Frisch gefällte Metallhydroxyde gehen allgemein unter W.-Abgabe in Oxydhydrate über, die bei gleicher stöchiometr. Zus. in verschiedenen Modifikationen auftreten. Gealterte Oxydhydrate sind physikal. selten einheitlich, sie zeigen außer verschiedenen Modifikationen gleicher Zus. amorphe Bestandteile, sowie kleinste Krystallite mit erhöhter Löslichkeit. Ein Kriterium für physikal. Inhomogenität ist die Abhängigkeit der Löslichkeit in Basen von der Bodenkörperkonz. Amorphe u. kryptokrystalline Oxydhydrate zeigen immer zunehmende Löslichkeit bei steigender Konz. Oxydhydrat. Verss. dieser Art an verschiedenen $Al(OH)_3$ -Präparaten werden angegeben. Reine, einheitliche krystallisierte Oxydhydrate zeigen ein derartiges Verh. nicht. Amorphe Oxydhydrate zeigen infolge ihrer Alterung noch verwickeltere Verhältnisse. Ihre Basenlöslichkeit nimmt schon bei kurzer Alterung stark ab. Verss. an Zn- u. Ga-Hydroxyd. Es werden ferner Messungen des Wasserdampfdruckes in Abhängigkeit vom W.-Geh. an $Be(OH)_2$ angestellt nach der Methode von **VAN BEMMELN**. Die erhaltene Kurve wird bei Wiederbewässerung nicht reproduziert, sie erscheint jetzt gegen die erste nach Art einer Hysteresiskurve verschoben. Erneute Entwässerung gibt die gleiche Kurve wie Wiederbewässerung, so daß hier offenbar nur Quellung vorliegt. Die erste erhaltene Veränderung ist irreversibel. Verss. bei 55 u. bei 25° ergaben das gleiche Resultat. Gele ausgesprochen amphoterer Oxydhydrate zeigen neben den erwähnten physikal. Inhomogenitäten auch chem. infolge gegenseitiger oder innerer Salzbdg. der Hydroxyde. Vf. gibt eine Zusammenstellung der Unters.-Methoden solcher Systeme. An jungen Aluminiumhydroxyden werden derartige Unterss. mit Hilfe von pH-Messungen, Löslichkeitsbestst. u. röntgenograph. Analyse durchgeführt, die Schlüsse auf Bldg. verschiedener Modifikationen zulassen. Die Alterungsgeschwindigkeit scheint nicht nur vom Alter des Gels abhängig zu sein, sondern es scheint auch Anwesenheit von Alterungskeimen eine erhebliche Rolle zu spielen. (Kolloid-Ztschr. 49. 229—43. Nov. 1929. Münster, Westf., Chem. Inst.) **LIND.**

R. Willheim, *Über eine durch neutrale Salze bewirkte, mit neuerlicher Koagulationsfähigkeit einhergehende Lösung von Eiweißkoagulaten*. Experimentell bearbeitet von **M. Mandula**, **J. Silbermann**, **Gertrude Nettel** und **R. Laub**. (Vgl. C. 1927. I. 1559.) Durch $\frac{1}{2}$ —1 Min. langes Erhitzen dialysierter *Serumalbumin*lsgg. im kochenden W.-Bad gewonnene Koagulate können durch sofortige Behandlung mit entsprechend konz. Lsgg. gewisser Salze in Lsg. gebracht werden. Durch längeres Stehen nimmt die Lösefähigkeit etwas ab. Verschiedene Präparate desselben Eiweißstoffes verhalten sich beträchtlich verschieden, insbesondere scheint der Alterungsgrad der Kolloide eine große Rolle zu spielen. Für Lsgg. von *KNCS* oder *NaCNS* u. *Na-Salicylat* wird die Beziehung zwischen der Eiweißmenge u. der zur Lsg. eines Koagulates bzw. zur Verhinderung der Hitzegerinnung erforderliche Salzmenge untersucht. Die Auflösung der Koagulate erfordert eine gewisse minimale Salzkonz. Wird die erforderliche Menge der Salzlsg. gegen die Eiweißmenge aufgetragen, so entsteht bei *NaCNS* eine Gerade, bei *Salicylat* eine gegen die Abszisse schwach konkave Kurve. Die erforderliche Menge Salzlsg. nimmt mit steigender Salzkonz. ab. Wahrscheinlich geht das Phänomen ist, der Auflösung in 2 Phasen vor sich, 1. Quellung, für die die Salzkonz. maßgebend 2. Lsg. des gequollenen Eiweißes, abhängig von der Fl.-Menge. Die lösende bzw. die Koagulation verhinndernde Wrkg. irgendeiner *CNS'*- oder *Salicylat*konz. wird durch eine ganz bestimmte *NaCl*-Konz. aufgehoben. Noch stärker als *NaCl* wirken Salze mit mehrwertigen Ionen. Die durch eine bestimmte Konz. an *CNS'* oder *Salicylat* auf Koagulate ausgeübte Lösungswrkg. wird bereits durch eine viel geringere *NaCl*-Konz. verhindert, als zur Aufhebung der Koagulationshemmung notwendig ist. Wird einer mit hinreichender *CNS'*- oder *Salicylat*konz. gekochten Eiweißlsg. nach dem Abkühlen eine *NaCl*-Konz. zugesetzt, die die koagulationsverhinndernde Wrkg. dieser Salze aufhebt, so fällt kein Eiweiß aus; beim Kochen Koagulation. Es handelt sich also nicht um eine der Hitzegerinnung entsprechende Änderung der Eiweißstruktur, die nur dank der Wrkg. von *CNS'* oder *Salicylation* nicht in Erscheinung getreten ist. Quellungsverss. an *Gelatine* u. *Fibrin* in 2-n. Lsgg. von Na_2SO_4 , $NaNO_3$, *NaCl*, *NaBr*, *NaJ*, *NaCNS*, *Na-Benzozat* u. *Na-Salicylat* ergeben, daß *Salicylat* am Ende der **HOFMEISTERSCHEN** Reihe, Benzozat zwischen *NaJ* u. *NaCNS* steht. Die Konz. verschiedener Anionen, die die lösende Wrkg. einer bestimmten *CNS'* oder *Salicylat*-

konz. gegenüber Eiweißkoagulaten eben aufhebt, steigt in der Reihenfolge: $\text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{J}^-$; dieselbe Reihe gilt auch für die koagulationsverhütende Wrkg. Vf. schließt, daß die Auflösung von Hitzeoagulaten bzw. die Verhinderung der Eiweißkoagulation durch NaCNS u. Na-Salicylat vornehmlich als Quellungsphänomen, die Hitzeoagulation als eine auf energ. W.-Abgabe beruhende Zustandsänderung anzusehen ist. Hierfür spricht auch, daß konz. LiCl-Lsg. ebenfalls sowohl die Koagulation hemmen, als auch Koagulate verd. Eiweißlsgg. mehr oder weniger deutlich auflösen kann. Die CNS' - oder Salicylat -haltigen Eiweißlsgg. zeigen eine Senkung ihrer Aussalzungsgrenzen durch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, schon in der Kälte, noch deutlicher nach Erhitzen zum Sieden. Bei CNS' -Zusatz in der Kälte kehrt die Fällungsgrenze nach der Dialyse wieder auf den Ausgangswert zurück, bei Erhitzen mit CNS' zum Sieden u. anschließende Dialyse zeigt das wieder koagulierbar gewordene Eiweiß nicht mehr die ursprünglichen hohen, sondern bedeutend niedrigere Fällungsgrenzen. Diese können auf den Wert für Globuline sinken. Das durch CNS' oder Salicylat veränderte Serumalbumin ist auch durch MgSO_4 aussalzbar u. scheidet sich bei der Elektrodialyse ab. Vf. erklärt das Sinken der Aussalzungsgrenzen auf eine durch erhöhte Quellung bedingte Aggregation. Aus Eiweißlsgg., die CNS' oder Salicylation in einer zur Verhinderung der Koagulation ausreichenden Konz. enthalten, fällt Säure das Eiweiß aus. Zusatz von CNS' oder Salicylat in der Kälte bewirkt nur einen geringen Anstieg der Viscosität der Eiweißsalzlg. (bezogen auf die Viscosität der reinen Salzlg.), mit Salzzusatz gekochte Eiweißlsg. zeigen dagegen mit steigendem Salzzusatz zunächst im Gebiete niedriger Konz. eine starke Zunahme der Viscosität, die dann wieder bis auf die Werte der nicht gekochten Eiweißsalzlg. sinkt. Vielleicht hängt der Kurvenverlauf mit Dispersitätsänderungen zusammen. Nach Erhitzen zum Sieden ist der osmot. Druck von Serumalbumin-K CNS' - oder Na-Salicylatlsgg. geringer als vorher. (Kolloid-Ztschr. 48. 217—31. Juli 1929. Wien, Univ.) KRÜGER.

C. G. Lyons und Eric K. Rideal, *Über die Stabilität monomolekularer Filme. I. Die Gleichgewichtsbedingungen.* (Vgl. SCHOFIELD u. RIDEAL, C. 1926. I. 1950.) Die Kraft/Oberflächen-Kurven u. die Gleichgewichts-Ausbreitungsdrucke monomol. Filme von Palmitinsäure wurden in einer Reihe von sauren u. alkal. Lsgg. untersucht. Zur Best. der Kraft/Oberflächen-Kurven diente ein App. nach ADAM u. JESSOP (C. 1926. I. 2548), die Gleichgewichts-Ausbreitungsdrucke wurden nach der von CARY u. RIDEAL (C. 1926. I. 1126) beschriebenen Ringmethode ausgeführt. Die Ausbreitungstendenz wächst mit zunehmendem Säuregeh. der Lsg. Diese Anschauung wird bestätigt durch die latenten Ausbreitungswärmen, die nach der modifizierten CLAYTONSchen Gleichung berechnet wurden: $dF/dT = \lambda/T (A_2 - A_1)$. Hierbei bedeutet λ die latente Ausbreitungswärme, F das Gleichgewicht des Ausbreitungsdruckes, A_2 u. A_1 die mol. Oberflächen im Film u. im Kristall. Die Umwandlung kondensierter Filme in ausgebreitete durch Änderung der H-Ionenkonz. konnte nur bei Pentadecylsäure erreicht werden. (Proceed. Roy. Soc., London Serie A. 124. 322—33. 4/6. 1929. Cambridge, Labor. f. physikal. Chemie.) WRESCHNER.

C. G. Lyons und Eric K. Rideal, *Über die Stabilität monomolekularer Filme. II. Der Mechanismus der Filmausbreitung.* (I. vgl. vorst. Ref.) Betrachtungen über die Umwandlung eines festen kondensierten Filmes durch die Stadien des fl.-kondensierten u. fl.-ausgebreiteten zum dampfförmigen Zustand. (Proceed. Roy. Soc., London Serie A. 124. 333—43. 4/6. 1929. Cambridge, Labor. f. physikal. Chemie.) WRESCHNER.

C. G. Lyons und Eric K. Rideal, *Über die Stabilität monomolekularer Filme. III. Auflösung in alkalischen Lösungen.* (II. vgl. vorst. Ref.) Es wurde die Auflösungsgeschwindigkeit monomol. Filme von Palmitinsäure auf alkal. Lsgg. verursacht. In einem ausgedehnten Alkalitätsbereich war nur eine Filmart stabil; Vff. vermuten, daß diese neue Form aus einem bimol. Blättchen besteht, ähnlich dem elementaren Blättchen in einer Seifenblase. Auf schwachen alkal. Lsgg. ist die untere Schicht des bimol. Films weniger dicht gepackt als die obere Schicht, die D. der Packung nimmt mit wachsendem Alkaligeh. zu. Der Auflösungsprozeß eines monomol. Films beginnt durch Kernbdg., die durch Adsorption von Seifenmoll. unterhalb der Oberfläche verursacht wird. Wenn ursprünglich keine Seife in der Lsg. vorhanden ist, hat der Auflösungsprozeß autokatalyt. Charakter; mit zunehmenden Seifenmengen in der Lsg. verliert der Prozeß seinen autokatalyt. Charakter, u. die Auflösungsgeschwindigkeit wird schließlich proportional der noch vorhandenen Oberfläche des monomol. Films. (Proceed. Roy. Soc., London Serie A. 124. 344—55. 4/6. 1929. Cambridge, Labor. f. physikal. Chemie.) WRESCHNER.

G. W. Scott Blair, *Über die Geschwindigkeitsfunktion der Viskosität disperser Systeme.* (Vgl. OSTWALD, C. 1929. I. 2288.) Es wird ein Übersetzungsfehler in der vorigen Veröffentlichung des Vf. (C. 1929. I. 2026) richtiggestellt. (Kolloid-Ztschr. 48. 283. Juli 1929. Harpenden, England, Rothamsted. Vers.-Station.) WRESCH.

N. Sata, *Über die Beziehung zwischen Adsorption und Löslichkeit.* Vf. versucht, an verschiedenen Systemen die Gültigkeit der LUNDELIUSSCHEN Formel:

$$K = \alpha_1 \cdot L_1^{1/n} = \alpha_2 L_2^{1/n} = \dots$$

(α u. $1/n$ sind die Konstanten der Adsorptionsisotherme, L die Löslichkeit des Adsorptivs in den verschiedenen Lösungsm.) zu prüfen. Es wird die Adsorption verschiedener Stoffe an Kohle aus wss. Lsg. bestimmt. Gültigkeit der LUNDELIUSSCHEN Beziehung war nur bei den isomeren Oxycenzoesäuren, sowie Chinon u. Hydrochinon, endlich auch bei Chinon in 1-mol. NaNO₃- u. NaCl-Lsg. festzustellen. Messungen der Adsorption von Pikrinsäure an Kohle aus verschiedenen Lösungsm. ergab die Gültigkeit der Formel nur bei n. Fl. (Bzl., Toluol, Äthylbzl., CHCl₃). Aus W.-A.-Gemischen wird Pikrinsäure um so stärker adsorbiert, je geringer seine Löslichkeit. Es besteht hier ein deutlicher Zusammenhang zwischen Adsorption u. Löslichkeit, obgleich die strenge Beziehung von LUNDELIUS nicht gilt. (Kolloid-Ztschr. 49. 275—80. Nov. 1929. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. physikal. Chem. u. Elektrochem.) LINDAU.

A. Rabinerson, *Adsorption und Lösungsvolum.* Angeregt durch die Betrachtungen von Wo. OSTWALD über die sog. „Adsorptionsanomalien“ (vgl. C. 1928. I. 661) beschäftigt sich Vf. mit der Abhängigkeit der Adsorption vom Lösungsvol.; er untersucht die x, v -Funktion (x adsorbierte Menge) bei konstanter Ausgangsmenge des zu adsorbierenden Stoffes (a) sowie bei konstanter Adsorbensmenge (m). Die Vers. wurden an Bernsteinsäure u. Essigsäure ausgeführt, zum Vergleich wurde auch HCl herangezogen. Als Adsorbens diente Birkenkohle. Bei konstant gehaltenem a u. m nimmt x bei v -Vergrößerung ab. Graph. wird die x, v -Funktion durch eine zur v -Achse konvexe, herabfallende Kurve dargestellt. Im Gebiet von nicht allzu hohen Konz. gilt die Gleichung: $x = k \cdot v^{-1/n}$, wobei k u. $1/n$ Konstanten sind. Dieser Gleichung mag nur rein empir. Bedeutung zugeschrieben werden. Der Exponent $1/n$ ist mit dem Exponenten der allgemeinen Adsorptionsgleichung nicht ident. Es konnte gezeigt werden, daß die x, m -Kurven stärker als die x, a -Kurven ansteigen. Es kann behauptet werden, daß im Gebiet von sehr kleinen v -Werten bzw. von allzu hohen Konz., wo sowohl die x, a - wie auch die x, m -Kurven ihr Vorzeichen ändern, auch die x, v -Kurve die Vorzeichenänderung erkennen lassen muß. Die allgemeine Form der x, v -Kurve muß also durch einen linken ansteigenden u. einen rechten herabfallenden Ast dargestellt werden. (Kolloid-Ztschr. 48. 231—37. Juli 1929. Leningrad, Univ.) WRESCHNER.

E. Moles und M. Crespi, *Die Adsorption von Gasen an Glaswänden.* VI. Luft und Kohlenoxyd. (V. vgl. C. 1929. I. 2516.) Unter Verwendung der für CO₂ benutzten App. wird die Adsorption von trockener CO₂-freier Luft u. reinem CO (aus Ameisensäure u. H₃PO₄) an Glas untersucht. Die Adsorption pro qcm bei 20° beträgt (zwischen $p = 760 - 190$ mm Hg) für Luft $A_e = 0,94 \cdot 10^{-5} p^{0,5}$ g, für CO $A_e = 1,03 \cdot 10^{-5} p^{0,5}$ g. Daraus berechnet sich die an einem 1-l-Ballon unter Normalbedingungen adsorbierte Gasmenge zu 0,000 012 g für Luft, 0,000 014 g für CO. Es werden die Quotienten der Adsorption von Luft, N₂, CO u. CO₂ diskutiert. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 27. 529—34. Juli-Aug. 1929. Madrid, Lab. Invest. Fis.) R. K. MÜLLER.

P. P. Kosakewitsch und N. A. Ismailow, *Aktivierung von Kohle mittels Wasserdampf.* Vf. aktivierten reine Zuckerkohle mit W.-Dampf u. konnten dabei eigenartige Wrkgg. der Aktivierungsbedingungen auf die Aktivität der Kohle feststellen. Bei 700° bzw. 800° steigt die Aktivität ununterbrochen mit der Dauer des Aktivierens, wobei das Ansteigen der Aktivität der Zeit ungefähr proportional ist. Bei 800° verläuft der Prozeß schneller als bei 700°, u. die Kohle erreicht eine hohe Aktivität. Vermindert man die Geschwindigkeit des Dampfstroms, so sinkt die Aktivität. Bei 850° tritt eine krasse Änderung ein, die Aktivierungskurve erreicht ein Maximum. Bei vollem Dampfstrom erreicht die Kohle ihre maximale Aktivität schon nach 15 Min., längere Aktivierung vermindert die Aktivität. Verminderung der Dampfgeschwindigkeit verschiebt das Maximum (Zeitdauer 1 Stde. anstatt 15 Min.) u. vermindert die maximale erreichbare Aktivität. Bei 900° verläuft die Erscheinung ebenso, nur liegt das Maximum so nahe an der Ordinatenachse, daß es sich kaum genau ermitteln läßt. Jede Temp. über 800° hat also ihr Optimum der Aktivierungsdauer. Die mit W.-Dampf aktivierte Kohle ist chem. neutral, sie besitzt kein spezif. Adsorptionsvermögen für

bas. oder saure Stoffe. — Vff. untersuchten auch den Einfluß der einzelnen Aschenbestandteile auf das Adsorptionsvermögen, indem sie ihrer Kohle vor dem Aktivieren verschiedene Stoffe beimengten, die den Aschenbestandteilen natürlicher Kohlensorten entsprechen (Fe_2O_3 , CaO , Al_2O_3), es wurden dabei die Folgerungen von RUFF (vgl. RUFF, RIMROTT u. ZEUMER, C. 1926. I. 1127) bestätigt, daß die „normalen“ Aschenbestandteile fast gar keinen Einfluß auf die Aktivität der Kohle haben. (Kolloid-Ztschr. 48. 241—48. Juli 1929. Charkow, Inst. f. Volkswirtschaft.) WRESCHNER.

B. Anorganische Chemie.

Ralph E. Winger und Don M. Yost, *Die Wertigkeit von Schwefel in Dithionaten*. Nach LINDE, STELLING u. a. ist die Verschiebung der Absorptionskante eines Elements in erster Linie von der Wertigkeit bestimmt, erst in zweiter vom Gittertypus usw. Nun finden Vff. für die Absorptionskante des S im $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6$ 4992,8 Å, gegenüber 4987,9 für S_{VI} u. 4999,0 für S_{IV} (nach LINDE). Sie schließen daher, daß im $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6$ bei d e c S-Atome 5-wertig sind. — Für die Vermessung der genauen Kantenverschiebung wird für den Fall, daß die Kanten nicht genügend scharf sind, ein neues Verf. gegeben. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 15. 462—64. Juni 1929. California Inst. of Techn.) KLEMM.

E. C. Gilbert, *Studien an Hydrazin: Löslichkeitsbeziehungen von Hydrazinpikrat, und das Gleichgewicht $\text{N}_2\text{H}_5^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{N}_2\text{H}_4$* . (Vgl. C. 1929. II. 2762.) Die bisherigen Best. der Dissoziationskonstante von $\text{N}_2\text{H}_5^+ \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}^+$ liegen zwischen 2,3—5·10⁻⁹ (BREDIG, Ztschr. physikal. Chem. 13 [1891]. 308) u. 5,9—7,1·10⁻⁹ (HUGHES, C. 1928. II. 328). Vf. versucht, durch Best. der Gleichgewichtskonstanten der Rk. $\text{N}_2\text{H}_5^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_4 + \text{NH}_4^+$ zu einem neuen Wert zu kommen. Zu diesem Zwecke wurde die Löslichkeit von *Hydrazinpikrat*, das sich als hinreichend schwer löslich erwies, bei Ggw. von 0,1 Mol. NH_4Cl u. wechselnden NH_3 -Mengen bestimmt. Kennt man die Gesamtkonz. an $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{N}_2\text{H}_5^+$ sowie aus dem Löslichkeitsprod. von Ammoniumpikrat die Konz. an N_2H_5^+ , so läßt sich die Konstante berechnen. — Bei den Löslichkeiten ergaben sich Besonderheiten. Zwar schließen sich in NH_4Cl -Lsgg. von wechselnden Konz. die erhaltenen Werte gemäß $\log(S/S_0) = 0,5 \sqrt{\mu} - 0,25 \mu$ dem theoret. Grenzwert $\log(S/S_0) = 0,5 \sqrt{\mu}$ gut an (μ = Ionenstärke), aber sobald man die Pikrationenkonz. durch Zugabe von NH_4 -Pikrat vermehrte, stieg auch der Wert des Löslichkeitsprod. sehr stark. Gleiches zeigte sich für Tripropylamin-, Dinitrotetraminkobaltipikrat; auch bei Flavotetrarhodanodiamminchromat zeigte sich ein ähnlicher Effekt, da auch hier das Pikrat svl. ist. Die Löslichkeit von AgBrO_3 wurde dagegen von der Ggw. von Pikrat nicht beeinflusst. — Berücksichtigt man diesen spezif. Einfluß des Pikrations, so läßt sich die Gleichgewichtskonstante der genannten Rk. berechnen. Sie zeigt einen leichten Gang mit der Konz. u. führt zu Werten für die Konstante der Dissoziation von N_2H_5^+ von 5,3—6,5·10⁻⁹. Dieses entspricht einer Dissoziationskonstante von Hydrazin als Base von 1,4—17,7·10⁻⁶ in Lsgg. einer Ionenstärke von 0,07—0,125. (Journ. physical Chem. 33. 1235—46. 1929. Kopenhagen, Polytechn. Inst.) KLEMM.

John Albert Newton Friend, *Die Hydrate von Lithiumsulfat und ihre Löslichkeit in Wasser zwischen -16° und +103°*. Die Literaturwerte für die Löslichkeit von Li_2SO_4 stimmen untereinander sehr schlecht überein; Vf. bestimmt sie daher — zum Teil gemeinsam mit Eric G. K. Pritchett — neu. Zur Best. wurden die bei den verschiedenen Temp. erhaltenen gesätt. Lsgg. eingedampft u. wasserfreies Li_2SO_4 ausgewogen (bei 140° getrocknet u. sehr kurze Zeit auf Rotglut erhitzt). Die Löslichkeit S fällt mit der Temp., zwischen -6,5 u. +65° gemäß der Gleichung: $S = 26,52 - 0,0335 t$. Oberhalb 60° fällt die Löslichkeit etwas langsamer mit der Temp. Bei Temp. tiefer als -8° zeigt die Löslichkeit ein geringes Anwachsen über die Werte der Gleichung; Vf. hält es für möglich, daß sich der Bodenkörper ändert. Vers., den Bodenkörper bei Temp. tiefer als -8° zu analysieren, führten zwar nicht zu sicheren Ergebnissen, die Existenz von $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist aber wahrscheinlich. — Schließlich folgen noch einige Angaben über den W.-Geh. bei verschiedenen Vers.-Bedingungen. Bei 100° verliert das Monohydrat das W . zu mindestens teilweise. In feuchter Atmosphäre wird etwas W . über die Zus. $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ aufgenommen; Entwässerung im Exsiccator führt genau zum Monohydrat. (Journ. chem. Soc., London 1929. 2330—33. Okt. Birmingham, Central Techn. College.) KLEMM.

P. Laschtschenko und A. Morosowa, Über Löslichkeit und Umwandlungsenergie verschiedener Formen von Calciumsulfat. Es wurde bei $25^{\circ} \pm 0,01^{\circ}$ die Löslichkeit von Gips im dest. CO_2 -freien W. bestimmt: 2,209 g in 1 l W.; spezif. Leitfähigkeit der gesätt. Lsg. 0,00218. Die Leitfähigkeit der gesätt. Lsg. von mineral. Anhydrid steigt infolge der Hydratation mit der Zeit: K am Anfang = 7,9, nach 90 Min. 10,6, nach 15 Stdn. 13,5, nach 163 Stdn. $22,9 \cdot 10^{-4}$. Die Löslichkeit vom Halhydrat $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (vgl. JOLIBOIS u. CHASSEVENT, C. 1924. II. 605) u. die Änderung der Leitfähigkeit seiner gesätt. Lsg. wurde studiert; das leichte Auftreten von Übersättigungen wird durch die intermediäre Bldg. von Bihydrat (β -Gips) erklärt. Ferner wurde (bei 25°) die Leitfähigkeit der Lsgg. von bei verschiedenen Temp. (110 — 1100°) gebranntem Gips gemessen (vgl. LASCHTSCHENKO u. KOMPANSKI, C. 1928. II. 1704); der scharf ausgeprägte Punkt bei 350 — 400° in der zeitlichen Leitfähigkeitsänderung kann als Indicator für das Auftreten von „totgebranntem“ Gips dienen. — Durch thermodynam. Berechnungen wurden die Umwandlungswärmen Gips \rightarrow Halhydrat \rightarrow l. Anhydrid zu 569 u. 71 cal (nach VANT-HOFF 565 u. 65 cal) u. der Polymerisationsgrad des unl. Anhydrids zu 3,93 ermittelt. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 61. 961—76. 1929. Don, Polytechn. Inst., Phys.-chem. Lab.) ANDRUSSOW.

Joseph Kenneth Marsh, Die Reihenfolge bei der Fraktionierung von Bromaten von seltenen Erden, und eine Suche nach Illinium. Die Reihenfolge, die bei der Fraktionierung der Bromate erhalten wird, ist nicht ganz sicher; nach Verss. des Vf. ist sie Sm u. Eu, Gd, Nd, Tb, Pr, Dy, Ho, Yt. — Da die Joachimstaler Pechblende verhältnismäßig reich an Eu, sowie an Sm u. Pr ist, prüfte Vf., ob sich nicht auch Il in größeren Mengen darin vorfände. Fraktionierung von 300 g, zum Teil als Bromat, zum Teil als Bi-Mg-Nitrat, führte nicht zu einem erkennbaren Anzeichen der Anwesenheit von Il. (Journ. chem. Soc., London 1929. 2387—89. Okt. Belfast, Queens Univ.) KLEMM.

N. Parravano und G. Malquori, Über das bei der thermischen Zersetzung der Hydrate von Eisennitrat und -chlorid entstehende Oxyd. (Vgl. C. 1928. II. 529.) Vff. untersuchen die aus $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ u. aus $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ durch therm. Zers. gewonnenen Oxyde. Die Erhitzungskurve (300 — 1000°) zeigt keinen therm. Effekt, die Röntgenspektren sind bei beiden gleich, die D. im ersten Falle 4,82, im zweiten 4,89, $a_0 = 5,06 \text{ \AA}$, $c_0/a_0 = 2,72$. Die Oxyde erleiden bei längerem Erhitzen auf hohe Temp. schon von etwa 700° an eine starke Zusammenlagerung: die D. des bei 300° aus dem Nitrat gewonnenen Oxyds beträgt nach je 40-std. Erhitzen auf 500° 2,3, 700° 2,4, 800° 3,35, 900° 3,50, 1000° 3,85, 1050° 4,35. Diese zunehmende Kompaktheit führen Vff. auf das Wachsen der Kristallindividuen, nicht auf deren Annäherung zurück. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 27. 454—59. Juli-Aug. 1929. Rom, Univ., Chem. Inst.) R. K. MÜ.

J. Noddack und W. Noddack, Die Herstellung von einem Gramm Rhenium. (Vgl. C. 1929. I. 2030; II. 1515.) Vff. gelang es, in Fe-Ni-Erzen u. im Molybdänglanz Re nachzuweisen. Alle 40 bisher untersuchten Proben von Molybdänglanz erwiesen sich als rheniumhaltig; eine Auswahl zeigt die Tabelle:

Vorkommen	Re-Gehalt	Vorkommen	Re-Gehalt
Lier, Norwegen	$2,0 \cdot 10^{-6}$	Knaben, Norwegen	$1,4 \cdot 10^{-6}$
Drammen, „	$7,5 \cdot 10^{-6}$	Japan	$9,8 \cdot 10^{-6}$
Bandakslı, „	$1,2 \cdot 10^{-6}$	Colorado	$1,8 \cdot 10^{-6}$
Moss, „	$0,6 \cdot 10^{-6}$	New South Wales	$2,5 \cdot 10^{-6}$

Die Prüfung der Proben auf ihren Re-Geh. erfolgte zunächst durch Aufnahme des Funken- oder Bogenspektrums (Empfindlichkeit: 10^{-7}), dann nach Anreicherung durch Aufnahme des Röntgenspektrogramms. Aus der Intensität der Linien $\text{Re } L\alpha_1$, α_2 u. β , wurde der Re-Geh. des Ausgangsmaterials berechnet. Für die Herst. von 1,042 g Re wurden ca. 660 kg Molybdänglanz aus Norwegen mit einem Re-Geh. von 2 bis $4 \cdot 10^{-6}$ benutzt. Es folgt eine Beschreibung verschiedener Trennungsmethoden des Re vom Mo: 1. Ausäthern des Molybdänrhodanids: Wird eine salzsaure, rheniumhaltige Mo-Lsg. mit einer Menge l. Rhodanids versetzt, die nicht genügt, um alles Mo in gelb bis rot gefärbtes Mo-Rhodanid umzusetzen, so geht beim Ausschütteln mit Ä. fast nur das Mo in den Ä., während das Re mit dem Rest des Mo in der wss. Lsg. bleibt. 2. Fällung des Mo als $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: Re wird in salpetersaurer Lsg. durch Zugabe von NH_4NO_3 u. Na_2HPO_4 zum Unterschied vom Mo nicht gefällt. Allerdings geht ein kleiner Teil des Re unauflöslich mit in den Mo-Nd., der aber durch Auflösen des Nd. in NH_3 u. Wiederausfällen mit verd. HNO_3 aus diesem entfernt werden kann. Die Methode gestattet Re anzureichern, selbst wenn im Ausgangsmaterial das Konz.-Verhältnis Re: Mo =

1:10⁸ ist. 3. Trennung durch Sublimation der Oxyde: Da Re_2O_5 unter 150° u. Re_2O_3 bei etwa 350° sublimiert, während MoO_3 erst über 500° stark verdampft, so läßt sich die Sublimation mit gutem Erfolg anwenden; allerdings muß das Mo mindestens 10% Re enthalten, da geringere Mengen von MoO_3 zurückgehalten werden. 4. Fällung des Re als Sulfid in ammoniakal. Lsg.: Aus einer ammoniakal. rheniumhaltigen Mo-Lsg. scheidet sich nach dem Versetzen mit Ammoniumpolysulfidlg. nach längerem Stehen schwarzes ReS_2 ab. Die Fällung ist nicht vollständig, weil wahrscheinlich ein Teil des ReS_2 kolloidal gel. bleibt. 5. Trennung durch Xanthogensäure: Dient nur zum Nachweis von kleinen Mo-Mengen im Re durch die intensive, mit Chlf. ausschüttelbare Violett-färbung, die Molybdate in saurer Lsg. mit Xanthogenat geben. Saure Lsgg. von Perrhenaten geben diese Rk. nicht. 6. Fällung des Mo als BaMoO_4 : Trotz der Löslichkeit aller Perrhenate in W. war es unmöglich, das Mo durch Fällung als BaMoO_4 vom Re zu trennen, da das Re bei großem Mo-Überschuß sowohl in schwach saurer, wie neutraler u. alkal. Lsg. quantitativ u. unauuschubar in das BaMoO_4 geht. 7. Behandlung von rheniumhaltigen Mo-Lsgg. mit festem MoS_3 führt nicht zum Ziel. 8. Fraktionierte Krystallisation von Molybdaten: Fünffache fraktionierte Krystallisation von Na-, K- u. NH_4 -Molybdat in alkal. bzw. ammoniakal. Lsg. u. in neutraler Lsg. zeigten nur im Falle des K-Molybdats in neutraler Lsg. eine Anreicherung des Re in der schwerstl. Fraktion. 9. Fraktionierung der Oxyde MoO_3 u. Re_2O_5 in saurer Lsg.: Diese Methode beruht auf der bedeutend größeren Löslichkeit des Re_2O_5 gegenüber dem MoO_3 . Durch Aufschließen von Molybdänglanz mit konz. HNO_3 , Abfiltrieren der Lsg. von dem MoO_3 u. Einengen der rheniumhaltigen Lsg. mit gelegentlichem Abfiltrieren des nachträglich ausgeschiedenen MoO_3 gelangt man am einfachsten zur Anreicherung des Re.

Zur Darst. der 1,042 g Re wurde im wesentlichen mehrmals Methode 2 benutzt u. nach Anreicherung des Re bis auf 1,9% wiederholt Methode 3 angewandt. Etwa 77% des im Ausgangsmaterial enthaltenen Re wurde so gewonnen. Durch Unters. des Funken- u. Röntgenspektrums u. durch chem. Prüfung des Re wurde festgestellt, daß sich in dem Endprod. keine Verunreinigung in einer größeren Konz. als $2 \cdot 10^{-4}$ befand; wahrscheinlich ist die Summe der Verunreinigungen nicht größer als 10^{-4} . (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 183. 353—75. 26/10. 1929. Berlin.) DÜSING.

E. Moles und A. Pérez Vitoria, Über das System PbO_2 - Pb_3O_4 - PbO . Die Zers. von sehr reinem PbO_2 beginnt bei Abwesenheit von Feuchtigkeit u. CO_2 zunächst schwach bei 280° (Bldg. von Pb_2O_3 oder fester Lsg. ?), die eigentliche Zers. unter Bldg. von Pb_3O_4 findet bei 366,5° (korr.) statt. Pb_3O_4 ist unter 150 mm O_2 -Druck stabil bis 500°. Quantitative Verss. zeigen, daß die vollständige Zers. nach $3 \text{PbO}_2 = \text{Pb}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$ im Vakuum oder in trockener CO_2 -freier Luft bei 400° vollständig ist, Gleichgewichtsdruck 160—170 mm O_2 . Zwischen 450 u. 500° findet im Vakuum vollständige Umwandlung nach $\text{Pb}_3\text{O}_4 = 3 \text{PbO} + \text{O}$ statt, Gleichgewichtsdruck bei 450° 15 mm O_2 , das Gleichgewicht ließ sich quantitativ umkehren. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 27. 520—28. Juli-Aug. 1929. Madrid, Lab. de Invest. Fis.) R. K. MÜLLER.

V. Caglioti und L. Malossi, Die Doppelsulfate des Wismut mit Alkalimetallen. II. Doppelsulfate von Wismut und Ammonium. (I. vgl. CAGLIOTI u. STOLFI, C. 1927. II. 2539.) In Fortsetzung der früheren Verss. wurde das System $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bei 25° untersucht. Es wurde das Doppelsulfat $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ erhalten. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 10. 97—100. Juli. 1929. Neapel, Univ.) WRESCHNER.

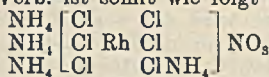
William Pugh, Germanium. IV. Die Löslichkeit von Germaniumdioxid in Säuren und Alkalien. (III. vgl. C. 1927. I. 874.) Die Löslichkeit von GeO_2 in W. (S_w) u. in HCl , H_2SO_4 u. NaOH (S) wird bei 25° bestimmt. $S_w = 0,447 \text{ g}/100 \text{ g W.}$ In HCl steigender Konz. nimmt S zunächst ab, erreicht bei 5,3-n. HCl ein Minimum u. wächst dann rasch. In H_2SO_4 -Lsgg. bis zu 16-n. fällt S kontinuierlich mit der Konz., in 95%ig. H_2SO_4 geringfügige Zunahme von S auf ca. $\frac{1}{3} S_w$. Ge-Sulfat scheint nicht existenzfähig zu sein, wenigstens in stark W.-haltigen Lsgg. In NaOH -Lsgg. ist stets $S > S_w$; die Lsgg. zeigen den TYNDALL-Kegel, u. die erhöhte Löslichkeit beruht wahrscheinlich wenigstens z. T. auf Peptisation. Vielleicht enthalten die alkal. Lsgg. auch kondensierte Germaniumsäuren analog den Polykieselsäuren. (Journ. chem. Soc., London 1929. 1537—41. Juli 1929. Univ. of Capetown.) KRÜGER.

Adalbert Farkas, Über die Bildung von gasförmigem Goldhydrid. Es wurde nach-

gewiesen, daß Gold bei 1400° im H₂-Strom etwa 10mal flüchtiger ist als im N₂- oder He-Strom, dies ist der AuH-Bldg. zuzuschreiben. Aus dem erhaltenen AuH-Druck wurde nach dem NERNST'schen Theorem die Dissoziationswärme von AuH in Au + H zu 71750 ± 3750 kcal berechnet. Für das AgH ließ sich die Dissoziationswärme zu 57500 ± 6300 kcal abschätzen. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 5. 467—75. Okt. 1929. Berlin-Dahlem, K. W. I. f. phys. Chemie.)

FARKAS.

O. Swjaginzew, *Die Fähigkeit einiger gesättigter Komplexverbindungen zu weiterer Anlagerung*. Untersucht die Leitfähigkeit von Lsgg. des WILMS'schen Rhodiumsalzes [RhCl₃](NH₄)₃·NH₄NO₃ an dem schon früher gezeigt werden konnte, daß die drei Ammoniumreste durch Ag, Hg u. Pb ersetzbar sind. Es konnte bewiesen werden, daß das Salz in 5 Ionen zerfällt: 3 NH₄-Ionen, 1 NO₃-Ion (Fällbarkeit mit Nitron) u. das Ion [RhCl₃NH₄]. Die Verb. ist somit wie folgt zu formulieren:



(Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 61. 515—19. 1929.)

TAUBE.

Johann Carl Röhner, Chemisch en physisch zuivere stoffen: nikkelsulfide. Bergen op Zoom: P. Harte 1929. (IX, 59 S.) 8°. fl. 2.50.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Seidl, F. *Ein interessanter Sprung in einem Piezoquarz*. Beim Erhitzen einer mit Kaliumdichromat u. Bzl. gereinigten Quarzplatte über der Flamme eines Bunsenbrenners erhielt die Platte einen Sprung der Form, wie sie bei der Spaltung von hoch-erhitztem Bergkrystall auftritt. Die Messung von 2 Winkeln des Sprunges ergab den Wert von 83°, weicht also nur wenig von dem kristallograph. Rhomboederwinkel des Quarzes von 85° 45' ab. Diese Abweichung ist durch eine geringfügige Schiefe der Schlißfläche gegenüber den dazu senkrechten Rhomboederflächen begründet. (Naturwiss. 17. 781—82. 4/10. 1929. Wien, Physikal. Inst.)

KLEVER.

G. Bozza, *Über die hydraulische Klassifizierung der Mineralien*. Verteidigung seiner Schlemmethode gegenüber FAHRENWALD (U. S. A. Dept. of Commerce, Bureau of Mines; Nr. 403). (Giorn. Chim. ind. appl. 11. 151—54. April. 1929. Mailand.)

GRIMME.

V. Rosický, *Galenit-Durchkreuzungszwilling von Ratiborice in Böhmen*. (Ztschr. Kristallogr. Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallochem. 71. 326—30. Aug. 1929. Brünn, Mineralog. Inst. d. Univ.)

ENSZLIN.

Eldred D. Wilson, *Ein Vorkommen von Dumortierit bei Quartzsite, Arizona*. (Amer. Mineralogist 14. 373—81. Okt. 1929.)

ENSZLIN.

Waldemar T. Schaller, *Die Eigenschaften und Begleitminerale des Gillespits*. Der Gillespit, Fe^{II}BaSi₃O₁₂, ist tetragonal mit der Lichtbrechung ε = 1,618, ω = 1,619 mit starkem Pleochroismus von farblos nach rot. Bei der Behandlung mit HCl entsteht ein Kieselsäureskelett mit der Lichtbrechung ε = 1,441—1,455 u. ω = 1,449 bis 1,465 u. der Zus. 83,7 SiO₂·15,9 H₂O u. 3,3 mit H₂F₂ Nichtflüchtiges, entsprechend einer Formel 8 SiO₂·5 H₂O. Von diesen 5 H₂O entweichen bei 100° 2, bei 200° das 3., u. die beiden letzten über 200°. Als Begleitminerale treten auf Celsian, graugrüner Hedenbergit u. farbloser Quarz. (Amer. Mineralogist 14. 319—22. Sept. 1929. U. S. Geol. Survey.)

ENSZLIN.

Charles R. L. Oder, *Das Vorkommen doppelt begrenzter Quarzkrystalle in Sandstein im Shenandoahthal, Virginia*. Die Kieselsäure wurde durch W. aus einem stark SiO₂-haltigen Dolomit gel. u. in Spalten wieder abgesetzt. Dort kristallisierte sie u. bildete vollständig ausgebildete Quarzkrystalle, welche durch Fe₂O₃ aq. mehr oder weniger gefärbt sind. (Amer. Mineralogist 14. 382—85. Okt. 1929.)

ENSZLIN.

F. N. Guild, *Kupferpecherz*. Das sogen. Kupferpecherz ist ein Gemisch verschiedener Hydroxyde mit Carbonaten u. Silicaten in mehr oder weniger kolloidalem Zustand. Man kann dabei verschiedene Typen unterscheiden. Ein kolloidales Gemisch von Cu(OH)₂ aq. mit Fe₂O₃·aq., dann ein Gemisch von CuO u. Chrysokoll, Gemische wasserhaltiger Oxyde von Cu u. Mn mit mehr oder weniger SiO₂, weiter wasserhaltiges CuO mit beträchtlichen Mengen CO₂. Ein fünfter Typ tritt meist als Überzug auf den vorigen auf. Er bildet einen Übergang von Pecherz u. Chrysokoll in chaledonartige Varietäten. (Amer. Mineralogist 14. 313—18. Sept. 1929.)

ENSZLIN.

Arthur J. Bensusan, *Goldhaltige Jacutinga Lagerstätten*. Jacutinga ist der Name für Schichten aus sandigen glimmerartigen Eisenerzen u. freiem Quarz. Geschichte des Bergbaues u. der Goldgewinnung aus diesen im feuchten Zustand schlecht abzubauenen Schichten. (Bull. Inst. Mining Metallurgy 1929. Nr. 300. 1—25. Sept.) ENSZ.

Salvador Calderón, *Mineralogía*. 2. ed. Madrid: Espasa-Calpe 1929. (292 S.) 8°. Manuales Gallach. Enead., M. 3.50.

D. Organische Chemie.

B. Tronow und L. Nikonowa, *Die Oxydationsgeschwindigkeit von Aminen mit Kaliumpermanganat unter verschiedenen Bedingungen*. Die neben dreiwertigem Stickstoff befindliche Methylengruppe wird durch alkal. KMnO_4 außerordentlich leicht oxydiert, desgleichen durch KMnO_4 allein. Die CH-Gruppe im ungesätt. Pyridinring ist gegen KMnO_4 u. $\text{KMnO}_4 + \text{NaOH}$ sehr beständig. In saurer Lsg. werden die gesätt. Amine nur schwer angegriffen, die Verhältniszahlen bei 1 Mol. H_2SO_4 sind: Chinolin = 5×10^4 ; Isochinolin = $1,2 \times 10^4$; Pyridin = 22; Triäthylamin = 1. Die Messungen wurden titrimetr. bei 16—18° ausgeführt u. sind in Tabellen zusammengestellt. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 61. 541—49. 1929.) TAUBE.

N. D. Zelinsky und M. B. Turowa-Pollak, *Osmium als Hydrogenisationskatalysator*. (Vgl. C. 1925. II. 1248.) Als Katalysator diente ein 25%ig. Os-Asbest, hergestellt durch Tränken von Asbest mit wss. Osmiumsäure u. 35%ig. Formalin, Eintropfen von 50%ig. KOH, Erwärmen auf 60°, Waschen, Trocknen u. Red. mit H bei 150°. — Benzol. 10—12 Tropfen pro Min. bei Temp. von 19—100° 1-mal durchgeleitet. In allen Fällen völlige Red. zu Cyclohexan. Bei geringerer Geschwindigkeit u. höherer Temp. (130—300°) wird das gebildete Cyclohexan zers. Bei 4 Tropfen pro Min. auch bei 180° glatte Red., bei höherer Temp. nicht mehr vollständig. — Cyclohexadien. Bei 50—70° u. 5—6 Tropfen pro Min. fast reines Cyclohexan. — o-Xylol. Die bei 70—110° erhaltenen Katalysate lieferten nach Behandlung mit 7%ig. Oleum reines Hexahydro-o-xylol. — p-Xylol u. Mesitylen. Bei einmaligem Überleiten analog die Hexahydroderivate. — Diese Verss. zeigen, daß sich Os bei nicht zu hohen Temp. vortrefflich bewahrt, daß aber seine Aktivität oberhalb 120° merklich abfällt. — Inden. Bei Temp. unter 100° u. einmaligem Überleiten glatt Octahydroinden (dieses vgl. ZELINSKY u. BORISSOW, C. 1925. I. 378), schon bei 100° Red. viel schwächer. — Naphthalin. Bei 90—100° u. 3—4 Tropfen pro Min. cis-Dekalin. — Beim Inden u. Naphthalin verläuft die Red. bei niederen Temp. nur so lange gut, als der Katalysator noch nicht ganz mit KW-stoff bedeckt ist (3—4 Stdn.). Entfernt man letzteren bei höherer Temp. im H-Strom, so arbeitet der Katalysator bei niederer Temp. wieder gut. — Thujen. Bei 100° u. 5—6 Tropfen pro Min. Der Dreiring wird also nicht gesprengt. — Aceton. Bei 50—70° u. 4 Tropfen pro Min. Isopropylalkohol. — Methyläthylketon. Bei 70° analog n. sek. Butylalkohol. — Cyclopentanon. Bei Temp. von 70—190° u. 6 Tropfen pro Min. hauptsächlich Cyclopentanol, verunreinigt durch etwas Keton. Bei langsamerem Überleiten u. nicht über 150° reiner Alkohol. — β -Methylcyclopentanon. 150 g, 3 Tropfen pro Min. bei 130° 1-mal übergeleitet, lieferten einen Alkohol, der höchstens noch 5% Keton enthielt. — Os ist folglich ein sehr akt. Katalysator u. bei viel tieferen Temp. wirksam als Pt u. Pd u. erst recht Ni. Es verliert auch bei mehrmonatiger Arbeit seine Aktivität nicht. Da seine dehydrierende Wrkg. schwächer ist als die des Pt u. Pd, ist es vorzugsweise als hydrierender Katalysator anzuwenden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2865—69. 6/11. 1929.) LINDENBAUM.

N. D. Zelinsky und I. N. Fitz, *Über die Bildung von aromatischen Kohlenwasserstoffen bei der Dehydrogenisationskatalyse*. Im Anschluß an die katalyt. Dehydrierung des Diphenylmethans u. Dibenzyls (C. 1927. I. 90) haben Vff. die des 1,3-Diphenylpropan versucht. Dieses wurde aus Trimethylenchlorobromid, Bzl. u. AlCl_3 dargestellt u. zeigte Kp_{10} 177—178°, $D_{17.5}$ 0,9982, $n_D^{17.5}$ 1,5712, M_D = 64,53 (ber. 64,57). Es wurde (1 Tropfen pro Min.) im schwachen CO_2 -Strom bei 300—310° 2-mal über akt. Pt-Kohle geleitet u. war hiernach unverändert. — Stilben lieferte bei gleicher Behandlung (3-mal) glatt Phenanthren, wie zu erwarten. — Besonderes Interesse verdiente das Hydrindan oder Bicyclo-[0,3,4]-nonan wegen der Kombination eines 6-gliedrigen Ringes mit einem 5-gliedrigen. Schon ZELINSKY u. BORISSOW (C. 1925. I. 378) haben dasselbe dehydriert u. wollen ein Indentetrahydrid erhalten haben, dessen Indifferenz gegen KMnO_4 jedoch auffallend erscheint. Vff. haben den KW-stoff wieder durch Hydrierung

des Indens über Pd-Asbest bei 150—160° dargestellt; Kp. 166—167°, $n_D^{20} = 1,4696$. Dehydrierung wie oben (2-mal) ergab ein Prod. von maximalem $n_D^{18} = 1,5272$, welches von noch vorhandenem Ausgangsmaterial durch Fraktionierung getrennt wurde. Der erhaltene KW-stoff war so gut wie reines *Hydrinden*, C_9H_{10} , Kp. 175,5—177,5°, $D_4^{19,5} 0,9547$, $n_D^{19,5} = 1,5343$, $M_D = 38,47$ (ber. 37,96), beständig gegen Br u. $KMnO_4$. Obige Autoren hatten wohl ein Gemisch von Hydrinden u. Hydrindan in Händen. Demnach ist die Neigung des Hexamethylenringes zur völligen Dehydrierung stärker als der Widerstand des Pentamethylenringes. — *1,2-Dicyclohexylathan*, $C_{14}H_{28}$, wurde durch Hydrierung des Dibenzyls über Pt-Kohle bei 150—160° dargestellt. Kp. 272 bis 273°, $D_4^{24} 0,8728$, $n_D^{24} = 1,4745$, $M_D = 62,59$ (ber. 62,45). Es liefert bei völliger Dehydrierung *Phenanthren*. Leitet man es mit 1—2 Tropfen pro Min. im CO_2 -Strom über Pt-Kohle bei 300—310°, so entsteht ein Gemisch von Phenanthren u. *Dibenzyl* im Verhältnis 20:1. Bei 5—6 Tropfen pro Min. bildet sich hauptsächlich Dibenzyl u. wenig Phenanthren (10:1). Bei 275° bleibt fast alles (Bldg. von sehr wenig Dibenzyl) u. bei 250° alles Dicyclohexylathan unverändert, während Cyclohexan schon bei 200° stark dehydriert wird. Es ergibt sich somit folgendes Bild: Dicyclohexylathan \rightarrow Dibenzyl \rightarrow 9,10-Dihydrophenanthren \rightarrow Phenanthren. Die Möglichkeit der Anhäufung des Dibenzyls beweist, daß die Dehydrierung der Ringe früher u. schneller erfolgt als der Brückenschluß. Das Dihydrophenanthren wird zu schnell dehydriert, als daß es faßbar wäre. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2869—73. 6/11. 1929. Moskau, Univ.)

LINDENBAUM.

Franz Fischer und Herbert Bahr, *Die Zersetzung von Methan bei verschiedenen Temperaturen an verschiedenen Kontakten*. Beim Leiten eines CH_4 -reichen Gasgemisches (Altengammer Erdgas mit 92,5% CH_4) durch ein erhitztes Rohr aus Porzellan mit oder ohne Porzellanschervenfüllung oder aus Quarz tritt von 850° an Zers. ein unter Bldg. von H. C-Abscheidung auf der Rohrwandung, Auftreten von Teernebeln u. einer geringen Menge von Naphthalinkryställchen. Bei Verwendung von feuchtem CH_4 ist die Menge des entstehenden H nahezu doppelt so groß wie aus trockenem (34,3:19,1%). Bei Anwendung von fein verteiltem graphit. C als Kontakt wird kein Teer u. nur sehr wenig Naphthalin gebildet, mit $BaSO_4$ tritt schon bei 630—650° W. u. SH_2 auf, neben Spuren eines ungesätt. KW-stoffs; diese erhält man auch mit BaO . Die Zers. des CH_4 läßt sich auch beobachten, wenn es nur zu 15% im Gasstrom enthalten ist. Hier waren auch Spuren von C_6H_6 in Form von Nitrobenzol nachweisbar. — Mit ZnO unter Zusatz von 1% K_2O als K_2CO_3 tritt die CH_4 -Zers. schon bei 700° ein; bei 850° beträgt die Vol.-Zunahme des Gases 50,9% u. hält bei Verringerung der Strömungsgeschwindigkeit von 2—5 l/Stde. bis auf 0,5 l/Stde. unverändert an, wird aber bei Geschwindigkeitsvermehrung auf 6 l/Stde. stark eingeschränkt. (Ges. Abhh. Kenntnis Kohle 8. 274—79. 1928.)

BÖRNSTEIN.

Franz Fischer und Herbert Bahr, *Die Umsetzung von Methan und niederen Homologen mit Kohlenoxyd und Kohlensäure über verschiedenen Kontakten*. Nachdem eine Wiederholung von BERTHELOTS Vers., bei dem aus 1 Vol. $CO + 2$ Vol. CH_4 in glühendem Glasrohr mit Bimssteinfüllung C_2H_6 entstand, die gleiche Erscheinung, aber so wenig KW-stoff ergeben hatte, daß seine Identifizierung nicht gelang, leiteten Yff. das gleiche Gemisch von CH_4 und CO bei verschiedenen Temp. über verschiedene Kontakte. Dabei wurde CO unter CO_2 -Bldg. zersetzt, CH_4 zerfiel teilweise in C u. H, aber eine Rk. zwischen CH_4 u. CO war kaum nachweisbar. — Als das Abgas eines erdölbildenden Kontaktes bei 900° über metall. Schwamm-Fe geleitet wurde, wurde der größte Teil des CO_2 zu CO red., Gasol u. schwere KW-stoffe sowie ein Bruchteil des H verschwanden, daneben wurde reichlich W. abgeschieden. (Ges. Abhh. Kenntnis Kohle 8. 279—81. 1928.)

BÖRNSTEIN.

Franz Fischer und Herbert Bahr, *Die Oxydation des Methans durch Schwefelsäure in Gegenwart von Katalysatoren*. Wird ein CH_4 -reiches Gasgemisch in erwärmte konz. SO_4H_2 , die 0,5 g metall. Hg in je 100 cem enthält, langsam eingeleitet, so tritt von 180° an SO_2 auf, die Säure färbt sich gelb bis braun u. der CH_4 -Geh. des Gases nimmt ab, der an CO_2 zu, während ein angenehmer Estergeruch auftritt. Es scheint, daß die Rk. nach der Gleichung $CH_4 + 4 SO_3 = CO_2 + H_2O + 4 SO_2$ verläuft (Ges. Abhh. Kenntnis Kohle 8. 281—82. 1928.)

BÖRNSTEIN.

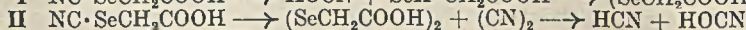
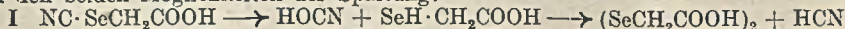
Arthur Fairbourne, *Die teilweise Veresterung mehrwertiger Alkohole*. IX. Die Entdeckung des ersten wahren β -Athers des Glycerins. (VIII. vgl. C. 1929. II. 980.) Durch Einleiten von Chlor in eine verd. äth. Lsg. von Methylallylather entstand β - γ -Dichlor- α -methoxypropan, $C_4H_8OCl_2$, Kp.₂₇ 56°, Kp. 158°, $D_4 1,162$, $n = 1,443$, das

sich als deutlich verschieden erwies von dem nach der Methode von GILCHRIST u. PURVES (C. 1926. I. 2185) hergestellten α, γ -Dichlor- β -methoxypropan, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$, Kp. 160°, D. 1,21, $n = 1,453$. Dadurch ist sichergestellt, was nach theoret. Gründen schon zu vermuten war, daß bei der Methylierung von Glycerin- α -dichlorhydrin nicht Umlagerung eintritt u. Glycerin- α -methyläther entsteht, wie GILCHRIST u. PURVES (l. c.) annahmen, sondern daß diese Autoren den ersten wahren β -Äther des Glycerins, den Glycerin- β -methyläther dargestellt hatten (vgl. a. HIBBERT u. WHELEN, C. 1929. II. 979). Die Darst. des Glycerin- β -methyläthers durch Hydrolyse des α, γ -Dichlor- β -methoxypropans gelang nicht. — Die Schlußfolgerung von HIBBERT, WHELEN u. CARTER (C. 1929. I. 1322), daß die Annahme von IRVINE, MACDONALD u. SOUTAR (C. 1915. I. 1259) zu Recht besteht, daß Methoxylgruppen in Glycerinmoll. nicht wandern, wurde durch obigen Befund bestätigt. (Journ. chem. Soc., London 1929. 2232—35. Okt. London, King's Coll.) BEHRLE.

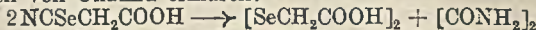
Douglas William Hill und **Frank Lee Pyman**, *Die Konstitution des Glycerophosphats*. Gegenüber den Zweifeln von BAILLY (Compt. rend. Acad. Sciences 161 [1915]. 677, Ann. Chim. 6 [1916]. 123) an der Reinheit des von KING u. PYMAN (Journ. chem. Soc., London 105 [1914]. 1238) hergestellten *Ca-Salzes der α -Glycerinphosphorsäure* stellten Vff. das *Ca- α -Glycerophosphat* sowohl nach KING u. PYMAN (l. c.), wie nach E. FISCHER u. PFÄHLER (C. 1920. III. 828) aus Acetonglycerin- α -phosphorsäure wie nach BAILLY (Compt. rend. Acad. Sciences 160 [1915]. 663) aus Allylphosphat mittels KMnO_4 dar. Zum Vergleich wurden auch die Chininsalze der 3 Prodd. hergestellt. Die *Ca- α -Glycerinphosphate* von KING u. PYMAN u. von FISCHER u. PFÄHLER erwiesen sich als ident. u. verschieden von dem von BAILLY. Vff. nehmen an, daß die nach KING u. PYMAN hergestellten kleinen Platten des *Ca-Salzes* die Eigg. des reinen *Ca- α -Glycerophosphats* haben (Löslichk. in W. 1,8% bei 18°), während ein über das *Ba-Salz* nach den Verff. von KING u. PYMAN wie von FISCHER u. PFÄHLER in kleinen Platten gewonnenes Salz, das in W. von 18° zu 2,6% l. ist, eine andere Modifikation des reinen *Ca- α -Glycerophosphats* ist. Das nach BAILLY hergestellte Salz ist ein weißes Pulver, enthält 1 Mol. Krystallwasser, hat die viel größere Löslichkeit in W. von 4,6%, u. ist nach Ansicht der Vff. entweder eine dritte Form reinen *Ca- α -Glycerophosphats* oder es ist unrein. Der Charakter seines Chininsalzes unterstützt die letztere Auffassung. (Journ. chem. Soc., London 1929. 2236—38. Okt. Nottingham, Messrs. Boots Pure Drug Co.) BEHRLE.

Otto Behaghel und **Martin Rollmann**, *Über die Veränderung der Acidität von Glykolsäure- und Thioglykolsäureabkömmlingen beim Ersatz des Sauerstoffs und Schwefels durch Selen*. Nach früheren Forschungen BEHAGHEL'S (C. 1927. I. 1156) wird durch zweiwertigen Schwefel die Acidität einer Säure weniger als durch Sauerstoff erhöht. Es wurde vermutet, daß bei gleicher Atomoberfläche die verschiedene Größe des Ionenradius maßgebend für die Beeinflussung der Acidität sei. Dann mußten selenhaltige Säuren weniger stark als gleich gebaute schwefel- oder sauerstoffhaltige Säuren sein. Diese Forderung wird durch die vorliegende Unters. der Leitfähigkeit der *Selenglykolsäure* u. einiger Derivv. (*o*- u. *p*-Methoxyphenyl-, *p*-Methylmercaptophenyl-, *o*- u. *p*-Methylphenyl-, *o*- u. *p*-Chlorphenyl-, *o*- u. *p*-Nitrophenylselenglykolsäure) bestätigt u. außerdem für die Abkömmlinge der Selenglykolsäure ähnliche Gesetzmäßigkeiten gefunden wie für die der Thioglykolsäure (l. c.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2693—96. 6/11. 1929. Gießen, Univ.) A. HOFFMANN.

Otto Behaghel und **Martin Rollmann**, *Über die Spaltung der Selen-cyan-essigsäure*. Bei der sauren Spaltung der *Selencyanessigsäure* erhielten Vff. *Diselenglykolsäure* neben NH_3 u. CO_2 (Cyansäure), Blausäure u. mitunter geringe Menge Oxalsäure. Von den beiden Möglichkeiten der Spaltung:



entscheiden sich Vff. für II, da sie beweisen konnten, daß *Selenglykolsäure* durch Cyansäure nicht oxydiert wird. Ferner verbindet sich 2,4-Dinitrochlorbenzol mit Selenglykolsäure zu [2,4-Dinitrophenyl]-[selenglykolsäure]. Dieses Prod. konnte aber aus einem unter Luftabschluß u. Zusatz von Dinitrochlorbenzol durchgeführten Vers. nicht isoliert werden. Auch die Bldg. von Oxalsäure läßt sich nach II durch intermediäres Auftreten von Oxamid erklären:



Die alkal. Spaltung verläuft stufenweise. Primär entstehen Cyansäure, Cyanwasserstoff u. Diselendiglykolsäure. Daraus bilden sich: Ammoniak, Kohlensäure, Selen-

glykolsäure, Selen diglykolsäure u. Selenwasserstoff, wodurch die Mitt. von FERICHS u. WILDT (LIEBIGS Ann. 360 [1908], 118) bestätigt wird. Selenglykolsäure wurde durch die oben genannte Verb. nachgewiesen, Selenwasserstoff gleichfalls durch Umäetzung mit Dinitrochlorbenzol zu 2,2',4,4'-Tetranitrodiphenylselenid.

Versuche. *Diselendiglykolsäure*, $C_4H_2O_4Se_2$, aus Selencyanessigsäure (dargestellt nach G. H. HOFMANN, LIEBIGS Ann. 250 [1888], 294) oder deren Kaliumsalz durch Kochen in schwach essig- oder salzsaurer Lsg., Extrahieren mit A., Umkrystallisation aus Essigester nach Zugabe der 6-fachen Menge Bzl. Große, schwach gelb gefärbte Spieße. F. 101°. Nebenprodd.: NH_3 , CO_2 , HCN , wenig $(COOH)_2$. — 2,4-Dinitrophenylselenglykolsäure, $C_8H_8O_8N_2Se$; aus Selencyanessigsäure oder ihrem Kaliumsalz durch Kochen mit Natronlauge, Ansäuern mit Essigsäure u. Zusetzen der berechneten Menge 2,4-Dinitrochlorbenzol u. Natriumacetat in A.; nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen wird der A. abdest. u. der Nd. abgutscht. Aus dem Filtrat fällt durch HCl Dinitrophenylselenglykolsäure in gelben Flocken. Aus W. gelbe Nadeln, aus A. Blättchen; F. 168°. — 2,2',4,4'-Tetranitrodiphenylselenid, $C_{12}H_4O_8N_4Se$; der bei vorst. Vers. abgutschte Nd. wird mit lauwarmem A. ausgewaschen u. aus 90%ig. Essigsäure umkrystallisiert. Bräunlichgelbe Nadeln. F. 195—196°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2696—99. 6/11. 1929. Gießen, Univ.) A. HOFFMANN.

Hans Kleinfeller, *Zur Konstitution des Acetylen-bis-magnesiumbromids*. Während normale GRIGNARDSche Verb. polare Natur haben u. demgemäß (in ätherfreier Form) fest sind, ist Acetylen-bis-magnesiumbromid (u. -jodid) ein Öl, unl. in Ä., u. demnach nicht polar (wenn auch vielleicht die unpolare Bindung stark deformiert ist). Polare Formulierung würde auch bedeuten, daß Acetylen-bis-magnesiumbromid als ein Gemisch von Magnesiumcarbid u. $MgBr_2$ aufzufassen ist, wogegen die Rkk. der Verb. sprechen. Sie geht jedoch bei 3—4-wöchigem Stehen spontan in eine krystallisierte, hochschm. M. über u. büßt dabei ihre Rk.-Fähigkeit ein; nur mit W. wird lebhaft Acetylen entwickelt. Diese Veränderung deutet Vf. als Umwandlung der unpolaren in polare Bindung, d. h. von Acetylen-bis-magnesiumbromid in $MgC_2 + MgBr_2$ im Sinne der Unterss. von SCHLENK u. SCHLENK jun. (C. 1929. I. 2630). Die Einstellung des Gleichgewichts (das ganz auf der Seite von $MgC_2 + MgBr_2$ liegt) dauert bei Zimmertemp. lange Zeit, bei 50° nur wenige Min. Sie wird durch viele organ. Halogenide beschleunigt, in denen das Acetylen-bis-magnesiumbromid 1. ist. Solche Halogenide als Lösungsm. verschlechtern daher die Ausbeute bei Rkk. mit dieser GRIGNARD-Verb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2736—38. 6/11. 1929. Kiel, Univ.) BERGMANN.

Carl Wagner, *Über die Kinetik der Reaktion von Formaldehyd mit Bisulfit und Sulfid*. Ein Gemisch von $NaHSO_3$ u. Na_2SO_3 mit überschüssigem Formaldehyd reagiert, wie aus kinet. Messungen errechnet wird, so, daß zunächst Umsetzung nach $CH_2O + SO_3'' + H_2O = CH_2(OH) \cdot SO_3' + OH'$ (Konstante k_2) stattfindet, worauf unmittelbar die Rk. $OH' + HSO_3' = SO_3'' + H_2O$ abläuft. Da aber die Rk.-Geschwindigkeit nicht der Sulfitkonzentration proportional ist, muß die Annahme gemacht werden, daß als zweite Primärrk. Umsetzung nach $CH_2O + HSO_3' = CH_2(OH) \cdot SO_3'$ nebenher stattfindet (Konstante k_1), was mit den Messungen befriedigend übereinstimmt: $k_1 = 2,8$; $k_2 = 0,14$ (Liter/Mol. \times Sek.). — Da in 20%ig. Methyl- oder Äthylalkohol die Geschwindigkeit dieselbe ist wie in W., kann auf das Auftreten einer reaktionsvermittelnden Hydratform des Aldehyds nicht geschlossen werden. — Nach Verbrauch des gesamten Bisulfits steigt die Hydroxylionenkonz. ganz plötzlich, was durch den Farbumschlag von farblos nach blau bei Verwendung von Thymolphthalein als Indicator sichtbar gemacht werden kann. Die Rk. eignet sich aus diesem Grunde gut zu Demonstrationszwecken an Stelle der LANDOLTSchen Zeitrk. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2873—77. 6/11. 1929. Jena, Univ.) BERGM.

Per Ekwall und Wilhelm Mylius, *Über saure Natriumsalze der Laurinsäure*. (Vgl. C. 1929. I. 2743.) Aus Lsgg. von Na-Laurat u. Laurinsäure in 96—80%ig. A. wurden drei saure Laurate isoliert: 2 Na·Laur: 1 H·Laur (F. 136—138°), 1 Na·Laur: 1 H·Laur (F. 118—119°) u. 1 Na·Laur: 2 H·Laur (F. 67—68°), in Krystallen, die in der Form denen der entsprechenden Palmitate sehr ähnlich, aber weniger beständig, z. B. in der Campherschmelze, sind. Beim Vergleich der FF. der sauren Laurate u. Palmitate zeigt sich, daß der F. der beiden alkalireicheren Salze mit sinkendem Mol.-Gew. der Fettsäure steigt, der F. der Verb. 1:2 aber sinkt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2687—90. 6/11. 1929. Abo, Finnland, Akademie, Physikal.-chem. Inst.) BLOCH.

M. Weizmann, L. Haskelberg und S. Malkowa, Zur synthetischen Darstellung von gemischten Fett- und Aminosäureglyceriden. (Vgl. C. 1929. II. 1524.) Um zu einem opt.-akt. gemischten Fett- u. Aminosäureglycerid zu gelangen, haben Vff. zunächst nach **ABDERHALDEN** u. **EICHWALD** (Ber. Dtsch. chem. Ges. 47 [1914]. 2884) d - α -Bromhydrin dargestellt, sind jedoch von Allylbromid anstatt von Senföl ausgegangen. Sodann wurden 2 Palmitylreste eingeführt u. in der entstandenen opt.-akt. Verb. das Br gegen Leucyl ausgetauscht. Hierbei erfolgte leider Racemisierung, da bei höherer Temp. gearbeitet werden mußte.

Versuche. *n-Phthalimid*, $C_{11}H_9O_2N$. Phthalimidkalium mit Allylbromid 4—5 Stdn. im Autoklaven erhitzen, mit Chlf. aufnehmen. Aus Chlf., dann A., F. 65 bis 65,5°, Kp_{13} 170—180°. — *Dibromid*, $C_{11}H_9O_2NBr_2$. In Chlf. unter Eiskühlung. Aus A., F. 107—108°. — *Aminodibrompropandihydrobromid*, $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot NH_2$, HBr. Voriges mit 48%/ig. HBr ca. 8 Stdn. kochen, von Phthalsäure filtrieren, im Vakuum verdampfen. Aus W., F. 164°. Spaltung mit d -Weinsäure liefert ein *d*-Tartrat von F. 129,5—130°, $[\alpha]_D = +31^\circ$. — *d*-Dibromhydrin, $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot OH$. Mit HNO_2 . $[\alpha]_D = +6,5^\circ$ in A. — *d*-Epibromhydrin. Aus vorigem mit KOH. $[\alpha]_D = +45,4^\circ$. — *d*- α -Bromhydrin. Aus vorigem mit HCl unter Kühlung, im Vakuum verdampfen. $[\alpha]_D = +3,25^\circ$. — *l*-Dipalmityl- α -bromhydrin, $C_{32}H_{65}O_4Br$. Voriges in Chlf. + Pyridin unter starker Kühlung mit Palmitylchlorid in Chlf. versetzen, nach Stehen über Nacht mit n. HCl, Soda, W. waschen usw. Aus A., F. 62—63°, $[\alpha]_D = -32,5^\circ$ in A. — α -Leucyl- α' -*l*-dipalmitylglycerin, $C_{31}H_{73}O_6N$. Voriges mit Leucinatrium 4 Stdn. auf 150—160° erhitzen, mit absol. A. aufnehmen, Filtrat im Vakuum verdampfen, mit Chlf. aufnehmen. Aus Chlf., dann A. fettartige Aggregate, F. 216°, ll. in CH_3OH , schwerer in A., wl. in Ä., Chlf. in h. W. mit milchiger Trübung l., beim Erkalten Gallerte. Gibt Nd. mit $AgNO_3$. (Ztschr. physiol. Chem. 184. 241—45. 30/9. 1929. Jerusalem, Hebr. Univ.) **LINDENBAUM.**

Julius v. Braun und Hugo Kröper, Geruch und Konstitution. I. Mitt. Ausgehend von der Feststellung, daß das n -Octyläthylketon (II) den rautenartigen Geruch des isomeren I nur noch in deutlich geschwächer, durch eine fruchtartige Nuance verd. Weise zeigt (vgl. C. 1929. I. 986), wurden den Ketonen I u. II die isomeren III, IV u. V zur Seite gestellt, um zu ermitteln, welche Geruchsveränderung die Verschiebung des Carbonyls innerhalb der Elf-C-Kette begleitet. — Die bisher von V beschriebenen Präparate sind anscheinend stark verunreinigt (F. +15°); der F. der neu hergestellten (—3,5°) fügt sich gut in die homologe Reihe ein. — Die Ketone I—V zeigen (unter Mitwirkung von **H. Wienhaus**) eine ganz kontinuierliche Änderung ihrer Geruchsnuance: der Rautengeruch von I erleidet in III, IV u. V eine immer größere Abschwächung, ohne selbst in V ganz zu verschwinden, während umgekehrt ein fruchtiger Geruch nach Amylester immer mehr zunimmt. — I $C_7H_{15} \cdot CO \cdot CH_3$ (+15°); II $C_8H_{17} \cdot CO \cdot C_2H_5$ (+12,5°); III $C_7H_{15} \cdot CO \cdot C_3H_7$ (+4,5°); IV $C_6H_{13} \cdot CO \cdot C_4H_9$ (+2°); V $C_5H_{11} \cdot CO \cdot C_5H_{11}$ (—3,5°).

Versuche. *n*-Heptyl-*n*-propylmalonester, $(C_7H_{15})(C_3H_7)C(CO_2C_2H_5)_2$, aus Heptylmalonester u. Propylbromid; Kp_{10} 165°. Die Säure selbst, Krystalle, F. 110—111°, gibt beim Erhitzen im Vakuum *n*-Heptyl-*n*-propyllessigsäure, $C_{12}H_{24}O_2$; Kp_{10} 160—162°. — *Athylester*, Kp_{15} 135°; gibt mit Na + A. β -*n*-Heptyl- β -*n*-propyläthylalkohol, $C_{12}H_{26}O$; Kp_{14} 132—133°; riecht angenehm, schwach, nicht charakterist. — Gibt mit rauchender HBr bei 100° das Bromid, farbloses Öl, Kp_{11} 127—129°. — Das Bromid gibt mit Trimethylamin in Bzl. bei 100° das quartäre Bromid, $C_7H_{15} \cdot CH_2(C_3H_7) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot Br$; hygroskop. — Gibt mit Ag_2O nach der Dest. + 4 Moll. KOH im Vakuum, wobei $\frac{2}{3}$ unter $N(CH_3)_3$ u. $\frac{1}{3}$ unter $CH_3 \cdot OH$ -Abgabe gespalten, das *tert. Amin*, $C_7H_{15} \cdot CH(C_3H_7) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$, Kp_{13} 114—116°; *Jodmethylat*, F. 175°, das von neuem dem **HOFMANN**schen Abbau unterworfen werden kann. — Der in Säure unl. Teil der Abbauprod. stellt das reine Olefin $C_{12}H_{24} = C_7H_{15} \cdot C(C_3H_7) \cdot CH_2$ dar; $Kp_{13,5}$ 88—90°; D_{20}^{25} 0,7630; $n_D^{25} = 1,4311$; Mol.-Refr., ber. für $C_{12}H_{24}$ 57,15; gef. 57,07. Gibt beim Ozonisieren in Eg. *n*-Heptyl-*n*-propylketon, $C_{11}H_{22}O$ (III); Kp_{13} 106—107°; F. 4—5°; D_{20}^{25} 0,8274; $n_D^{25} = 1,4248$; Mol.-Refr. ber. für $C_{11}H_{22}O$ 53,09; gef. 52,80. — *Oxim*, $C_{11}H_{23}ON$; Kp_{13} 141°. — *Semicarbazon*, $C_{12}H_{25}ON_3$, Krystallblättchen, aus CH_3OH , F. 54—56. — *n*-Butyl-*n*-hexylmalonester, $C_{17}H_{32}O_4$, aus Butylalkohol über Butylmalonester, Butylmalonsäure, *n*-Capronsäure, Ester, Red. desselben zu Hexylalkohol u. Umsetzung des *n*-Hexylbromids mit *n*-Butylmalonester; Kp_{15} 172—175°. — *n*-Butyl-*n*-hexylmalonsäure aus Ä.-PAe., F. 134°, gibt beim Decarboxylieren im Vakuum *n*-Butyl-*n*-hexyllessigsäure, Kp_{13} 168—170°. — *Athylester*, Kp_{12} 134—136°. — Gibt mit Na

u. A. β -*n*-Hexyl- β -*n*-butyläthylalkohol, $C_{12}H_{26}O = C_6H_{13} \cdot CH(C_4H_9) \cdot CH_2 \cdot OH$; Kp.₁₂ 131 bis 133°. — Gibt mit rauchender HBr bei 100° das Bromid, Kp.₁₂ 132°, dieses mit benzol. $(CH_3)_3NH_2$ das quart. hygroskop. Bromid, $C_6H_{13} \cdot CH(C_4H_9) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot Br$. Das Prod. der HOFMANNschen Spaltung besteht zu fast $\frac{2}{3}$ aus dem Olefin u. zu $\frac{1}{3}$ aus dem tert. Amin $C_{14}H_{31}N = C_6H_{13} \cdot CH(C_4H_9) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$, Kp.₁₅ 125°. — Jodmethylen, F. 145°. — α -*n*-Hexyl- α -*n*-butyläthyl, $C_{12}H_{24} = C_6H_{13} \cdot C(C_4H_9) : CH_2$; Kp.₁₄ 88–89°; D.₂₀²⁵ 0,7642; $n_D^{20,5} = 1,4317$; Mol.-Refr. ber. für $C_{12}H_{24}$ $\bar{v} = 57,15$; gef. 57,07. — Gibt beim Ozonisieren in Eg. *n*-Hexyl-*n*-butylketon, $C_{11}H_{22}O$ (IV); Kp.₁₂ 105 bis 106°; F. 2°; D.₁₉⁴ 0,8278; $n_D^{18} = 1,4275$; Mol.-Refr. ber. für $C_{11}H_{22}O$ $\bar{v} = 53,09$; gef. 52,86. — Semicarbazon, F. ca. 66° roh, aus CH_3OH , F. 75°. — Oxim, Kp.₁₄ 143° (unzers.). — *n*-Capronsäures Ba gibt bei der Dest. im CO_2 -Strom ein grünlich-braunes Destillat, Kp.₁₆ 70–130°; die Fraktion 100–110° gibt in wss. CH_3OH mit Hydroxylaminchlorhydrat u. $NaHCO_3$, W.-Zusatz u. Dest. des Öles das Oxim des Ketons, $C_11H_{22}ON$; Kp.₁₂ 141–143°. — Gibt mit verd. H_2SO_4 bei 100° Di-*n*-amylketon, $C_{11}H_{22}O$ (V); Kp.₁₃ 104–106°; D.₁₉⁴ 0,8330; erstarrt in Eis-NaCl, F. —4 bis —3°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2880–85. 6/11. 1929. Frankfurt a. M., Univ.)
BUSCH.

G. Rankoff, Über die Umwandlung der Ölsäure in Elaidinsäure mittels Schwefels. Nach M., C. u. A. SAYTZEFF (1894) wird Ölsäure durch 10-std. Erhitzen mit gesätt. $NaHSO_3$ - oder SO_2 -Lsg. im Rohr auf 180° in Elaidinsäure verwandelt. In der Rk.-Mischung wurden SO_2 , H_2SO_4 u. S festgestellt. Die Elaidinsäure hatte F. 51–52° statt 44–45° (vgl. HOLDE u. RIETZ, C. 1924. I. 751). Der Rk.-Mechanismus ist bisher nicht geklärt. Da sich nach FOERSTER u. Mitarbeitern (C. 1923. III. 345) SO_2 - u. $NaHSO_3$ -Lsgg. bei hohen Temp. unter S-Bldg. zers. u. nach FREUNDLICH u. SCHIKORR (C. 1926. I. 3130) kolloidaler S die Umwandlung von Maleinsäure in Fumarsäure beschleunigt, so war anzunehmen, daß der S elaidinierend gewirkt hat, u. zwar in Ggw. von W. Vf. haben 20 g Ölsäure mit 22 cem W. u. verschiedenen Mengen S 3 Stdn. auf 180° erhitzt. Mit 1% S entstanden über 50% reine Elaidinsäure [F. 44,4° (korr.), $n_D = 1,4308$]. Mit mehr S (2–4%) erhielt man ebenfalls Elaidinsäure, aber verunreinigt mit S-haltigen Prodd. von höherem F. (FF. der Gemische 65–68°). Bei allen Verss. verschwand der S u. ging in H_2S über; ferner bildeten sich geringe Mengen H_2SO_4 u. ein schwarzes Prod. mit 54,3% S. Der H_2S entsteht aus Ölsäure u. S, denn er bildet sich auch in Abwesenheit von W. — Darauf wurden die SAYTZEFFschen Verss. mit gesätt. $NaHSO_3$ -Lsg. (22 cem auf 20 g Ölsäure) wiederholt u. gefunden, daß die Elaidinierung auch unterhalb 180° vor sich geht u. außerdem in viel kürzerer Zeit. Bei 180° (3 Stdn.) war die Elaidinsäure mit höher schm. Prodd. verunreinigt (F. des Gemisches 57,6°), d. h. wie bei obigen Verss. mit über 1% S. Reine Elaidinsäure entstand nur bei 150° u. darunter, u. zwar mit sinkender Temp. langsamer. Ferner wurde festgestellt, daß die Elaidinierung erst nach der Ausscheidung von freiem S beginnt, was beweist, daß dieser das elaidinierende Agens ist. Der S wirkt wahrscheinlich katalyt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2712–17. 6/11. 1929. Sofia, Univ.) LINDENBAUM.

Wasaburo Kimura, Über die Isolierung der Erucasäure. Aus dem von den festen gesätt. Fettsäuren befreiten Gemisch der ungesätt. Fettsäuren des Rüböls isoliert Vf. die Erucasäure auf Grund der Schwerlöslichkeit ihres sauren K-Salzes, $C_{22}H_{41}O_2K + C_{22}H_{42}O_2$, in A. Ein Vergleich mit den bekannten Verf. ergab die Überlegenheit dieses Verf. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 32. 262 B–63 B. Okt. 1929. Kioto, Univ.)
LINDENBAUM.

Theodor Wagner-Jauregg, Zur Kenntnis der Racemisierung. I. Über Racemisierung halogensubstituierter Ester. Vf. bringt die ausführlichen Daten zu der vorläufigen Mitt. (KUHN u. WAGNER-JAUREGG, C. 1929. I. 1437) u. geht auch kurz auf die Bemerkungen von WEDEKIND (C. 1929. I. 2405) ein. Nachzutragen ist: *d*-(+)-Brombernsteinsäuredimethylester, $C_8H_9O_4Br$ (I), Kp.₁₃ 117–119° (korr.), $n_D^{20,5} = 1,4638$, wird durch Halogenionen in wss. Aceton in folgender ansteigender Reihenfolge Chlorid, Bromid, Jodid racemisiert. Die Konstanten *K* bei 20° in 0,0218-n. Lsg. von NaCl, KBr u. KJ in 80%ig. Aceton waren 0,0013, 0,0065 u. 0,015. Neutralsalzzusatz (KNO_3) beschleunigte die KBr-Racemisierung nicht. — Die monomolekularen Racemisierungskonstanten bei 20° in 0,678-n. methylalkoh. Lsg. betragen für NaBr 0,0082; für HBr 0,0072; für NH_4Br 0,0066; für $CaBr_2$ 0,0060; für $ZnBr_2$ 0; für $SnCl_4$ 0 u. für $NaBr + ZnBr_2$ 0,0044. In methylalkoh. Lsg. ist das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für Jodid: Bromid: Chlorid noch größer als in Aceton. Die rasche Racemisierung von I in Aceton wird durch Zusatz von W., Bzl. oder CH_3OH stark herab-

gesetzt. In 0,0007-n. KBr in Aceton war die Konstante bei 20° 14-mal größer als in 80%ig. Aceton.

Für den Mechanismus der *Racemisierung* diskutiert Vf. einige vorläufige Formulierungen. — Zur Unters. der Beziehungen zwischen Racemisierung u. *Komplexsalz-bldg.* wurde *Bernsteinsäurediäthylester* (II), *Chlorbernsteinsäuredimethylester* (III) u. *Brombernsteinsäuredimethylester* (I) in A. oder CH₃OH mit CaCl₂, CaBr₂ u. CaJ₂ unter vergleichbaren Bedingungen zur Rk. gebracht u. die abgeschiedenen Komplex-verb. entweder analysiert oder, falls sie sich nicht analysenrein abschieden, das direkt titrierbare Halogen pro Gesamthalogen (nach Hydrolyse mit starkem alkoh. Alkali) bestimmt. Die Ergebnisse zeigt die folgende Tabelle, in der die Ziffern die im Komplex mit einem Mol. CaHlg₂ verbundene Anzahl von Estermol. bedeuten.

	II	III	I
1 Mol. CaCl ₂ verbindet sich mit 1/2 Mol.	0 Mol.	0 Mol.	0 Mol.
1 „ CaBr ₂ „ „ „	1 „	1 „	0 „
1 „ CaJ ₂ „ „ „	2 „	1 „	1 „

NaBr bildet weder mit I noch mit II ein Komplexsalz. Komplexbldg. zwischen Katalysator u. Substrat ist demnach verbunden mit geringerer Racemisierungsgeschwindigkeit. Die untersuchten CaHlg₂-Esterkomplexe sind offenbar Einlagerungsverb., in denen das zentrale Ca-Ion die Dipole des Carbonyls anlagert. — Zwecks opt. Spaltung der *Methyläthylbromessigsäure* wurde aus den Komponenten der *Methyläthylbromessigsäure*-(-)-*menthylester*, C₁₅H₂₇O₂Br, Kp._{15,5} 153—154° (unkorr.), [α]_D in A. = -55,6°, dargestellt. Da er nicht kristallisierte, ließ sich mit ihm die opt. Spaltung nicht durchführen. Ebenso mißlang diese mittels Alkaloiden infolge auftretender HBr-Abspaltung. — Einw. von konz. HBr auf (+)-*Atrolactinsäure* (*rechtsdrehende Methylphenylglykolsäure*), [α]_D in A. = +27,4°, lieferte eine fast völlig intakte *rechtsdrehende Methylphenylbromessigsäure* (*rechtsdrehende Bromhydratopasäure*), C₉H₉O₂Br, [α]_D in A. = +1,52°. (Monatsh. Chem. 53/54. 791—812. Okt. 1929. Zürich, Techn. Hochschule.)

BEHRLE.

Max Bergmann und Werner Freudenberg, Über Gentiobial und die Ringstruktur des Glucals. (13. Mitt. über die ungesättigten Reduktionsprodukte der Zuckerarten.) (12. vgl. C. 1929. II. 1153.) Um die Konst. des Glucals definitiv sicherzustellen, fehlte noch der Beweis dafür, daß die O-Brücke nicht vom C₁ zum C₆ führt. Dies wird nunmehr nachgeholt, indem Gentiobiose (= 6-Glucosidoglucose) über Acetobromgentiobiose in bekannter Weise in *Gentiobial* bzw. in sein *Hexacetat* übergeführt, letzteres hydriert u. über das *Hydrogentiobial* mit Emulsin hydrolysiert wird. Dabei entstand neben Glucose eine Verb., die mit dem *Hydroglucal* ident. ist. Daraus folgt für das Glucal endgültig die Pyranstruktur, trotzdem es die Fichtenspankr. auf Furane gibt.

Versuche. *Heptacetylgentiobiose*, C₂₆H₃₆O₁₅, aus Heptacetylamygdalin durch hydrierende Spaltung mit Pd-Mohr (WIELAND-TAUSZ-PUTNOCKY) in Eg. aus CH₃OH lange Nadeln vom F. 178°, [α]_D²⁰ = +35,31° → 30,4° (Pyridin). Ist ll. in Chlf., Pyridin, Aceton, weniger in CH₃OH, A., fast unl. in PAe. u. W. — Daraus mit Pyridin u. Acetanhydrid *Octacetylgentiobiose*, C₂₈H₃₈O₁₅, F. 192—193,5°. — *Hexacetylgentiobial*, C₂₄H₃₂O₁₅, aus Acetobromgentiobiose mit Zn-Staub u. 75%ig. Eg. 3 Stdn. bei 0°. Aus Chlf. mit PAe. Krystalle vom F. 126°, [α]_D¹⁹ = -15,1° (Pyridin), ll. in Aceton, Chlf., weniger in CH₃OH, Alkohol, fast unl. in W., PAe. — *Gentiobial*, C₁₂H₂₀O₉, aus vorst. Verb. mit methylalkohol. NH₃ 24 Stdn. bei Zimmertemp. Aus wasserhaltigem A. Nadelchen vom F. 194°, [α]_D²³ = -5,8° (W.), ll. in W., wl. in A. Reduziert Fehling nicht, k. KMnO₄-Lsg. momentan. Rauchende HCl zers. schnell unter Violettfärbung u. Abscheidung dunkler Flocken. Gibt die dunkelbraune Ringkr. der Glucalkörper mit konz. H₂SO₄. Mit Resorcin, Amylalkohol u. sd. konz. HCl violette, dann weinrote Färbung; mit KILIANIS Reagens Violettfärbung. — *Hexacetylhydrogentiobial*, C₂₄H₃₄O₁₅, durch Hydrierung von Hexacetylgentiobial in Eg. mit Pd-Mohr. Aus W. Krystalle vom F. 132—133°, [α]_D¹⁸ = +11,1° (Pyridin), ll. in A., Ligroin, Essigester, weniger in Ä., Chlf. — *Hydrogentiobial*, (C₁₂H₂₀O₉)₂ + H₂O, aus vorst. Verb. mit methylalkoh. NH₃ 12 Stdn. bei 20°. Aus A. umkristallisiert, [α]_D²² = -9,9° (W.). Verliert bei 100°/0,5 mm über P₂O₅ nur 0,5 H₂O. Regeneriert bei der Acetylierung das vorst. Hexacetat. Bei der Spaltung mit Emulsin in 10%ig. Lsg. 2 Tage bei 37° entsteht *Hydroglucal*, C₆H₁₂O₄, aus A. mit PAe. Krystalle vom F. 86°, [α]_D¹⁷ = +16,3° (W.), neben Glucose. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2783 bis 2788. 6/11. 1929. Dresden, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Lederforsch.)

OHLE.

E. W. Mardles, *Löslichkeit von Cellulosederivaten*. I. (Vgl. C. 1923. IV. 504.) Die „Löslichkeitszahlen“ (ccm Verdünnungsmittel, die nötig sind, um in 5 ccm 5%ig. Nitrocellulose- oder Acetylcellulose einen Nd. hervorzurufen) werden für Acetonlsgg. u. Bzl., Toluol, Xylol, Pentan, PAe., Amylen, Heptylen, A. bzw. W. als Verdünnungsmittel u. für Lsgg. in Methylacetat, Amylacetat, Tolyacetat, Äthylformiat, Essigsäure bzw. Methylalkohol u. PAe. als Verdünnungsmittel bestimmt. Es sind viel größere Mengen Bzl. oder A. zur Fällung erforderlich als Pentan. Erhöhung der Temp. u. Erniedrigung der Konz. bewirkt ein Ansteigen der Löslichkeitszahlen. — Eine andere Methode zur Best. des Lösungsvermögens von Fll. für Cellulosederiv. besteht in der Messung der Temp. des Überganges eines Lösungsm. in ein Nichtlösungsm. Angabe der Übergangstemp. (Temp., bei der 5%ige Lsgg. beim Abkühlen trübe u. opalescent werden) für Acetylcellulose in Benzylalkohol, Tolyalkohol, Phenylacetat, Kresylacetat, Cyclohexanon, Cyclohexanol, o- u. m-Methylcyclohexanol. Die Übergangstemp. für Lsgg. von Acetylcellulose u. Nitroacetylcellulose in Benzylalkohol u. für Acetylcellulose in Benzylacetat als Funktion der Konz. c werden bestimmt; die c - t -Kurven ähneln den Löslichkeitskurven gewöhnlicher kristalliner Substanzen. Bei höheren Konz. kann die Temp. des Überganges homogener in gelatinöse Lsgg. viscosimetr. gefunden werden. Der Anstieg der Viscosität während der Gelatinierung von Acetylcellulose in Benzylalkohol (7 u. 10 g/ccm) bei 25° wird gemessen. Es gilt die Beziehung $\eta - \eta_0 = \alpha \cdot e^{kt}$ (k = Maß der Gelatinierung, t = Zeit, α = Konstante); die k -Werte in Abhängigkeit von der Temp. u. die maximale Gelatinierungstemp. ($k = 0$) in Abhängigkeit von der Konz. sind angegeben. Unterhalb 12° hört Benzylalkohol prakt. auf, ein Lösungsm. für Acetylcellulose zu sein, zwischen 12° u. der maximalen Gelatinierungstemp. wird ein Teil aufgel., während ein Teil in Gel-form übrig bleibt; diese Aggregation ist bezüglich der Zeit ein kinet. Vorgang. In den besten Lösungsm. ist der Dispersitätsgrad hoch, so daß hier eine Annäherung an die gewöhnliche Auflösung mit charakterist. niedrigerer Viscosität u. hoher Stabilität vorhanden ist. (Koll.-Ztschr. 49. 4—11. Sept. 1929. London.) KRÜGER.

E. W. Mardles, *Löslichkeit von Cellulosederivaten*. II. (I. vgl. vorst. Ref.) An Anisol-Benzylalkohol-Gemischen wird die Beziehung zwischen Quellungs- u. Lösungsfähigkeit untersucht. Nitrocellulose quillt in diesen Gemischen, wird aber nicht gel., Acetylcellulose quillt beträchtlich u. geht beim Erwärmen in Lsg.; Kopale verhalten sich ähnlich wie Acetylcellulose. Die Quellungsgeschwindigkeit der Nitrocellulose ist am größten, wenn die Quellung am größten ist. Quellungsmaximum der Acetylcellulose bei derselben Zus. (30% Anisol), wo die Lösungsfähigkeit (gemessen durch die Temp. der Nd.-Bldg. oder Gelatinierung) am höchsten ist. Das beste Lösungsmittelgemisch für Kaurikopal hat prakt. dieselbe Zus. wie das Gemisch, in dem Zanzibarkopal am meisten quillt. Kaurikopal ist in Anisol beim Erwärmen l., fällt aber beim Abkühlen unter 20° wieder aus; Benzylalkohol-Zusatz beschleunigt die Lösungsfähigkeit, u. die Lsgg. sind bei tieferen Temp. stabil. — In Phenol-Anisol-Gemischen zeigt die Quellung von Nitrocellulose kein Maximum. — Die charakterist. Lösungsfähigkeit der Lösungsm.-Gemische ist mit der Erhöhung der Quellung zu erklären. Die Unterschiede zwischen Lösungsm. u. Lsg. sind dann am größten, wenn die Zus. des Lösungsm.-Gemisches annähernd derjenigen entspricht, bei der die Viscositätskurve am stärksten durchgebogen u. das Lösungsvermögen der Gemische groß ist. Auch bei guten Lösungsm. wie Aceton wird durch Zusatz von A. oder Gemischen von A. u. Bzl. das Lösungsvermögen für Acetylcellulose gesteigert. Die Löslichkeit von Acetylcellulose in Mischungen von 3 Nichtlösern (Methyläthylketon + Butylformiat + A. oder Aceton + Bzl. + A.) wird in Diagrammen gezeigt. Die Oberflächenspannung der Lsgg. variiert regelmäßig mit der Änderung des Lösungsgrades. Das Maximum des Lösungsvermögens eines Benzylalkohol-Cyclohexanon-Gemisches für Acetylcellulose liegt bei 75% Cyclohexanon; bei dieser Zus. sind die Lsgg. am wenigsten viscos, sehr dicht u. haben eine größere Oberflächenspannung. — Die Löslichkeit von Cellulosederiv. in Gemischen von 2 oder mehr Nichtlösern beruht darauf, daß bei gewissen Gemischen die Affinität zwischen den reaktionsfähigen Gruppen der Cellulosederiv. u. der Lösungsm.-Moll. ein Maximum erreicht durch die besondere räumliche Anordnung u. das ineinandergreifen der verschiedenen Moll. in dem Komplex. (Kolloid-Ztschr. 49. 11—16. Sept. 1929. London, Imp. Coll. of Science and Techn.) KRÜGER.

Erik Hägglund und **F. W. Klingstedt**, *Über das Absorptionsspektrum der Ligninderivate im Ultraviolett*. Wenn das Ligningerüst aus einem stark ungesätt. Körper besteht oder einen aromat. Kern enthält, so muß es im mittleren Ultraviolett eine

ausgeprägte selektive Absorption besitzen. Vff. sind der Ansicht, daß aus den von HERZOG u. HILLMER (C. 1929. II. 555) ausgeführten Messungen an der nach KLASON dargestellten α -Ligninsulfosäure keine bündigen Schlüsse gezogen werden können, da die von HERZOG u. HILLMER gefundene Ähnlichkeit der Absorptionskurve des Lignins mit der des Isoeugenols u. Coniferins nur sehr allgemeiner Art ist u. da man ferner nach Ansicht der Vff. nur aus quantitativen Unters. über das Absorptionsspektrum von auf möglichst schonende Weise dargestellten Ligninderivv. Anzeichen finden kann, welchem Typ der Grundkörper des Lignins angehört. Vff. führen Messungen an Amyllignin aus Fichten-, Buchen- u. Birkenholz, sowie an Äthyllignin u. Lignosulfosäure aus Fichtenholz aus. Die Spektren sind im Typus ähnlich, doch in den Einzelwerten verschieden. Übereinstimmend absorbieren die beiden aus Fichtenholz dargestellten Alkylignine, sowie die beiden Derivv. aus Laubholz. Bei der Berechnung des molekularen Extinktionskoeffizienten wurde auf Grund der Ergebnisse von HÄGGLUND u. URBAN (C. 1927. II. 1468. 1928. II. 139) ein Molekulargewicht von 400 benutzt. Die Ergebnisse der Vff. zeigen, daß die selektive Absorption ziemlich stark ist. Dadurch wird für das Lignin ein rein aliph. Aufbau ausgeschlossen. Am einfachsten erklären sich die Resultate durch die Annahme eines aromat. Rings im Grundkörper des Lignins. Vff. weisen aber darauf hin, daß auch andere carbo- oder heterocycl. Ringe in Frage kommen.

Versuche (mit O. Lund). Die Substanzen wurden in abs. alkoh. Lsg. untersucht. Im äußersten Ultraviolett wurde wegen der Eigenabsorption des A. in wss. Lsg. gearbeitet. Als Lichtquellen wurden der Fe-Cd u. der Cu-Cu-Funken benutzt. Der Extinktionskoeffizient wurde nach $\epsilon = k/c \cdot d (\log t_1/t_0)$ berechnet. (c molare Konz., d Schichtdicke in cm, t_0 Expositionszeit des Lösungsm., t_1 Expositionszeit der Lsg., k Schwärzungskonst. der photograph. Platte.) — Die Alkylignine wurden durch 1-std. Kochen von 50 g Holzmehl mit 500 cm des betreffenden Alkohols u. 5 cm konz. HCl (bei Äthyllignin 40 cm) dargestellt. Weitere Aufarbeitung beim Amyllignin: Filtrieren, mit W. ausschütten, Amylalkohol im Vakuum bei 55–60° abdestillieren, Rückstand in 2%ig. NaOH aufnehmen, in 1%ig. HCl eingießen. In Eg. lösen u. durch Wasserzusatz wieder ausfallen (3–5-mal). Aufarbeitung beim Äthyllignin: Filtrieren, mit Soda neutralisieren, filtrieren, A. abdestillieren u. weiter wie beim Amyllignin. Lignosulfosäure: aus HCl-Lignin durch 48-std. Erhitzen mit wss. schwefliger Säure im Rohr auf 90°. Filtrieren, auf W.-Bad erhitzen, mit $PbCO_3$ neutralisieren, filtrieren, H_2S einleiten, filtrieren, im Vakuum eindampfen, Lignosulfosäure mit abs. A. herauslösen u. mit A. fällen. (Svensk Kem. Tidskr. 41. 185–90. Aug. 1929. Abo, Akademie, Inst. f. Holzchemie.)

WILLSTAEDT.

Lothar Wöhler und Al. Weber, Neue Salze der Knallsäure. III. (II. vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 50 [1917]. 586.) Die Salze wurden durch Schütteln von 1–1,5 g Knallquecksilber mit der 10-fachen Menge der Amalgame in 20 cm CH_3OH (über BaO getrocknet) dargestellt, bis $SnCl_2$ in der Lsg. kein Hg mehr erkennen ließ. Bei den Erdalkalisalzen wurden bei ca. -10° gearbeitet. Darauf wurde im N-Strom in gekühlten trockenen Ä. filtriert. Die Erdalkalisalze wurden nur mit Krystall- CH_3OH , das NH_4 - u. Mg-Salz nur als Doppelsalze mit Knallsilber erhalten. Die trockenen, in CH_3OH unl. Fulminate sind gegen Feuchtigkeit u. CO_2 beständiger als die Doppelfulminate. Knallquecksilber wird durch Gießen einer gesätt. NH_4OH -Lsg. in gekühlte verd. Essigsäure umkrystallisiert. Die Analyse der Salze erfolgte nach PHILIP (C. 1912. II. 874) durch Lösen in überschüssigem Thiosulfat u. Rücktitrierung mit J.

Versuche. CNOAg. D. 1,92. — **CNOK**, Spieße durch Verdunsten der methylalkoh. Lsg., stark hygroskop., schwerer l. in A. u. Aceton als voriges, in der Flamme sehr scharf explodierend. D. 1,80. Mol.-Gew. wurde kryoskop. in W. n. gefunden. — **CNOAg**. D. 4,09. Gibt in 0,5%ig. Anilinlsg. das einfache Mol.-Gew. Bei größerer Konz. entsteht **CNOAg**, $2 C_6H_5 \cdot NH_2$, am besten durch Sättigen bei 40°, spießförmige Krystalle. — $NH_4[Ag(ONC)_2]$. Lsg. von CNOAg u. NH_4J in CH_3OH in Ä. hineinfltrieren. Krystalle, weniger explosiv als CNOAg. — $Mg[Ag(ONC)_2]$. Analog mit $MgCl_2$. Krystalle, l. in W. u. A., heftig detonierbar. — $Ca(ONC)_2 + CH_3OH$ u. $Sr(ONC)_2 + CH_3OH$ fallen leicht ölig aus u. erstarren langsam zu heftig detonierenden Krusten, ll. in W. $Ba(ONC)_2 + CH_3OH$, sternförmige Nadeln. — Die Fulminate addieren Pyridin (meist 2 Moll.) zu gut krystallisierten u. schwacher verpuffenden Verb., welche aus den betreffenden Salzen u. Pyridin oder auch durch Schütteln einer Lsg. von Knallquecksilber in Pyridin mit den Amalgamen erhalten werden. Dieselben sind l. in CH_3OH , A., unl. in Ä., Bzl. u. geben einen Teil des Pyridins schon an Ä. im Soxhlet ab. $Zn(ONC)_2 \cdot 2Py$.

$CuONC$, 2 *Py*. $AgONC$, *Py*. $Cd(ONC)_2$, 2 *Py*. $Hg(ONC)_2$, 2 *Py*, glimmerähnliche Blättchen. $Pb(ONC)_2$, 2 *Py* (?), sehr zersetzlich. Die Alkali- u. Erdalkalifulminate verbinden sich nicht mit Pyridin, sind auch darin unl. — Die Entzündungstemp. der Fulminate liegen bei 150—170°, die der *Py*-Verbb. ca. 20° tiefer. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2742—48. 6/11. 1929.)

LINDENBAUM.

Lothar Wöhler und A. Berthmann, *Neue Salze der Knallsäure*. IV. (III. vgl. vorst. Ref.) Als schwache Säure neigt die Knallsäure wie die Blausäure zur Bldg. von Komplexen, worauf schon die Löslichkeit des Knallquecksilbers in KCN, Thio-sulfat, KJ , HNO_3 , NH_4OH , Anilin, Pyridin usw. schließen läßt. Vff. haben zahlreiche neue Komplexsalze dargestellt. — 2 $Hg(ONC)_2$, $Na_2S_2O_3$. Darst. in k. W. (24 Stdn.). Blättchen, beim Erhitzen ohne Knall verglimmend, durch W. zers. — $Hg(ONC)_2$, *NaCl*. Gesätt. *NaCl*-Lsg. bei 80° mit $Hg(ONC)_2$ sättigen. Perlmutterglänzende Blättchen, durch W. zers. — $Hg(ONC)_2$, *KBr*, Blättchen, mit starker Rauchentw. verglimmend. — Die Doppelsalze mit $CaCl_2$ u. $MgCl_2$ bilden Blättchen mit ähnlichen Eigg. — $Zn(ONC)_2$, 2 NH_3 . Durch Schütteln einer Lsg. von $Hg(ONC)_2$ in 25%ig. NH_4OH mit *Zn*-Amalgam, Prismen mit A. u. Ä. waschen. Beim Erhitzen verpuffend, in der Flamme verknistern. NH_3 sehr fest gebunden, auch bei 100° über P_2O_5 keine Zers. — $Mn(ONC)_2$, 2 NH_3 . Durch Schütteln von $Hg(ONC)_2$ in NH_3 -gesätt. trockenem CH_3OH mit *Mn*-Amalgam im N-Strom. Zuerst brauner Nd., dann weiße Krusten, jetzt im N-Strom filtrieren, weiter mit *Mn*-Amalgam schütteln, weißes Pulver mit Ä. waschen, über H_2SO_4 trocknen. — *Na-Nickelfulminat*, $Na_2[Ni''(ONC)_4] + 5 H_2O$. Aus *NaONC*-Lsg. mit $NiSO_4$, Filtrat im Vakuum über P_2O_5 verdunsten. Hellbraune Nadeln aus W., an der Luft verwitternd, wasserfrei scharf detonierend. — *K-Kobaltfulminat*, $K_3[Co'''(ONC)_{11}] + 22 H_2O$. Ebenso mit $CoSO_4$, wobei die erst dunkelgrüne Lsg. infolge Oxydation bald braun wird. Gelbe Nadeln aus W., sehr zersetzlich, wasserfrei heftig detonierend. — *Na-Platofulminat*, $Na_2[Pt''(ONC)_4] + 5 H_2O$. Aus *NaONC* u. $PtCl_2$. Farblose Nadeln, welche im Exsiccator in ein dunkelrotes wasserfreies Salz übergehen. Dieses wird an der Luft oder bei 80—100°, auch beim Befeuchten mit A. ohne Gewichtsveränderung farblos. Die rote Form ist eine unbeständige Zwischenstufe. Auch beim Eindunsten der wss. Lsg. entstehen mehrere wasserhaltige Arten, hellgelbe Nadeln u. dichroit., rötlichbraun-blaue Spieße, welche beide bald in die farblosen Nadeln übergehen. — *Ca-Platofulminat*, $Ca[Pt(ONC)_4] + 5 H_2O$. Aus vorigem mit $CaCl_2$. Dichroit., schwefelgelb-blaue Prismen, wasserfrei dunkelgrün, bronzeglänzend, heftig detonierend, hyroskop. Das wasserhaltige Salz leuchtet wie das analoge Cyanid unter Röntgenstrahlen gelbrün. — *Sr-Platofulminat*, $Sr[Pt(ONC)_4]$. Dunkelrote, grün metallglänzende Nadelbüschel, bei gestörter Krystallisation wasserhaltige, gelbliche Krystalle, welche schnell W. verlieren. — *Ba-Platofulminat*, $Ba[Pt(ONC)_4] + 3 H_2O$, farblose, aus w. Lsg. wasserfreie zinnoberrote, blauschimmernde Prismen. — *Na-Palladofulminat*, $Na_2[Pd(ONC)_4] + 5 H_2O$. Aus *NaONC* u. $Pd(NO_3)_2$. Farblose Nadeln aus W., unl. in A., wasserfrei heftig detonierend, auch durch Schlag. — *Na-Aurofulminat*, $Na[Au(ONC)_2]$. Aus *NaONC* u. $AuCl_3$ bei 60° oder auch aus HNO_3 (D. 1,4), A., etwas $NaNO_2$ u. $AuCl_3$. Farblose, perlmutterglänzende Blättchen. — *Na-Cuprofulminat*, $Na[Cu(ONC)_2]$. Aus *NaONC* u. Cu_2Cl_2 bei 80°, h. filtrieren. Farbloses Krystallmehl aus W., heftig detonierend. — *Sr-Dicuprofulminat*, $Sr[Cu_2(ONC)_4] + 2 H_2O$. Aus $Sr(ONC)_2$ u. Cu_2Cl_2 . Mrk. farblose Krystalle. Gibt das W. schwer ab u. detoniert heftig. — *Cu-Dicuprofulminat*, $Cu''[Cu_2(ONC)_4] + 2 H_2O$. Aus gesätt. *Na-Cuprofulminat*lsg. u. $Cu(NO_3)_2$. Hellgrüne Blättchen, sonst wie voriges, von starker Initialwrkg. — *Di-Na-Cuprofulminat*, $Na_2[Cu(ONC)_3] + 3 H_2O$. Aus *NaONC* u. weniger Cu_2Cl_2 in der Kälte, im Vakuum eindunsten. Farblose Nadeln, leichter l., schwerer detonierbar. Gibt das W. über P_2O_5 nicht ab. — *Ca-Cuprofulminat*, $Ca[Cu(ONC)_3] + 3 H_2O$. Ebenso aus $Ca(ONC)_2$ bei 30—40°. Farblose Krystalle aus lauwarmem W. (Kohle). — *Sr-Cuprofulminat*, $Sr[Cu(ONC)_3] + 6 H_2O$. Aus $Sr(ONC)_2$ u. *Sr-Dicuprofulminat*. Farblose Prismen. — *Ba-Cuprofulminat*, $Ba[Cu(ONC)_3] + 4 H_2O$. Aus $Ba(ONC)_2$ u. Cu_2Cl_2 . Prismen aus W. — Knallsäure, C: N·OH, u. Blausäure, C: N, selbst u. ihre einfachen u. komplexen Salze sind einander sehr ähnlich u. dürften daher strukturanalog sein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2748—58. 6/11. 1929. Darmstadt, Techn. Hochsch.) LB.

G. S. Whitby und H. Greenberg, *Dialkylschwefeldicarbothionate*. Die von VON BRAUN u. STECHLE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36 [1903]. 2275) entdeckte Methode zur Überführung von Thiuramdisulfiden in die entsprechenden Monosulfide mittels KCN läßt sich auch für die Umwandlung der Disulfide von Xanthogensäuren, die sich

von den einfacheren aliph. Alkoholen ableiten, anwenden. Die Rk. verläuft dabei nach der Gleichung:

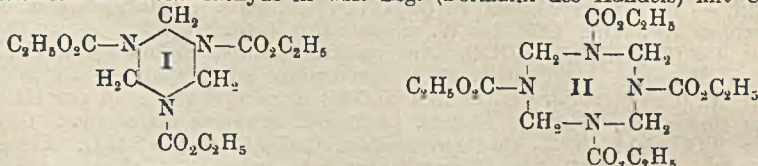


Die dabei entstehenden, kurz als Xanthogenmonosulfide bezeichneten Verbb. sind stark gelb gefärbte, die Disulfide entweder farblose, oder schwach gelb gefärbte Substanzen. Die meisten dieser Körper lassen sich bei 0,5 mm unzers. dest., sind fast geruchlos u. sehr beständig. Die Konst. des *Dicarbäthoxymonosulfids*, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO})_2\text{S}$, das aus dem Disulfid erhalten wurde, konnte durch Synthese aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{COSK}$ u. Äthylchlorcarbonat sichergestellt werden.

Versuche. Die verschiedenen Xanthogendisulfide wurden durch Zugeben einer konz. wss. J-Lsg. zu einer k. wss. Lsg. des entsprechenden Na- oder K-Xanthats hergestellt. Zur Überführung in die Monosulfide wurde zu einer Lsg. des Disulfids in der 5-fachen Menge A. eine konz. Lsg. von KCN in gleichen Teilen W. u. A. zugefügt, 1 Stde. bei 0—10° unter Umrühren stehen gelassen, W. zugegeben u. das Monosulfid abgetrennt. — *Dimethylschwefeldicarbothionat* (*Dimethylxanthogendisulfid*), $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{CS})_2\text{S}_2$. Aus A. F. 22—25,5°. — *Dimethylschwefeldicarbothionat* (*Dimethylxanthogenmonosulfid*), $(\text{CH}_3\text{OCS})_2\text{S}$. Gelbe Nadeln, F. 55°. — *Diäthylschwefeldicarbothionat* (*Diäthylxanthogenmonosulfid*), $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CS})_2\text{S}$. Aus A. F. 52°. — *Di-n-propylschwefeldicarbothionat* (*Di-n-propylxanthogendisulfid*), $(\text{C}_3\text{H}_7\text{OCS})_2\text{S}_2$. Blaßgelbes Öl, Kp._{0,5} 150 bis 155°. — *Di-n-propylschwefeldicarbothionat* (*Di-n-propylxanthogenmonosulfid*), $(\text{C}_3\text{H}_7\text{OCS})_2\text{S}$. Tief goldgelbes Öl, Kp._{0,5} 135—136°. — *Diisopropyldischwefeldicarbothionat* (*Diisopropylxanthogendisulfid*). Aus A. F. 58,5°. — *Diisopropylschwefeldicarbothionat* (*Diisopropylxanthogensulfid*). Aus A. stark gelbe Krystalle, F. 54°. — *Di-n-butylschwefeldicarbothionat* (*Di-n-butylxanthogendisulfid*), $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O} \cdot \text{CS})_2\text{S}_2$. Blaßgelbes Öl. D.²² 1,158. — *Di-n-butylschwefeldicarbothionat* (*Di-n-butylxanthogenmonosulfid*), $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O} \cdot \text{CS})_2\text{S}$. Tiefgelbes Öl. D.²² 1,121. — *Diisobutylschwefeldicarbothionat* (*Diisobutylxanthogendisulfid*). Blaßgelbes Öl. Kp._{0,5} 161—164°. — *Diisobutylschwefeldicarbothionat* (*Diisobutylxanthogenmonosulfid*). Goldgelbes Öl. D.²² 1,126. — *Diisoamylschwefeldicarbothionat* (*Diisoamylxanthogenmonosulfid*), $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OCS})_2\text{S}$. Tief gelbes Öl — *Diäthylschwefeldicarboxylat* (*Dicarbäthoxymonosulfid*), $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO})_2\text{S}$. Aus dem Disulfid oder aus einer Suspension von BENDERS Salz in Ä. u. Chlorameisensäureäthylester. Blaßgelbes Öl, D.²³ 1,158. — *Benzylsulfid*. Aus Benzyltetrasulfid mit KCN in A. F. 70,5—71°. — Phenylsulfid (F. 61,5°) wurde bei der Behandlung mit KCN unverändert zurückgehalten. (Trans. Roy. Soc. Canada [3] 23. Sect. III. 21—24. Jan. 1929. Montreal, MC GILL Univ.)

POETSCH.

Michele Giua und Giovanni Racciu, Untersuchungen über die Verharzung. I. *Über die Kondensation von Formaldehyd mit gewöhnlichem Urethan.* (Vgl. C. 1926. I. 639.) Die Kondensation von Formaldehyd mit Urethan ist schon von BISCHOFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36 [1903]. 39) u. von CONRAD u. HOCK (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36 [1903]. 2206) untersucht worden, die die Bldg. eines öligen Prod. bemerkten, aber nur eine krystallin. Verb. vom F. 100—102° näher prüften, die sie als *Dimeres des Anhydroformaldehydurethans* ansprachen. — Vf. nimmt die Unters. wieder auf, um den Einfluß der Azomethingruppe —N:C< auf die Verharzung darzulegen. Kondensation des Formaldehyds in wss. Lsg. (Formalin des Handels) mit Urethan



in Ggw. von konz. HCl durch Kochen auf dem W.-Bade unter Rückfluß liefert als Rk.-Prod. ein Öl, das, entweder an der Luft oder im Vakuumexsikkator sich selbst überlassen, Tendenz zeigt, sich zu kondensieren. Das Öl wird mit Ä. aufgenommen, filtriert u. nach dem Abdunsten des Lösungsm. im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Analyse ergab auf *Methylenurethan*, $\text{C}_1\text{H}_4\text{O}_2\text{N} = \text{CH}_2 : \text{N} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, stimmende Werte. Beim 4—5-std. Kochen dieser Verb. mit verd. Essigsäure unter Rückfluß wird die krystallin. Verb. vom F. 101—102° von BISCHOFF (l. c.) u. CONRAD u. HOCK (l. c.) erhalten, sie krystallisiert nach dem Zufügen von W. aus. Die kryoskop. Mol.-Gew.-Best. jedoch zeigte, daß die Verb. nicht dimer, sondern das *trimere Methylenurethan*, $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{N}_3$, darstellt. Die Verb. könnte analog dem trimeren Formaldehyd

durch Formel I wiedergegeben werden. — Wird das ölige Rk.-Prod. mit Eg. auf dem Sandbade bis zur völligen Entfernung der Säure erhitzt, so entsteht ein hartes gelbliches, in Bzl. l. Harz. Die kryoskop. Mol.-Gew.-Best. zeigt, daß tetrameres Methylurethan, $C_{16}H_{28}O_8N_4$, vorliegt. Der Verb. könnte Formel II zugelegt werden. (Atti R. Accad. Scienze Torino 64. 300—04. 1929. Turin, Techn. Hochschule.) FIEDLER.

Friedrich Emich, *Über die Beobachtung von Schlieren bei chemischen Arbeiten*. II. Mitt. (I. vgl. C. 1929. I. 974.) Vi. teilt Beispiele für die Anwendungsmöglichkeiten der in der I. Mitt. entwickelten Methodik mit. Die Beschreibung der apparativen Einzelheiten wird ergänzt. Die Schlierenmethode eignet sich zur raschen Feststellung des Reinheitsgrades von organ. Fl. Z. B. gibt Bzl., das 1—1,5% Toluol enthält, mit reinem Bzl. noch wahrnehmbare Schlieren, ebenso Toluol + 2% Bzl. mit reinem Toluol, Benzol + 0,3% Thiophen mit reinem Bzl., Thiophen + 0,3% Bzl. mit reinem Thiophen. In den Xylenen machen sich erst Beimengungen von 15—25% der Isomeren bemerkbar. Methanol + 0,25% Aceton gibt Schlieren mit reinem Methanol, Aceton + 2% Methanol mit reinem Aceton, Äthylidenchlorid + 0,1% Äthylchlorid mit reinem Äthylidenchlorid, Chlf. + 0,5% CCl_4 mit reinem Chlf., CCl_4 + 0,5% Chlf. mit reinem CCl_4 , W. + 0,06% Glycerin mit reinem W. — Die Brechungsindices von Bzl.-Toluolgemischen weichen von den nach der Mischungsregel berechneten ab, die maximale Abweichung findet sich bei 60—70% Toluol; vgl. die Kurve im Original. — Ausführlich beschrieben wird die Anwendung der Schlierenmethode zur Kontrolle von fraktionierten Destst. u. Krystallisationen, auch für Fälle, wo konstant sd. Gemische oder Eutektica auftreten. Die Methodik eignet sich ferner zum Studium der Überführung von wl. Substraten (Fibrin, koaguliertes Hühnereiweiß) in l. Stoffe durch Fermente. Die Verss. wurden mit verschiedenen Pepsinpräparaten ausgeführt. — Auch beim Zusammenfließen von Fl. mit gleichem Brechungsindex (z. B. Lsgg. von $NaNO_3$ u. KCl, beide mit $n_D^{18} = 1,3391$, Harnstoff u. NaCl, beide mit $n_D^{23} = 1,3362$, Toluol u. Bzl. + Essigester), sowie bei der Neutralisation von ca. 1-n. HCl mit der gleichbrechenden 0,7-n. NaOH treten Schlieren auf, die als D-Schlieren bezeichnet werden u. auf Wechselwrgg. der beiden Fl. in der Mischungszone zurückzuführen sind. — Bei gleichbrechenden Fl., die keine Schlieren geben, lassen sich Identitätsprüfungen in der Weise durchführen, daß man der einen Fl. einen Stoff zusetzt, der zwar den n_D stark beeinflusst, aber die D. nur wenig verändert (z. B. für wss. Lsgg. Pyridin); nunmehr läßt sich ein ursprünglich vorhandener D.-Unterschied durch Schlierenbildg. erkennen. (Monatsh. Chem. 53/54. 312—60. Mit 2 Tafeln. Okt. 1929. Graz, Techn. Hochschule.) OSTERTAG.

L. Bert und M. Anglade, *Über ein neues Verfahren der Synthese des Propenylbenzols, des Propenylbenzols und ihrer Homologen*. BERT (C. 1925. II. 1271) hat gezeigt, wie man, ausgehend von $R'MgX$ u. 1,3-Dichlorpropen, schließlich zu Cinnamylalkyläthern, $R'CH:CH:CH_2 \cdot O \cdot R''$, gelangt. Als Vff. nun versuchten, diese Äther mittels Na u. A. zu den Phenylpropyläthern zu hydrieren, erfolgte unerwartete Spaltung in Propenylbenzol, $R'CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, Propenylbenzol, $R'CH:CH:CH_3$, bzw. ihre Homologen, u. $R'OH$. Dieses neue Verf. verdient Interesse, weil man von leicht zugänglichen Materialien aus zu den noch wenig bekannten Homologen des Propenylbenzols gelangen kann. — Beispiel: 92 g Na unter 200 ccm Toluol in Pulver überführen, an kräftigem Kühler Lsg. von 109 g [2,4-Dimethylcinnamyl]-n-butyläther in 100 ccm absol. A. u. dann allmählich 400 ccm absol. A. zugeben, bis zur Lsg. des Na erhitzen, weiter wie üblich. Man erhält 38 g KW-stoffgemisch von $Kp_{15} 87—92^\circ$ bzw. $Kp_{730} 199—201^\circ$, ferner unveränderten Äther, welcher wieder verwendbar ist. Trennung der KW-stoffe durch Fraktionierung unmöglich. Will man den gesätt. KW-stoff isolieren, so gibt man in Chlf.-Lsg. bei 0° u. im diffusen Licht Br bis zur schwachen Rotbraunfärbung zu u. fraktioniert im Vakuum, wobei der gesätt. KW-stoff zuerst übergeht. Man kann das Dibromid des ungesätt. KW-stoffs mit Zinkstaub u. A. reduzieren, aber es ist vorzuziehen, das KW-stoffgemisch mit gesätt. HBr-Eg. im Überschuß zu schütteln u. dem gebildeten Hydrobromid mittels Pyridins HBr zu entziehen. Man findet mehr ungesätt. als gesätt. KW-stoff. — 1,3-Dimethyl-4-propenylbenzol, $C_{11}H_{16}$, bewegliche, süß riechende Fl., $Kp_{18} 92^\circ$, $Kp_{735} 206—207^\circ$ (korr.), $D_{10} 0,8786$, $n_D^{19} = 1,501$, $M_D = 49,83$ (ber. 49,40). — 1,3-Dimethyl-4-propenylbenzol, $C_{11}H_{14}$, bewegliche, angenehm riechende Fl., $Kp_{20} 100^\circ$, $Kp_{735} 213—215^\circ$ (korr.), $D_{17,5} 0,9096$, $n_D^{17,5} = 1,540$, $M_D = 50,37$ (ber. 48,93). Dibromid, $C_{11}H_{14}Br_2$, Öl, $Kp_{22} 178^\circ$, $D_{17,5} 1,5435$, $n_D^{17,5} = 1,586$, $M_D = 66,53$ (ber. 64,93). Hydrobromid, $C_{11}H_{15}Br$, bewegliche, schwach süß riechende Fl., $Kp_{15} 138^\circ$, $D_{19,5} 1,233$, $n_D^{19,5} = 1,545$, $M_D = 58,21$ (ber. 57,16). (Compt. rend. Acad. Sciences 189. 645—46. 21/10. 1929.)

LINDENBAUM.

Oscar L. Brady, James N. E. Day und Cedric V. Reynolds, *Die Reduktion von Nitroverbindungen in Pyridinlösung*. Zur Red. von festen Nitroverb., die in A. oder wss. A. sehr schwer l. sind, mit H_2S oder $(NH_4)_2S$ läßt sich mit ausgezeichneter Ausbeute in Pyridinlg. mit oder ohne Ggw. von NH_3 oder Piperidin arbeiten. — 2,4-Dinitro-*N*-methylanilin gab beim Sättigen einer Suspension in Pyridin u. etwas wss. NH_3 mit H_2S u. Erwärmen auf 100° unter Durchleiten von H_2S (2 Stdn.) 60% an 4-Nitro-2-amino-*N*-methylanilin. — Durch Einw. von H_2S auf eine Lsg. der Nitroverb. in Pyridin unter Zufügen von etwas mehr als der berechneten Menge wss. NH_3 wurden in guter Ausbeute erhalten 4-Nitro-*m*-phenyldiamin aus 2,5-Dinitroanilin sowie 5-Nitro-2,4-toluyldiamin aus 2,5-Dinitro-*p*-toluidin u. 5-Nitro-3,4-toluyldiamin aus 3,5-Dinitro-*p*-toluidin. — Zu einer halb mit H_2S gesatt. Mischung von Pyridin mit etwas mehr als der berechneten Menge wss. NH_3 wurde eine Lsg. von 4,6-Dinitro-*N*-methyl-*m*-toluidin in Pyridin gegeben, mit Eis gekühlt u. heftig gerührt. Es entstand 6-Nitro-4-amino-*N*-methyl-*m*-toluidin, $C_8H_{11}O_2N_3$, dunkelrote Nadeln aus h. W. oder verd. A., F. 180° . Die NH_2 -Gruppe muß zur Methylaminogruppe in *o*-Stellung stehen, denn mit HNO_3 bildete sich 5-Nitro-1,6-dimethylbenzotriazol-1,2,3, $C_8H_9O_2N_3$, hellbraune Nadeln aus A., F. 203° . — Durch Einw. von H_2S auf eine Lsg. der Nitroverb. in Pyridin + etwas W. bei 100° wurden in guter Ausbeute reduziert *m*-Dinitrobenzol zu *m*-Nitroanilin u. α -Nitronaphthalin zu α -Naphthylamin, bei letzterem unter Zufügen von etwas NH_3 . — Durchleiten von H_2S durch eine h. Mischung von Pyridin u. etwas Piperidin unter Zufügen von 2,4,6-Trinitrotoluol während einer Stde., $1\frac{1}{2}$ std. Durchleiten von H_2S unter Weitererhitzen lieferte 6-Nitro-2,4-diaminotoluol, F. 130 bis 131° . — Sättigen einer Lsg. von Piperidin in Pyridin mit H_2S , Abkühlen auf 0° u. langsames Zufügen einer gut gekühlten Lsg. von 2,4,6-Trinitrotoluol in Pyridin ergab in ca. 20% Ausbeute 2,6-Dinitro-4-aminotoluol, F. 171° . (Journ. chem. Soc., London 1929. 2264—66. Okt. London, Univ. Coll., Ralph Forster Lab.) BEHRLE.

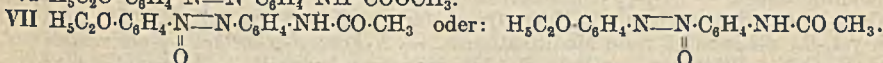
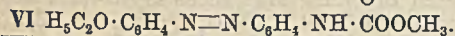
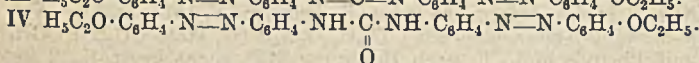
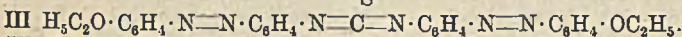
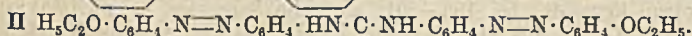
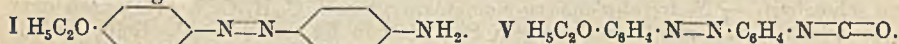
John William Baker, *Die Natur des alternierenden Effekts in Kohlenstoffketten*. 31. Mitt. *Der dirigierende Einfluß von pseudosauren Systemen in der aromatischen Substitution*. Nitrierung von pseudosauren Phenylnitromethanen und ihren Salzen. (30. vgl. BAKER u. INGOLD, C. 1929. I. 2750.) Vf. untersucht die Genesis der dirigierenden Einflüsse bei der aromat. Substitution für den etwas verwickelten Fall, daß Ionenbildg. eine Ladung in bestimmter Entfernung vom Kern schafft u. die Seitenkette eine Struktur hat, die die Übertragung dieser Ladung auf das dem Kern benachbarte Atom mittels tautomerer Umwandlung zuläßt. Er greift den Fall von Verb. heraus, bei denen Phenyl mit der „Pseudostellung“ der pseudosauren Gruppe verknüpft ist u. wählt das vergleichende Studium der Substitutionsverhältnisse bei pseudosauren Phenylnitromethanen u. ihren Salzen. Die Nitrierung des *Na*-Salzes des Phenylcyanitromethans nach den Angaben von FLÜRSCHHEIM u. HOLMES (C. 1928. I. 2711), die *o,p*-Prodd. liefert u. die in den Händen des Vf. nicht als so glatt gehende Rk. erschien, wie sie sich nach den Angaben von FLÜRSCHHEIM u. HOLMES darstellt, ist zu diesem vergleichenden Studium ungeeignet, da die metallfreie Pseudosäure zu instabil ist, um sich nitrieren zu lassen. Vergleichbare Ergebnisse lieferten die Nitrierungen des α -Nitrophenyllessigsäureäthylesters gegenüber der seines Li-Salzes u. des Phenylnitromethans gegenüber der seines K- u. Na-Salzes.

Die Darst. von α -Nitrophenyllessigsäureäthylester, $C_{10}H_{11}O_4N = C_6H_5 \cdot CH(NO_2) \cdot CO_2C_2H_5$ (I), aus Phenyllessigsäureäthylester u. Äthylnitrat in A. (+ Na) wurde nach dem Verf. von WISLICENUS u. ENDER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35 [1902]. 1707) durchgeführt. I ließ sich gut reinigen als das Li-Salz, $C_{10}H_{10}O_4NLi$, C_2H_5OH , Nadeln aus h. absol. A. mit 1 Mol. Krystallalkohol, das bei 150° verloren wurde, F. des wasserfreien Salzes 200° . Das sich während der ursprünglichen Kondensation ausscheidende Na-Salz scheint nach seinen Rkk. kein Salz von I zu sein. Die glatt verlaufende Nitrierung von I mit HNO_3 (D.¹⁵, 1,497) bei -15° lieferte ein Mononitrierungsprod. mit 84% an *m*-Deriv., während die Mononitroderiv. aus dem Salz nur 29% des *m*-Deriv. enthielten, was den Erwartungen der Theorie entsprach, wonach die anion. Ladung des α -C-Atoms im Verb.-Typus $C_6H_5 \cdot CR : NO \cdot O$ trotz des gegenwirkenden Einflusses des weiter entfernten Dipols in der NO_2 -Gruppe hauptsächlich zu *o,p*-Orientierung führen soll. Bemerkenswert ist, daß bei Zunahme der Stärke der verwendeten HNO_3 von D.¹⁵, 1,497 bis D.¹⁵, 1,529 immer gleichmäßig 84—85% an *m*-Deriv. entstehen, während die aus dem Salz erhaltene Menge an *m*-Deriv. im selben Bereich der Säurekonz. von 29% auf 78—82% stieg. Dies legt die Annahme nahe, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit des freiwerdenden Anions in die molekulare Pseudo-

säure mit zunehmender Stärke des sauren Mediums stark zunimmt u. daß daher die niedrigste Menge an *m*-Deriv. aus dem Salz (29%) höher ist als die, welche man zu erwarten hätte, wenn das Anion durch das Reagens abgegangen würde, bevor eine Umwandlung in die Pseudosäure eintreten könnte. — Entsprechende Ergebnisse lieferte die Nitrierung von *Phenylnitromethan* (II) u. seinen K- u. Na-Salzen. Die aus II erhaltene Menge an Mononitrationsprod. enthält 67% *m*-Deriv. unabhängig von der Konz. der HNO_3 zwischen D.¹⁵ 1,483 u. 1,529. Das Verhältnis an *m*-Deriv. bei der Nitrierung der Salze steigt von 42% in HNO_3 von D.¹⁵ 1,497 zu 67% in Säure D.¹⁵ 1,529. Die weniger stark ausgeprägte Veränderung (42% \rightarrow 67%) hängt wohl mit der Abwesenheit der Elektronen anziehenden Carbothoxylgruppe zusammen. In einem Vers. wurde bei der Nitrierung von II reines *m*-Nitrophenylnitromethan, F. 95—96°, isoliert. (Journ. chem. Soc., London 1929. 2257—64. Okt. Leeds, Univ.)

BEHRLE.

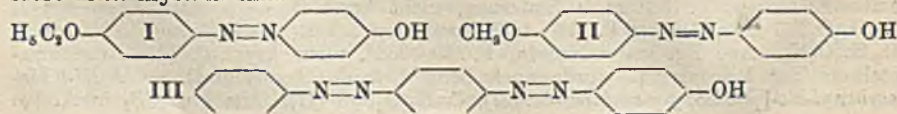
D. Vorländer, Die Richtung der Kohlenstoffvalenzen in Methanabkömmlingen. Das Tetraedermodell des Kohlenstoffs verlangt, daß Verb. mit Zwillingsdoppelbindung vom Typ $\text{E}=\text{C}=\text{E}$ geradlinig gebaut sind. Die an sich mögliche Formulierung $\text{E}-\text{C}=\text{E}$ (mit freien Valenzen) würde eine winklige Struktur verlangen, wie sie bekanntlich beispielsweise beim W.: $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ erwiesen ist. Da nur geradlinig konfigurierte Moll. kryst.-fl. Erscheinungen zeigen können, sucht u. findet Vf. eine Entscheidung zugunsten der ersten Formel in der Beobachtung, daß Carbodiimide $\text{R}\cdot\text{N}=\text{C}=\text{N}\cdot\text{R}$ bei geeignetem R ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}=\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ bzw. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}=\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{OCH}_3$) kryst.-fl. sind, nicht aber die entsprechenden Harnstoffe u. Thioharnstoffe $\text{R}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{R}$ bzw. $\text{R}\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}\cdot\text{R}$. Verss., die Gruppierung $\text{E}=\text{C}=\text{E}$ in einen Ring einzubauen, was Knickung des Modells bedeuten würde, sind demgemäß bisher mißlungen.



Versuche. (Mit Otto Ritter.) *p*-Äthoxydiazamidobenzol, $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{ON}_3$. Aus Phenetoldiazoniumsalz u. Anilin oder besser Benzoldiazoniumsalz u. *p*-Phenetidin. Aus Bzn. gelbe Blättchen vom F. 110—112° (geringe Zers.), nicht kryst.-fl. — *p'*-Äthoxy-*p*-aminoazobenzol, $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{ON}_3$ (I). Aus dem vorigen mit Anilin u. Anilinchlorhydrat. Aus A. oder Aceton-W. orangefarbene bis braungelbe tafelige Prismen vom F. 127 bis 129°. Nicht kryst.-fl.; die unterkühlte Schmelze erstarrt kryst.-fest u. gibt beim Anwärmen eine zweite kryst. Modifikation. — *Hydrochlorid*, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{ON}_3\text{Cl}$. Aus dem vorigen in Bzl. + HCl -Gas. Aus Toluol-Bzl. braune Prismen, F. 225° (u. Zers.). — *N*-Formyl-*p'*-äthoxy-*p*-aminoazobenzol, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$. Aus I mit 90%ig. HCOOH . Aus Bzl. gelbe, doppelbrechende Blättchen, schwach enantiotrop kryst.-fl. F. I 176°, II 168°. — *Acetylderiv.* von I, $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3$. Aus I mit Acetanhydrid. Aus Eg. oder Bzl. gelbe Blättchen, F. 212—213°; existiert in zwei Modifikationen, nicht kryst.-fl. — *Propionylderiv.* von I, $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3$. Aus I u. Propionsäurechlorid. Aus Bzl. grünlich-gelbe Krystalle, F. 200—202°, wahrscheinlich zwei Modifikationen. — *n*-Butyrylderiv. von I, $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_3$. Wie das vorige. Gelbe Nadeln aus Bzl., F. 198° nach Sinterung. Schwach monotrop kryst.-fl. — *n*-Capronylderiv. von I, $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}_3$. Orangefarbene Blättchen aus W.-A. F. 164—165°, kaum kryst.-fl. — *n*-Heptylderiv. von I, $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{N}_3$. Aus Bzl. F. 158°, nicht kryst.-fl. — *n*-Caproylderiv. von I, $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{N}_3$. Aus A. goldgelbe Blättchen, F. 156° nach Sinterung, nicht kryst.-fl. — *Palmylderiv.* von I, $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}_3$. Aus Aceton F. 152—153°, monotrop kryst.-fl. — *Benzoylderiv.* von I, $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3$. Aus Eg. gelbe Nadeln, F. 230—232°, nicht kryst.-fl. (die Ausnahmestellung der Formylverb. wurde auch beim Benzidin beobachtet). — *N,N'*-Thio-carbonyl-bis-[*p'*-äthoxy-*p*-aminoazobenzol], $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_6\text{S}$ (II). Aus I u. CS_2 in A. bei

Ggw. von etwas Schwefel oder aus I u. Phenylsenföf. Aus Py.-A. oder Amylacetat gelbe, wl. Blättchen, F. 207°; nicht kryst.-fl.; zwei feste Modifikationen. — *Di-p*-(*p'*-*äthoxybenzolazo*)-*carbodianil*, $C_{26}H_{26}O_2N_6$ (III). Aus II u. HgO in Bzl. Orangefarbige, stark doppelbrechende, prismat. Tafeln aus Bzl.; ll. in Bzl., Toluol, unl. in PAe., A. Enantiotrop-kryst.-fl., F. I. 166°, F. II. 157°. Gibt mit H_2S in Naphthalinlg. II zurück. — *N,N'*-*Carbonyl-bis*-(*p'*-*äthoxy-p-aminoazobenzol*), $C_{29}H_{26}O_3N_6$ (IV). Aus II mit HgO oder aus III in Eg. mit W. Aus Py. gelbe Prismen, wl. F. 305°, oberhalb 275° Braunfärbung. Nicht kryst.-fl. — *N-Carbonyl-p'-äthoxy-p-aminoazobenzol*, $C_{15}H_{13}O_2N_3$ (V). Aus I u. Phosgen in sd. Bzl. Orangefarbene Prismen aus PAe., enantiotrop-kryst.-fl. F. I. 141°, II. 117°. Die Acetonlsg. liefert mit W. IV. Das nichtäthoxylierte *N-Carbonyl-p-aminoazobenzol* (F. 98°) ist nicht kryst.-fl. — *N-Carbomethoxy-p'-äthoxy-p-aminoazobenzol*, $C_{16}H_{17}O_3N_3$ (VI). Aus V mit sd. CH_3OH . Aus CH_3OH Prismen; schwach enantiotrop kryst.-fl.; F. I. 166°, II. 160°. — *N-Carboäthoxy-p'-äthoxy-p-aminoazobenzol*, $C_{17}H_{19}O_3N_3$. Wie das vorige oder aus I u. Chlorkohlensäureäthylester in Py. Aus A. gelbe, monokline Nadeln, F. 165°, monotrop kryst.-fl. — *N-Carboisopropoxy-p'-äthoxy-p-aminoazobenzol*, $C_{18}H_{21}O_3N_3$. Aus V mit Isopropylalkohol. Aus Bzl. gelbe Nadeln, F. 151°, nicht kryst.-fl. V kann zur Charakterisierung von Alkoholen verwendet werden, ebenso I zur Charakterisierung von arom. Aldehyden (Citral, Citronellal u. andere aliph. Aldehyde geben Öle), die in A. oder Bz. bei Zimmertemp. oder schneller bei 100° SCHIFFSche Basen liefern: *Benzyliden-p-amino-p'-äthoxyazobenzol*, $C_{21}H_{19}ON_3$. Aus A. gelbe Blättchen, stark enantiotrop kryst.-fl. Übergang kryst.-fest → kryst.-fl. bei 135—137°; amorphe Schmelze bei 201—203°. — Für die *Cinnamylidenverb.*, $C_{22}H_{21}ON_3$, aus Bzl. goldgelbe Blättchen (zwei feste Modifikationen), liegen die entsprechenden Punkte bei 159 u. 244°. — *Anisylidenverb.*, $C_{22}H_{21}O_2N_3$. Aus Aceton Tafeln. Wird bei 155—156° kryst.-fl., verdampft, ohne vorher amorph zu schmelzen. — *N-Acetyl-p'-äthoxy-p-aminoazoxybenzol*, $C_{16}H_{17}O_3N_3$ (VII). Aus dem Acetylderiv. von I mit überschüssigem Perhydrol in Eg. bei 90—95°. Gelbe Nadeln aus Eg.-W., monotrop kryst.-fl., bei 199—201° amorphe Schmelze. — *p'-Äthoxy-p-aminoazoxybenzol*, $C_{14}H_{13}O_2N_3$. Aus VII mit alkoh. KOH. Aus wss. A. gelbe Kristalle, F. 142—145°, monotrop kryst.-fl. — *p-Methoxydiazaminobenzol*, $C_{13}H_{13}ON_3$. Aus Bzn. gelbe Blättchen, F. 88—90°, nicht kryst.-fl. — *p'-Methoxy-p-aminoazobenzol*, $C_{13}H_{13}ON_3$ (I, statt OC_2H_5 : OCH_3). Aus A. rote, nicht kryst.-fl. Prismen, F. 151—153°. — *N,N'*-*Thiocarbonyl-bis*-(*p'*-*methoxy-p-aminoazobenzol*), $C_{27}H_{24}O_2N_6S$ (II, statt OC_2H_5 : OCH_3). Aus dem vorigen mit Phenylsenföf. F. nach Bräunung 215°, nicht kryst.-fl., 2 feste Modifikationen. — *Di-p*-(*p'*-*methoxybenzolazo*)-*carbodianil*, $C_{27}H_{22}O_2N_6$ (III, statt OC_2H_5 : OCH_3). Aus dem vorigen mit HgO. Orangefarbene Tafeln aus Bzl., F. 165°; monotrop kryst.-fl., vielleicht 2 feste Modifikationen. — *N-Formyl-p'-methoxy-p-aminoazobenzol*, $C_{14}H_{13}O_2N_3$. Blättchen aus Bzl., F. 178°; monotrop kryst.-fl. — *N-Acetyl-p'-methoxy-p-aminoazobenzol*, $C_{15}H_{15}O_2N_3$. Aus Bzl. Prismen, F. 183°, nicht kryst.-fl. (Ber. Dtsch. ehem. Ges. 62. 2824—31. 6/11. 1929. Halle, Univ.) BERGMANN.

D. Vorländer, *Die Richtung der Kohlenstoffvalenzen in Benzolabkömmlingen*. Wenn die Valenzen des Benzolsechsecks in der Ringebene liegen (vgl. C. 1924. I. 117), so muß bei Disubstitution in o-Stellung ein Winkel von 60°, in m-Stellung ein solcher von 120°, in p-Stellung eine Gerade auftreten. Das wird durch die folgenden Beobachtungen wahrscheinlich gemacht: Der neutrale p-Phenolazophenol-(I)-ester der o-Phthalsäure ist nicht kryst.-fl., der Ester der Isophthalsäure schwach, der Ester der Terephthalsäure äußerst stark; er ist im fl. Gebiet sogar suprakristallin. Dasselbe findet sich bei den entsprechenden Estern des p-Anisolazophenols (II) u. des p-Oxybis-azobenzols (III); letzterenfalls ist der Terephthalester sogar im festen Zustand suprakristallin. — Auch bei langen Ketten findet also keine Annäherung statt, was im o-Ester event. kryst.-fl. Erscheinungen hervorrufen könnte. Bemerkenswert ist, daß die lineare Gestalt der p-Verbb. ebenso auf den kryst.-fl., wie auf den kryst.-festen Zustand wirkt. — Daß bei den m-Estern die schwach kryst.-fl. Eig. nur durch die p-Verlängerung der Seitenketten u. nicht durch die Häufung der Azogruppen hervorgerufen werden, zeigt die Tatsache, daß die neutralen Ester von I u. II mit Trimesinsäure nicht kryst.-fl. sind.



Versuche. (Mit Ernst Schroedter und Walter Zeh.) *p*-Phenolazophenolester der Phthalsäure, $C_{28}H_{30}O_6N_4$. Aus I u. Phthalylechlorid in Bzl.-Py. Aus Py., Eg. oder Essigester orangefelbe Blättchen (triklin?) vom F. 214—215° nach Sinterung. — *p*-Anisolazophenolester der Phthalsäure, $C_{34}H_{26}O_6N_4$. Analog aus II. Aus Eg. hellgelbe Blättchen, F. 200° nach Sinterung. — *p*-Oxy-bis-azobenzolester der Phthalsäure, $C_{14}H_{30}O_4N_8$. Analog aus III (C. 1913. II. 1042). Aus Py.-Bzl. rote Blättchen, F. 257°. — *p*-Phenolazophenolester der Isophthalsäure, $C_{26}H_{30}O_6N_4$. Aus I u. Isophthalsäurechlorid in Bzl.-Py. Aus Py. hellgelbe (trikline?) Blättchen, wl., F. I. 256°, II. 252°. — *p*-Anisolazophenolester der Isophthalsäure, $C_{34}H_{26}O_6N_4$. Analog aus II. Hellgelbe Nadelchen aus Py., Sinterung 252°, F. I. 263—266°, II. 255—257°. — *p*-Oxy-bis-azobenzolester der Isophthalsäure, $C_{14}H_{30}O_4N_8$. Analog aus III. Rotbraune Krystalle, F. I. > 292°, II. 286°. — *p*-Phenolazophenolester der Terephthalsäure, $C_{28}H_{30}O_6N_4$. Aus I u. Terephthalylechlorid. Aus Py. gelbe Blättchen, wl. F. I. unerreichbar (bei 345° nach Bräunung völlige Zers.), II. 242° (185—257° Dunkelfärbung), 2 feste Modifikationen. — *p*-Anisolazophenolester der Terephthalsäure, $C_{34}H_{26}O_6N_4$. Analog aus II. Aus Py. gelbe Stäbe. F. I. unerreichbar (Verkohlung unter Gasen > 330°), II. 252—255°. — *p*-Oxy-bis-azobenzolester der Terephthalsäure, $C_{14}H_{30}O_4N_8$. Analog aus III. Aus Chinolin-A. gelbes Pulver; Schwarzfärbung u. Verkohlung oberhalb 390°. — *p*-Phenolazophenolester der Trimesinsäure, $C_{31}H_{12}O_6N_6$. Aus I u. rohem Trimesinsäurechlorid (mittels $POCl_3 + PCl_5$ bei 120° dargestellt) in Bzl.-Py. Aus Xylol oder Py. gelbe Krystallfäden, unl. in Säure u. Alkali. F. 242—244°. — *p*-Anisolazophenolester der Trimesinsäure, $C_{38}H_{30}O_6N_6$. Analog aus II. Aus sd. Xylol haarförmige Krystalle, F. 245—246° (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2831—35. 6/11. 1929. Halle, Univ.) BERGMANN.

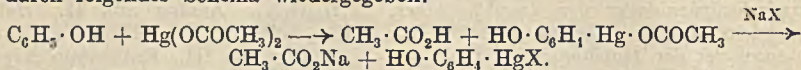
Cliff S. Hamilton und Carter L. Simpson, *N*-Phenyl- β -aminopropionamid-4-arsinsäure und verwandte Verbindungen. Die Verb. $H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsO_3H_2$ (I), ein Homologes des Trypsarsamids, wurde durch Kondensation von *p*-arsanilsäurem Na mit β -Jod- oder Brompropionamid dargestellt. Verss. das niedrigere Homologe $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsO_3H_2$ aus *p*-Arsanilsäure u. Carbamidsäurechlorid darzustellen, waren erfolglos, doch gelang die Darst. von $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsO_3H_2$ (II) aus Methylcarbamidsäurechlorid. Schließlich wurden 3-Amino-4-oxyphenylarsinsäure u. I mit unterphosphoriger Säure zu $HO \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot As \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (III) reduziert. — β -Brompropionylechlorid. Kp.₂₅₋₃₀ 65—70°. — β -Jodpropionylechlorid. Kp.₃₀ 85—90°. — β -Brompropionamid. Aus Brompropionylechlorid u. konz. NH_3 . F. 110—111°. — *N*-Phenyl- β -aminopropionamid-4-arsinsäure, $C_8H_{13} \cdot O_4N_2As$ (I). Aus Arsanilsäure u. Brompropionamid; Jodpropionamid gibt schlechtere Resultate. Krystalle. $NaC_8H_{12}O_4N_2As + 2H_2O$. Nadeln aus wss. A. Wird bei 110° wasserfrei. — Analog wurden erhalten *N*-2-Methylphenyl- β -aminopropionamid-5-arsinsäure u. -4-arsinsäure, $H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot AsO_3H_2$. — *N*-Phenyl- β -aminopropionamid-4-arsinsäure, $C_8H_{11}O_4N_2As$. Aus I beim Kochen mit 2 n. NaOH. Schuppen. Schm. nicht bis 250°. — *N*-4-Methylcarbamidophenylarsinsäure, $C_8H_{11} \cdot O_4N_2As$ (II). Aus *p*-arsanilsäurem Na u. Methylcarbamidsäurechlorid in Bzl. Krystalle aus W. — 3-Amino-4-oxy- β -propionamidaminoarsenobenzol, $C_{15}H_{17}O_2N_3As_2$ (III). Aus I u. 3-Amino-4-oxyphenylarsinsäure mit unterphosphoriger Säure oder mit $Na_2S_2O_4$ in wss. $MgCl_2$ -Lsg. Gelbes unl. Pulver. Das mit $Na_2S_2O_4$ dargestellte Präparat ist mit etwas S verunreinigt. $C_{15}H_{17}O_2N_3As_2 + 2HCl$. Gelb, l. in W. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 3158—61. Okt. Lincoln [Nebraska], Univ. of Nebraska.) OSTERTAG.

Georg Sachs und Karl Fürst, Zur Kenntnis des mercurierten Nitrobenzols. Vff. haben die Wrkg. von Red.-Mitteln auf *o*-Nitrophenylquecksilberchlorid (I) untersucht u. mit Na-Hydrosulfit eine Verb. von der Zus. eines Di-[nitrophenyl]-quecksilbers erhalten, welche jedoch verschieden von dem bekannten Di[*o*-nitrophenyl]-quecksilber war (vgl. WIBAUT u. JÜRGENS, C. 1921. III. 867; HEIN u. WAGLER, C. 1925. II. 2262). Welcher Art diese Isomerie ist, läßt sich noch nicht sagen; vielleicht ist sie der der *o*-u. *m*-substituierten Diphenyle vergleichbar.

Versuche. Di-[nitrophenyl]-quecksilber, $C_{12}H_8O_4N_2Hg$. Sd. alkoh. Lsg. von I auf einmal mit wss. Na-Hydrosulfitlsg. versetzen, 5 Min. kochen, von fast schwarzem Nd. ($HgS + Hg$) filtrieren, stehen lassen, Filtrat von gebildetem Nd. cinengen, Ndd. mit absol. A. ausziehen. Mkr. Nadeln aus CH_3OH , Sintern um 170°, F. 220—230°, leichter l. als das Isomere. Wird nicht durch Bromwasser, sondern erst durch reines Br zers., durch 66%ig. HBr in sd. A. in Nitroblz. überführt. — Durch Kochen von I mit $NaOCH_3$ in CH_3OH entsteht das bekannte Di-[*o*-nitrophenyl]-quecksilber, aus Pyridin + W., F. 206°. — Mit Na-Amalgam in A. liefert I eine rotbraune, amorphe,

unl. Hg-Verb. Aus dem Filtrat wurde *Azobenzol* isoliert. (Monatsh. Chem. 53/54. 550—53. Okt. 1929. Wien, Univ.)
LINDENBAUM.

John Fernand Caius und Jal Hirji Wadia, *Halogenmercuriphenole*. Es handelt sich um Verb. vom Typus $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{HgX}$ (o u. p) u. ${}^1\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{HgX})_2$.²⁴ Die Mono-[chlormercuri]-phenole sind mehrfach dargestellt worden (vgl. z. B. WHITMORE u. MIDDLETON, C. 1921. I. 944). Vff. haben ein Verf. ausgearbeitet, welches auf alle Halogenmercuriverb. anwendbar ist u. zugleich Disubstitutionsprodd. liefert. Es wird durch folgendes Schema wiedergegeben:



Analog für die Disubstitutionsprodd.

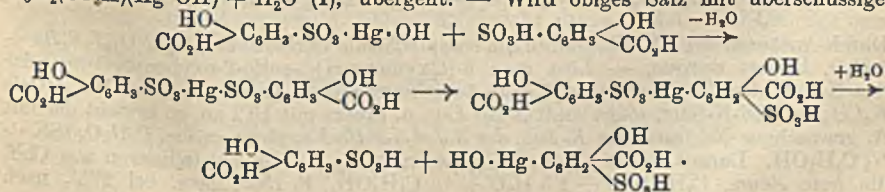
Versuche. *Mercuriacetat*. 1 kg HgCl_2 in 580 ccm gesätt. NaCl -Lsg. von 95—96° eintragen, nach Lsg. 160 ccm 50%ig. NaOH einrühren, Nd. absetzen lassen, dekantieren, gründlich waschen, feucht durch allmählichen Zusatz von Eg. lösen, bei 4—5° krystallisieren lassen. — 200 g dieses Salzes in 1200 ccm W. u. einigen Tropfen Eg. mit 100 g festem Phenol versetzen. Die Lsg. setzt innerhalb 1 Stde. das unl. 2,4-Di-[acetoxymmercuri]-phenol ab (Filtrat vgl. unten), welches mit W. gewaschen wird, bis die Waschl. mit gesätt. NaCl -Lsg. keine Trübung u. die Verb. selbst mit NaNO_2 keine Rotfärbung mehr gibt. Platten aus 30%ig. Essigsäure, F. 216°. — 61 g dieser Verb. in 75 ccm 6,5%ig. NaOH lösen, Filtrat mit gesätt. NaX -Lsg. schütteln, mit Eg. ansäuern, Nd. gründlich waschen, über H_2SO_4 im Vakuum trocknen. Di-[fluormercuri]-phenol, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OF}_2\text{Hg}_2$, weißes Pulver, F. 197,5—198°. Di-[chlormercuri]-phenol, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCl}_2\text{Hg}_2$, Zers. bei 278°. Di-[brommercuri]-phenol, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OBr}_2\text{Hg}_2$, bei 230° Graufärbung. Di-[jodmercuri]-phenol, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OJ}_2\text{Hg}_2$, gelblich, Zers. bei 142°, durch Licht u. Feuchtigkeit langsam unter Bldg. von HgJ_2 zers. — Obiges Filtrat + Waschl. mit NaX -Lsg. — NaF u. NaCl gesätt., NaBr 1:10, NaJ 1:100 — versetzen, so lange noch ein Nd. fällt. Zerlegung des letzteren durch sd. W., welches die o-Verb. löst; Rückstand (p-Verb.) aus absol. A. umkrystallisieren. o- u. p-[Fluormercuri]-phenol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OFHg}$, Nadelchen, F. 192,5°; Pulver, F. 204°. o- u. p-[Chlormercuri]-phenol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OClHg}$, derbe Nadeln, F. 146—146,5°; Platten, F. 216°. o- u. p-[Brommercuri]-phenol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OBrHg}$, Nadelrosetten, F. 121,5—122°; Schuppen, Verfarbung bei 185°, kein F. o- u. p-[Jodmercuri]-phenol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OJHg}$, seidige Nadeln, F. 106,5°; Schuppen, bei 180° goldgelb, kein F. (Journ. Indian chem. Soc. 6. 613—16. 31/8. 1929. Parel, Bombay.)
LINDENBAUM.

L. Vecchiotti und S. Copertini, *Über die Stellung, welche Acetomercurigruppen ($\text{HgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$) in Anilinen einnehmen, die im Kern eine Halogengruppe oder einen Kohlenwasserstoffrest enthalten*. V. Mitt. (IV. vgl. C. 1929. II. 2876.) Vff. besprechen kurz die früher ausgeführten Unterss. über die Einw. von Mercuriacetat auf o-Chlor-, o-Brom- u. o-Jodanilin (C. 1928. II. 442 u. frühere), sowie die von JACKSON u. PEAKES (Amer. chem. Journ. 39 [1908]. 567) über die Einw. von Mercuriacetat auf o-Nitroanilin. Aus den Mutterlaugen der Darst. von 4-Acetoxymercuri-o-bromanilin wurde eine Verb. vom F. 183° erhalten, die als 4,6-Bis-acetoxymercuri-o-bromanilin erkannt wurde. Diese Verb. war unter keinen Bedingungen durch direkte Einw. von Mercuriacetat auf o-Bromanilin zu erhalten. Ferner werden die Verss. von SCHOELLER u. SCHRAUTH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 45 [1912]. 2809) wiederholt. Einw. von Mercuriacetat auf o-Toluidin in wss. Lsg. lieferte 4,6-Bis-acetoxymercuri-o-toluidin, F. 223°, dessen Formel sichergestellt wurde. Einw. von 2 Moll. Mercuriacetat auf 1 Mol. o-Toluidin in wss. alkoh. Lsg. bei 55° lieferte 3,4-Bis-acetoxymercuri-o-toluidin, F. 208°. Einw. von 1 Mol. Mercuriacetat auf 2 Moll. o-Toluidin in wss. alkoh. Lsg. bei 55° ergab ein Gemisch von 3,4-Bis-acetoxymercuri-o-toluidin u. 4-Acetoxymercuri-o-toluidin, F. 129 bis 130°, dessen Formel ebenfalls sichergestellt wurde. Aus diesen Unterss. lassen sich folgende Regeln aufstellen: Wenn bei in o-Stellung durch ein Halogen oder einen KW-stoffrest substituierten Anilinen eine Acetomercurigruppe eintritt, so wird sie immer die p-Stellung zur NH_2 -Gruppe einnehmen. Wenn 2 Gruppen eintreten, so nehmen sie vorzugsweise die Stellungen 4,6, seltener die Stellungen 4,5 u. 3,4 zur NH_2 -Gruppe ein. Vom o-Jodanilin wird keine Dimercuriverb. gewonnen. Scheinbar lassen sich o-substituierte Aniline mit 3 Acetoxymercurigruppen nicht darstellen.

Versuche. Die Darst. des 4-Acetoxymercuri-o-bromanilins von VECCHIOTTI (l. c.), F. 152—153° wird wiederholt. Die Mutterlaugen werden 4 Monate aufbewahrt, nach dieser Zeit scheiden sich warzenförmige Krystalle ab, aus Eg. F. 183—184°.

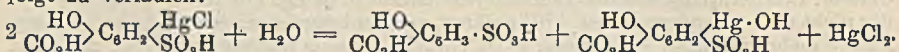
Sie erweisen sich als *4,6-Bis-acetoxymyrcuri-2-bromanilin*, $C_{10}H_{10}O_4NBrHg_2$. — *Acetyl-deriv.*, $C_{12}H_{12}O_5NBrHg_2$, aus Eg. Krystallwarzen, F. 204—205°. Zur Konst.-Bestimmung wurden die Hg-Gruppen durch Einw. von Brom in NaBr-Lsg. durch Brom ersetzt, u. es entstand das schon bekannte *2,4,6-Tribromacetanilid*, $C_8H_5ONBr_3$, aus A. Rhomboeder, F. 232° (REMMERS, Ber. Dtsch. chem. Ges. 7 [1874]. 350). — *4,6-Bis-acetoxymyrcuri-o-toluidin*, $C_{11}H_{13}O_4NHg_2$, aus Mercuricetät u. o-Toluidin in wss. Lsg., Krystalle, F. 223°. — *4,6-Bis-hydroxymyrcuri-o-toluidin*, $C_7H_7O_2NHg_2$, durch Verseifen der Diacetylverb. mit KOH. Lange seidige Nadeln, die beim Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure 1 Mol. W. verlieren, indem sie eine schöne kanariengelbe Farbe annehmen u. der Formel $C_7H_7ONHg_2$ entsprechen (SCHOELLER u. SCHRAUTH, l. c.). — *Chlorid*, $C_7H_7NCl_2Hg_2$, aus der Diacetoxymercuriverb. in Eg. mit NaCl. Flockiger Nd., der nicht schm., sondern bei ca. 170° anfängt, sich zu bräunen u. sich bei höherer Temp. immer mehr schwärzt. — *Bromid*, $C_7H_7NBr_2Hg_2$, analog der vorigen Verb. mit KBr, gelblicher Nd., der sich bräunt, ohne zu schmelzen. — *Acetylderiv.*, $C_{13}H_{15}O_5NHg_2$, aus 4,6-Bis-acetoxymyrcuri-o-toluidin mit Acetanhydrid. Aus Eg. Krystalle, F. 231°. — Durch Einw. von Brom in KBr-Lsg. in Eg. bildet sich das *Acetylderiv. des 4,6-Dibrom-o-toluidins* ($NH_2 = 1$), $C_9H_9ONBr_2$, aus A. Blättchen, F. 203° (CHATTAWAY, Ber. Dtsch. chem. Ges. 33 [1900]. 2399). — *Acetylderiv. des 4,6-Dichlor-o-toluidins* $C_9H_9ONCl_2$, analog der vorigen Verb. mit NaCl u. Einleiten von Chlor. Glänzende Blätter, F. 186° (CLAUS, LIEBIGS Ann. 274 [1893]. 291). — *3,4-Bis-acetoxymyrcuri-o-toluidin*, $C_{11}H_{13}O_4NHg_2$, aus 2 Moll. Mercuriacetat u. 1 Mol. o-Toluidin in wss. alkoh. Lsg. bei 55°. Aus A. nadelförmige Krystalle, F. 208°. — *Acetylderiv.*, $C_{13}H_{15}O_5NHg_2$, aus A. Nadeln, F. 219°, bräunen sich bei 214°. Wie früher wurden die Mercurigruppen durch Brom ersetzt, u. es entstand das *Acetylderiv. des 3,4-Dibrom-o-toluidins*, $C_9H_9ONBr_2$, aus A. kleine zu Büscheln vereinigte Nadeln, F. 198—199° (VERDA, Gazz. chim. Ital. 32. II [1902]. 20). Die Konst., die VERDA noch nicht bestimmt hat, wird folgendermaßen sichergestellt: Verseifen mit rauchender Salzsäure in absol. A. ergab das *Hydrochlorid des Dibrom-o-toluidins*, F. 170—171°, daraus wurde mit KOH die Base in Freiheit gesetzt. *3,4-Dibrom-o-toluidin*, $C_7H_7NBr_2$, aus A. Nadeln, F. 44—45°. Durch Diazotieren u. darauffolgende Red. wurde die Aminogruppe entfernt, u. es resultierte *2,3-Dibromtoluol*, $C_7H_5Br_2$, Prismen, F. 28°, das schon von NEVILLE u. WINTHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 13 [1880]. 964) u. von WYNNE (Journ. chem. Soc., London 61 [1892]. 1040) dargestellt ist, womit die Konst. der Verb. bewiesen ist. Hierdurch wurde gleichfalls das von VECCHIOTTI (C. 1926. I. 3141) erhaltene *Dichlor-o-toluidin*, F. 41—42°, als *3,4-Dichlor-o-toluidin* erkannt, da es von demselben *3,4-Bis-acetoxymyrcuri-o-toluidin* stammt. Der F. wurde damals irrthümlich mit 162—163° angegeben. — *4-Acetoxymyrcuri-o-toluidin*, $C_9H_{11}O_2NHg$, aus 1 Mol. Mercuriacetat u. 2 Moll. o-Toluidin in A. bei 55°. Aus Methanol citronengelbe Krystalle, F. 129—130°. Nebenbei entsteht die oben beschriebene Verb. vom F. 208—209°. — *Acetylderiv.*, $C_{11}H_{13}O_3NHg$, aus A. kleine Nadeln, F. 212—213°. Die Konstitution wurde folgendermaßen bestimmt: Ersatz der Mercurigruppe durch Brom führte zu einem bisher unbekanntem *Bromacetoluidid*, C_6H_5ONBr , aus A. zu Büscheln vereinigte Nadeln, F. 155—156°. Verseifung lieferte das bekannte *4-Brom-o-toluidin*, C_7H_5NBr , aus A. Nadeln, F. 58° (NIEMENTOWSKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. 25 [1892]. 869). — Ersatz der Mercurigruppe durch Chlor führte zu dem bekannten *4-Chloracet-o-toluidid*, C_6H_5ONCl , aus A. Nadeln, F. 139° (LELLMAN, LIEBIGS Ann. 231 [1885]. 317), womit die Konst. der Verb. bewiesen ist. (Gazz. chim. Ital. 59. 525—43. Aug. 1929. Bologna, Univ.) FIED.

Kiyoyuki Ishihara, *Über Mercuriderivate der Sulfosalicylsäure und über den Reaktionsmechanismus*. I. Studien über die Wanderung der Mercurigruppe bei Benzolderivaten in den Kern. I. Laßt man HgO auf eine wss. Lsg. der 5-Sulfo-2-oxymyrcuri-säure einwirken, so entsteht das Salz $(CO_2H)(OH)C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot Hg \cdot OH + 2H_2O$, welches in wss. Suspension erhitzt, in 3-[Oxymyrcuri]-5-sulfo-2-oxymyrcuri-säure, $(CO_2H)(OH)C_6H_4 \cdot (SO_3H)(Hg \cdot OH) + H_2O$ (I), übergeht. — Wird obiges Salz mit überschüssiger

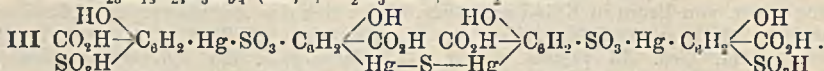


Sulfosalicylsäure in W. erwärmt, so löst es sich. Verdampft man zur Trockne u. extrahiert mit A., so bleibt I in Form ihres Anhydrids, $C_7H_4O_6SHg$, zurück. Die Rk. verläuft nach obigem Schema.

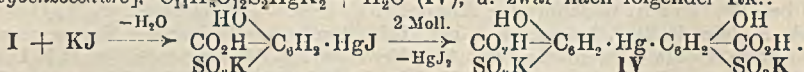
Folgende Salze von I wurden dargestellt: $C_7H_4O_6SHgNa_2 + 5,5 H_2O$. $C_7H_4O_6SHgBa + 4 H_2O$. $C_7H_4O_6SHg, C_6H_5 \cdot NH_2$. — Erwärmt man I mit 1 Mol. HCl in W. auf 50° u. engt ein, so erhält man 3-[Chlormercuri]-5-sulfo-2-oxylbenzoesäure, $(CO_2H)(OH)C_6H_2(SO_3H)(HgCl) + 3 H_2O$ (II). Mit Anilinhydrochlorid anstatt HCl entsteht das Anilinsalz von II, $C_7H_4O_6ClSHg, C_6H_5 \cdot NH_2$. — Wird II 2 Std. mit W. erhitzt, die Lsg. im Vakuum verdampft u. der Rückstand mit A. ausgezogen, so bleibt I zurück. In der alkoh. Lsg. befinden sich $HgCl_2$ u. Sulfosalicylsäure. Die Rk. scheint also wie folgt zu verlaufen:



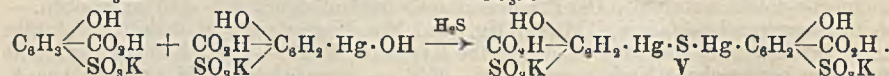
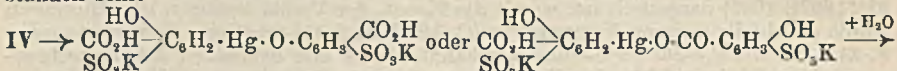
Leitet man in die alkoh. Suspension von I H_2S bis zur Lsg. ein u. gibt A. zu, so fällt eine Verb. $C_{28}H_{15}O_{21}S_5Hg_1$ (III) + $C_2H_5OH + 5 H_2O$ aus.



Dieselbe verliert bei $120-130^\circ$ die Krystallfl. u. zers. sich bei weiterem Erhitzen völlig. — Mit wss. KJ-Lsg. liefert I als Hauptprod. das K-Salz der 3,3'-Mercuribis-[5-sulfo-2-oxylbenzoesäure], $C_{14}H_8O_{12}S_2HgK_2 + H_2O$ (IV), u. zwar nach folgender Rk.:

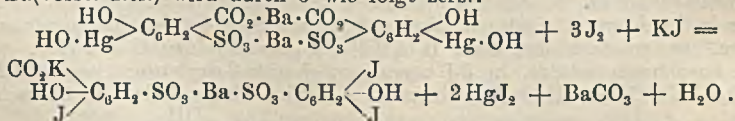


Dabei spielt sich folgende Nebenrk. ab: $IV + 2 KJ = HgJ_2 + 2 HO \cdot C_6H_4(CO_2K)(SO_3K)$. In der Tat erhält man durch 1,5-std. Erhitzen von IV mit KJ in wss. Lsg. u. Verdampfen des Filtrats das Di-K-Salz der Sulfosalicylsäure, $C_7H_4O_6SK_2 + 1,5 H_2O$, Krystalle aus W. — Erhitzt man IV 3 Std. auf $150-160^\circ$, löst in w. W., gibt das gleiche Vol. A. zu (kein Nd.), sättigt mit H_2S u. versetzt die braune Lsg. mit reichlich A., so fällt ein Nd. aus, der beim Schütteln krystallin. wird u. folgende Zus. hat: $C_{14}H_8O_{12}S_2Hg_2K_2$ (V), $\frac{1}{2} C_7H_5O_6SK$ (sulfosalicylsaures K) + $3 H_2O$. Er dürfte wie folgt entstanden sein:



Die Verb. löst sich mit brauner Farbe in W. Aus dieser Lsg. fällt HCl sofort HgS aus, u. das Filtrat hinterläßt beim Verdampfen sulfosalicylsaures K, $C_7H_5O_6SK + 2 H_2O$, Krystalle aus wenig W. (Journ. pharm. Soc. Japan 49. 134-40. Sept. 1929.) LB.

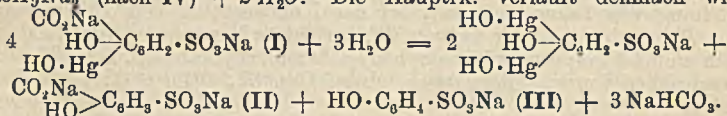
Kiyoyuki Ishihara, Über Mercuriderivate der Sulfosalicylsäure und über den Reaktionsmechanismus. II. Studien über die Wanderung der Mercurigruppe bei Benzolderivaten in den Kern. II. (I. vgl. vorst. Ref.) Die Mercuriverbb. können mit J titriert werden, da die Mercurigruppe quantitativ durch J ersetzt wird (näheres vgl. Original). Die Probe wird in W. gel., mit 0,1-n. J-KJ-Lsg. (50% Überschuß) versetzt, ca. 20 Min. stehen gelassen u. mit Thiosulfat zurücktitriert. 3-[Oxymercuri]-5-sulfo-2-oxylbenzoesaures Ba (vorst. Ref.) wird durch J wie folgt zers.:



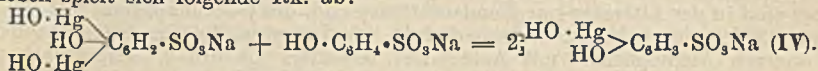
Durch Ansäuern der Rk.-Fl. konnte die entsprechende Carbonsäure, $C_{12}H_8O_{10}J_3S_2Ba + 3 H_2O$, isoliert werden. — Löst man 3-[Oxymercuri]-5-sulfo-2-oxylbenzoesäure oder das K-Salz der 3,3'-Mercuribis-[5-sulfo-2-oxylbenzoesäure] (vorst. Ref.) in W. mittels K_2CO_3 zum Di-K-Salz, jodiert mit J-KJ-Lsg. u. säuert mit HCl an, so besteht der mit A. gewaschene Nd. aus dem K-Salz der 3-Jod-5-sulfo-2-oxylbenzoesäure, $C_7H_4O_6JSK + \frac{1}{2} C_7H_5OH$. Daraus durch alkoh. HCl, Lösen in Eg. u. Umkrystallisieren aus Chlf. die freie Säure, $C_7H_5O_6JS + 1,5 H_2O + \frac{1}{3} C_2H_5OH$, F. 155° , Zers. bei 205° , nach

Entfernung der Krystallfl. bei 120—130° Zers. bei 229—310°. *Anilinsalz*, $C_7H_5O_6JS$, $C_6H_5 \cdot NH_2$, Zers. bei 273—274°. — Diese Jodsulfosalicylsäure liefert mit HNO_3 (D. 1,5) bei 70° nur *Pikrinsäure*. Läßt man aber dieselbe HNO_3 unterhalb 20° 15 Min. einwirken u. neutralisiert mit $NaHCO_3$, so fällt *3,5-dinitrosalicylsaures Na* aus; *freie Säure*, $C_7H_4O_7N_2 + H_2O$, F. 108—110°, wasserfrei F. 171—173°. Die Mutterlauge liefert *3-nitrosalicylsaures Na*; *freie Säure*, $C_7H_4O_6NS + H_2O$, F. 90—93°, wasserfrei F. 160—162°. Diese Säure liefert mit HNO_3 (D. 1,5) bei 40° *3,5-Dinitrosalicylsäure* u. *Pikrinsäure*. Bzgl. der Haftfestigkeit gegenüber HNO_3 gilt also die Reihenfolge: $J < SO_3H < CO_2H$. — Eine wss. Lsg. des Di-Na-Salzes der 3-[Oxymercuri]-5-sulfo-2-oxybenzoesäure wurde im Rohr 60 Stdn. auf 100° erhitzt. Die reichlich ausgeschiedene weiße Substanz war das *Na-Salz der Anhydro-2,6-di-[oxymercuri]-phenol-4-sulfonsäure*,

$$\begin{array}{c} O \\ | \\ \text{Hg} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} C_6H_2 \cdot OH \\ C_6H_2 \cdot SO_3Na \end{array} + 1,5 H_2O.$$
 Aus der Mutterlauge, welche $NaHCO_3$ enthält, wurden folgende Salze isoliert: $C_7H_4O_7SHgNa_2$ (I) + $1,5 H_2O$. $C_7H_4O_6SN_2$ (II) + $2,5 H_2O$. $C_6H_4O_4SN_2$ (nach III), $C_7H_4O_6SN_2$ (II) + $4,5 H_2O$. $C_6H_4O_5SHgNa_2$ (nach IV) + $2 H_2O$. Die Hauptrk. verläuft demnach wie folgt:



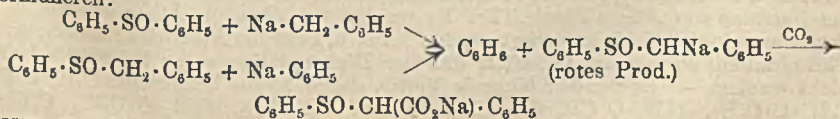
Daneben spielt sich folgende Rk. ab:



(Journ. pharmac. Soc. Japan 49. 140—48. Sept. 1929.)

LINDENBAUM.

Karl Fuchs, *Über schwefelhaltige alkaliorganische Verbindungen*. (Unter Mitarbeit von **Fritz Breuer**.) Nach SCHORIGIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 41 [1908]. 2717) u. SCHLUBACH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 52 [1919]. 1910) entstehen bei der Einw. von Alkaliarylen auf Ketone tert. Carbinole. Vf. hat untersucht, ob *aromat. Sulfoxide* analog reagieren. Dies ist nicht der Fall. Vielmehr bilden sich bei Anwendung der SCHLENKschen Arbeitsweise tiefgefärbte, luftempfindliche *alkaliorgan. Verbb.*, u. zwar reagieren die Komponenten bei Raumtemp. im Verhältnis 1:1 Mol. miteinander. Um den Rk.-Verlauf kennen zu lernen, wurden die Rk.-Gemische (Lsgg. oder Suspensionen) mit trockenem HCl-Gas oder CO_2 , mit N verd., mit tiefen Temp. zers. — Aus *Diphenylsulfoxyd* u. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Na$ in Bzl. entsteht ein ll. rotes Prod., daraus mit HCl neben hauptsächlich *Diphenylsulfoxyd* etwas *Phenylbenzylsulfoxyd*. Bei dem analogen Vers. in Toluol bilden sich ca. 35% *Phenylbenzylsulfoxyd*. *p,p-Ditolylsulfoxyd* liefert in Toluol 30—35% *p-Tolylbenzylsulfoxyd*. Das aus *Phenylbenzylsulfoxyd* gebildete rote Prod. liefert nur dasselbe Sulfoxyd zurück. — Mit CO_2 liefern die roten Prodd. Na-Salze von Carbonsäuren, manchmal in Form kolloidaler Lsgg. Die Salze wurden mit Eiswasser ausgeschüttelt, die wss. Lsgg. mit verd. HCl u. A. zers. Im W.-unl. Teil befinden sich immer kleine Mengen der entsprechenden Sulfoxide (vgl. oben). Aus *Diphenylsulfoxyd* u. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Na$ in Bzl.: 1—3% *Phenylbenzylsulfoxycarbonsäure*, $C_6H_5 \cdot SO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$, neben öligen, sauren Prodd. In Toluol 35—40% dieser Säure, daneben *p-Benzylbenzoesäure* (F. 160°). Aus *Phenylbenzylsulfoxyd* u. $C_6H_5 \cdot Na$ in Bzl. (auch rotes Prod.) wieder obige Carbonsäure, aber weniger. Aus *Diphenylsulfoxyd* u. $C_6H_5 \cdot Na$ eine schwache, noch unbekannte Säure. — Obige *Phenylbenzylsulfoxycarbonsäure* bildet Krystalle aus Aceton oder Essigsäuremethylester, Zers. bei 142—143° zu Thiophenol u. Benzoylameisensäure, wl. in *aromat. KW-stoffen* u. W., durch h. W. zers. Wird durch H_2O_2 in Eg. oxydiert zur *Phenylbenzylsulfoncarbonsäure*, welche bei 142—143° in CO_2 u. *Phenylbenzylsulfon* (F. 149°) zerfällt. Synthese: Aus Na-Phenylchloracetat u. Na-Thiophenolat in CH_3OH entsteht *Phenylbenzylsulfidcarbonsäure*, F. 102—103°, welche durch 1 Mol. H_2O_2 in Eg. oder Aceton zur *Sulfoxycarbonsäure* oxydiert wird. — Die Bldg. der Säure ist wie folgt zu formulieren:



Die untere Rk. entspricht den bekannten gegenseitigen Umwandlungen alkaliorgan. Verbb., während die obere Rk. u. der starke Einfluß des Lösungsm. auf die Ausbeute nicht so einfach zu erklären sind. — Ganz anders verlaufen die Rkk., wenn die Komponenten mit dem Lösungsm. im zugeschm. N-Gefaß auf 80—90° erwärmt werden. Aus Diphenylsulfoxyd u. $C_6H_5 \cdot Na$ in Bzl.: 50% *Dibenzothiophen*. Ebenso mit $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Na$, aber Ausbeute geringer. Aus p,p'-Ditolylsulfoxyd u. $C_6H_5 \cdot Na$ das noch unbekannt *Dimethylidibenzothiophen*. Phenylbenzylsulfoxyd u. $C_6H_5 \cdot Na$ sind beständig gegen Erwärmen. — *Phenylsulfid* wird von $C_6H_5 \cdot Na$ in Bzl. oder $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Na$ in Toluol kaum angegriffen. Bei längerem Erhitzen auf 70—80° tritt teilweise Spaltung wie bei den O-Äthern ein. Als sekundäres Spaltprod. entsteht *Phenyldisulfid*. — *Diphenylsulfon* liefert mit $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Na$ in Toluol eine rote, luftempfindliche Lsg. Daraus mit HCl bei -60°: Diphenylsulfon, etwas Öl u. Krystalle von F. 178,5°, stimmend auf $C_{19}H_{16}O_2S$. (Monatsh. Chem. 53/54. 438—44. Okt. 1929. Wien, Univ.)

LINDENBAUM.

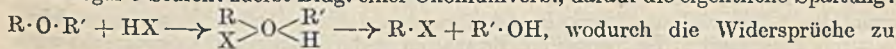
W. Borsche und J. Niemann, „*Hoesch-Synthesen*“ mit *Rhodanbenzol* (Nachtrag). Hinweis auf eine Unters. von R. ADAMS u. R. J. KAUFMANN (C. 1924. I. 1184) über die Entstehung von Iminthioestern bei der Kondensation von Thiocyanaten mit Resorcin u. Phloroglucin, in der die von Vff. berichtete Vereinigung von Rhodanbenzol u. Resorcin zu 2,4-Dioxybenziminothiophenylätherchlorhydrat (vgl. C. 1929. II. 1284) bereits beschrieben wurde. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2943. 6/11. 1929. Frankfurt a. M., Univ.)

POETSCH.

T. G. Levi, *Über die Kondensationsprodukte von Aminophenolen mit Aldehyden*. Bisher sind in der Literatur nur Kondensationsprodd. des p-Aminophenols mit einigen aromat. Aldehyden bekannt. Es war deshalb von Interesse, die Kondensationsprodd. der anderen Aminophenole mit Aldehyden, besonders die des 2,4-Diaminophenols, von denen einige in der Kautschukindustrie Anwendung finden könnten, zu untersuchen. Die Verbb. wurden hergestellt, indem die Aldehyde in wss. Lsg., oder in W. suspendiert, mit der berechneten Menge Aminophenol zur Rk. gebracht wurden, besser noch durch Verwendung des Amino- oder Diaminophenolhydrochlorids in Ggw. von Na-Acetat. In diesem Fall fällt das Hydrochlorid des Kondensationsprod. aus, das durch Carbonat oder Bicarbonat in Freiheit gesetzt wird. — *Methylen-p-aminophenol*, $C_6H_7ON = OH \cdot C_6H_4 \cdot N : CH_2$ unschmelzbares, braunes Pulver. Die Verb. ist schon dargestellt worden (D. R. P. 68 708). Wahrscheinlich handelt es sich um ein Polymeres. — *Athyliden-p-aminophenol*, $C_8H_9ON = OH \cdot C_6H_4 \cdot N : C_2H_5$, ähnlich dem vorigen. — *Furfuryliden-p-aminophenol*, $C_{11}H_9O_2N$, aus A. gelbe Krystalle, F. 176,5°. — *Hydrochlorid*, orangefarbig. — *o-Nitrobenzyliden-p-aminophenol*, $C_{13}H_{10}O_3N_2$, aus Bzl. gelbe Krystalle, F. 154°. — *Terephthaliden-p-aminophenol*, $C_{20}H_{14}O_2N_2$, aus A. gelbe Krystalle, F. 256°. — *Methylen-o-aminophenol*, $HO \cdot C_6H_3 \cdot N : CH_2$, braunes Pulver, ähnlich dem Deriv. des p-Aminophenols, auch hier handelt es sich vielleicht um ein Polymeres. — *Athyliden-o-aminophenol*, $OH \cdot C_6H_3 \cdot N : CH \cdot CH_3$, analog dem vorigen. — *Furfuryliden-o-aminophenol*, $C_{11}H_9O_2N$, braunes Pulver. — *o-Nitrobenzyliden-o-aminophenol*, $C_{13}H_{10}O_3N_2$, aus Bzl. große, intensiv gelbe Schuppen, F. 104°. — *Terephthaliden-o-aminophenol*, $C_{20}H_{14}O_2N_2$, aus A. Krystalle, F. 213°. — Die Deriv. des m-Aminophenols sind in allem analog denen des o-Aminophenols. — *2,4-Bis-methylenaminophenol*, orangefarbig, wahrscheinlich ein Polymeres. — *2,4-Bis-ithylidenaminophenol*, $OH \cdot C_6H_3(N : CH \cdot CH_3)_2$, braun, analog dem vorigen. — *2,4-Bis-isoamylidenaminophenol*, $HO \cdot C_6H_3[N : CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$, aus Bzl. gelbes Pulver; *Hydrochlorid*, krystallin., rot, aus W. F. 126°. — *2,4-Bis-furfurylidenaminophenol*, $HO \cdot C_6H_3(N : C_5H_4O)_2$, pechartig. — *2,4-Bis-benzylidenaminophenol*, $C_{20}H_{16}ON_2$, $HO \cdot C_6H_3(N : CH \cdot C_6H_5)_2$, aus A. gelbe Krystalle, F. 106°. — *2,4-Bis-salicylidenaminophenol*, $C_{20}H_{16}O_3N_2$, aus Bzl. rote Krystalle, F. 170°. — *2,4-Bis-cinnamylidenaminophenol*, es wurde nur das *Hydrochlorid* dargestellt. — *2,4-Bis-vanillidenaminophenol*, aus Bzl. rote Krystalle. *Hydrochlorid*, gelb. — *2,4-Bis-terephthalidenaminophenol*, unschmelzbares, gelbes Prod. (Gazz. chim. Ital. 59. 544—48. Aug. 1929. Mailand, Lab. der Società Italiana Pirelli.) FIEDL.

B. W. Tronow und L. W. Ladigina, *Über die Haftfestigkeit von organischen Radikalen an Sauerstoff in Äthern*. Die Arbeit befaßt sich mit der eingehenderen Unters. der Spaltung von Äthern durch HBr. Es wurden vor allem die Äther untersucht, bei denen nur eine Bindung gesprengt werden kann, u. zwar die Äther des Phenols, da das Phenolradikal so fest am O haftet, daß der Diphenyläther sogar bei 250° mit HBr nicht reagiert. — Es wurden folgende Verbb. dieses Typus hergestellt: $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3$, $C_6H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH(CH_3)_2$, $C_6H_5 \cdot O \cdot C_3H_7$, $C_6H_5 \cdot O \cdot$

[CH₂]₃·CH₃, C₆H₅·O·CH₂·CH(CH₃)₂, C₆H₅·O·CH(CH₃)·C₂H₅, C₆H₅·O·CH₂·CH₂·CH(CH₃)₂, C₆H₅·O·[CH₂]₅·CH₃, C₆H₅·O·C₆H₁₁ (cyclo), C₆H₅·O·CH₂·C₆H₅, (C₆H₅)₂O·CH₂(O·C₆H₅)₂, [—CH₂·O·C₆H₅]₂, CH₂(CH₂·O·C₆H₅)₂. — *sek.-Butylphenyläther*, aus *sek.-Butylbromid*, Na u. Phenol in A.; Kp.₇₆₃ 195—196°; D.¹⁰₄ 0,9505; D.¹⁵₄ 0,9456; D.²⁰₄ 0,9415. — *n-Hexylphenyläther*, aus C₆H₁₃·Br, Phenol u. Na in absol. Isopropylalkohol; Kp.₇₃₅ 243—243,5°; D.¹⁰₄ 0,9271; D.¹⁵₄ 0,9225; D.²⁰₄ 0,9189. — *Cyclohexylphenyläther*, aus Cyclohexylbromid, Phenol, Na in Isopropylalkohol; Kp.₇₁₁ 252—254°; D.¹⁰₄ 0,9882; D.¹⁵₄ 0,9830; D.²⁰₄ 0,9795. — Außer den erwähnten Äthern wurden noch untersucht: (C₂H₅)₂O, (CH₃·CH₂·CH₂)₂O, (CH₃)₂CH·O·CH(CH₃)₂, CH₃·O·CH(CH₃)₂, C₂H₅·O·C(CH₃)₃, CH₂(O·CH₃)₂, CH₃·CH(O·C₂H₅)₂, CH(O·C₂H₅)₃, (C₆H₅·CH₂)₂O, C₆H₅(O·CH₂)₂, CH₃·CH·C₆H₄·O·CH₃. — Die Best. der Rk.-Geschwindigkeit geschah in Eg.-Lsg.; die HBr enthielt 0,063 42 bzw. 0,065 59 g/ccm HBr; die Temp. betrug 18—20°; Arbeitsweise wie in folgender Arbeit; bei 2 in Eg. wl. Äthern wurden die Messungen in Toluollsg. vorgenommen; HBr-Konz. 0,033 68 g/ccm; zum Vergleich wurde der *Isopropylphenyläther* in beiden Lösungsm. untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabellen im Original niedergelegt; die Konstanten wurden nach der Formel für die bimolekulare Rk. berechnet; zum Vergleich der Haftfestigkeiten wurden die Mittelwerte genommen. — Es werden nachstehende Folgerungen gezogen: Die *sek. Radikale* werden in allen Fällen vom O ca. 10-mal so schnell abgespalten, wie die *prim.*; vom *tert.-Butyl* mußte statt des Phenyläthers der Äthyläther benutzt werden, aber auch so war deutlich sichtbar, daß das *tert. Radikal* vielmals leichter als die anderen abgespalten wird. — Bzgl. der Spaltungsgeschwindigkeit der Phenyläther ordnen sich die *n. prim. aliph. Radikale* folgendermaßen: CH₃ > C₂H₅ > C₃H₇ > C₄H₉ > . . . C₆H₁₃. Mit der Verlängerung der Kette nimmt die Haftfestigkeit des Radikals am O zu. — Bzgl. des Einflusses der Verzweigung der Kette verzögert, soweit bis jetzt ersichtlich, eine Gruppe die Rk. um so stärker, je näher sie der Abspaltungsstelle steht. — Bzgl. des Einflusses einer doppelten Bindung u. des Bzl.-Ringes zeigt ein Vergleich des Phenylpropyläthers mit Phenylallyläther u. Phenylbenzyläther, daß der Bzl.-Ring, da er durch ein Kettenglied von O getrennt ist, die Lsg. der Bindung erheblich mehr erleichtert als die Doppelbindung. — Der Einfluß des Ringschlusses ist nach dem Vergleich des Cyclohexyls mit Isopropyl u. *sek. Butyl* einerseits, mit *n-Hexyl* andererseits jedenfalls nicht sehr bedeutend. — Der Vergleich des Diäthyläthers mit Dipropyl-, Diisopropyl- u. Methylisopropyläther gibt keine bestimmten Hinweise auf die Abhängigkeit der Haftfestigkeit von der Natur der Radikale. Anscheinend verläuft die Rk. in 2 oder sogar 3 Stufen: zuerst Bldg. einer Oxoniumverb., darauf die eigentliche Spaltung:



den bei den Phenylalkyläthern beobachteten Gesetzmäßigkeiten zu erklären sind. — Die Phenyläther mit 2-wertigen Radikalen C₆H₅·O·CH₂·O·C₆H₅ etc. werden um so schwerer gespalten, je näher die Benzolringe einander stehen. — Bei den Acetalen CH₂(O·CH₃)₂ u. CH₃·CH(O·C₂H₅)₂ stehen die Rk.-Geschwindigkeiten etwa im selben Verhältnis wie bei den Äthern mit den gleichen Radikalen. *Orthoameisensäuretriäthyläster* wurde wesentlich schneller zerlegt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2844—50. 6/11. 1929. Tomsk, Staatsuniv.)

BUSCH.

B. W. Tronow und N. Ch. Ssibgatullin, *Über die Haftfestigkeit von Kohlenwasserstoffresten an Sauerstoff in Essigsäureestern*. (Vgl. vorst. Ref.) Vff. nehmen für den Rk.-Mechanismus der Esterifizierung bzw. der Esterhydrolyse das Carbonsylschema (vgl. HENRY, Ber. Dtsch. chem. Ges. 10 [1877]. 2042; WEGSCHEIDER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 29 [1896]. 2301 u. a.) als richtig an. — In vorliegender Arbeit stellen sie sich die Aufgabe, die Spaltung der Ester durch ein solches Reaktiv zu untersuchen, das bekanntermaßen den KW-stoffrest vom O löst, also die Haftfestigkeit einer ganz bestimmten Bindung zu ermitteln erlaubt. Als Reaktiv wurde HBr, als Lösungsm. Eg., als Ester die der Essigsäure benutzt. — Es wurden 20 Ester untersucht; die *Essigester* des Propyls, Isopropyls, Allyls, *n-Butyls*, *Isobutyls*, *sek.-* u. *tert.-Butyls*, *n-Hexyls*, *Cyclohexyls* u. *β-Phenyläthyls* wurden aus Essigsäureanhydrid u. den entsprechenden Alkoholen in Ggw. von W.-freiem Na-Acetat dargestellt, der *tert.-Amylester* aus Amylen, Essigsäure u. ZnCl₂, die übrigen teils aus Halogenalkyl u. essigsäuren Salzen, teils durch *Dest. KAHLBAUMScher Präparate*. Die Arbeiten wurden mit HBr (Titer 0,0638 bzw. 0,0655) bei 18 u. 21° in zugeschm. Reagensgläsern ausgeführt, die nicht in Rk. getretene Menge HBr bestimmt. — Aus den in Tabellen mitgeteilten Resultaten werden nachstehende Schlußfolgerungen gezogen: 1. Einfluß der Länge der Kette. Je länger die

C-Kette wird, desto größer ist die Haftfestigkeit der Alkylreste am O bei der Spaltung. Für den *Hexylester* wurde jedoch eine etwas geringere Haftfestigkeit als für den *n-Butylester* erhalten; ohne Unters. der Ester mit noch längerer Ketten ist dies nur schwer zu erklären. — 2. Einfluß der Verzweigung der Kette. Die Haftfestigkeit der Alkylreste an O ist bei den Estern mit verzweigter Kette größer als bei den *n*. Estern. — 3. Einfluß der Stellung des Säurerestes in der Kette. Die Haftfestigkeit der Alkylreste an O ist am größten bei den prim., etwas geringer bei den sek., dagegen ganz gering bei den tert. Estern. — 4. Einfluß der Doppelbindung u. des Bzl.-Ringes. Ein Vergleich der Werte für Propyl, Allyl, Phenyl, Benzyl, β -Phenäthyl, Methyl, Äthyl zeigt, daß die Doppelbindung im vorliegenden Fall die Haftfestigkeit erniedrigt hat. Ein unmittelbar an O gebundener Bzl.-Ring haftet außerordentlich fest. Wenn jedoch derselbe Phenylrest in einer CH_3 -Gruppe H substituiert, lockert er die Bindung dieser CH_3 -Gruppe an O sehr. Ist er vom O durch zwei CH_2 -Gruppen getrennt, so macht er die Bindung wieder fester. — 5. Einfluß der Anhäufung u. der relativen Stellung der sauren Reste in den Estern. Die Ester der 2-wertigen Alkohole werden leichter gespalten als die entsprechenden der einwertigen Alkohole. Die Haftfestigkeit der Alkylreste ist bei den 2-wertigen Alkoholen ebenfalls abhängig von der Stellung der Säurereste; wenn sie benachbart (in α -Stellung) stehen, ist die Haftfestigkeit geringer als in β -Stellung. Die Anhäufung von Säureresten vermindert die Haftfestigkeit. — Die Arbeit gibt unter anderem eine vollkommen schlüssige Antwort auf die Hauptfrage des Rk.-Mechanismus der Esterifizierung u. der Esterhydrolyse. Tert. Radikale werden viel schneller als sek. abgespalten, dagegen prim. noch etwas langsamer. Die Folge, welche die nach ihrer Haftfestigkeit an O geordneten Alkylreste ergeben, ist genau umgekehrt wie die derselben Radikale, geordnet nach der Beständigkeit ihrer Ester gegenüber der Hydrolyse. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2850—56. 6/11. 1929. Tomsk, Staatsuniv.)

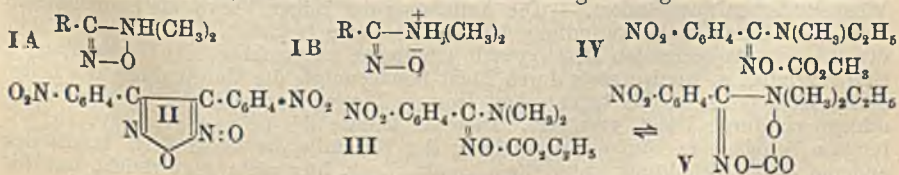
BUSCH.

Moritz Kohn und Arpad Aron, *Entbromung gebromter Kresole mit Zinkstaub und Eisessig*. (XXXIV. Mitt. über Bromphenole.) (XXXIII. vgl. C. 1928. II. 757.) Vff. untersuchen *Tetrabrom-o-kresol* ($\text{CH}_3 = 1$) der Einw. von Zinkstaub u. Eg. u. erwarten *1-Methyl-2-oxy-4,5-dibrombenzol*; statt dessen entsteht durch Austritt nur eines Bromatoms eines der 4 möglichen *Tribrom-o-kresole*, u. zwar *3,5,6-Tribrom-o-kresol* (ZINKE u. JANNEY, LIEBIGS Ann. 398 [1913]. 355), wie der F. u. das Acetylderiv. bewiesen. Die Isolierung gelang über den Methyläther, der durch Bromwasserstoff u. Eg. entmethyliert wurde. Der Methyläther liefert mit rauchender Salpetersäure *1-Methyl-2-methoxy-4-nitro-3,5,6-tribrombenzol*. — Vff. stellten aus *o-Kresol* über *3,5-Dichlor-o-kresol* das *1-Methyl-2-oxy-3,5-dichlor-4,6-dibrombenzol* dar u. behandelten dieses gleichfalls mit Zinkstaub u. Eg., wobei ein Bromatom gegen Wasserstoff ausgetauscht wird. Aus Analogiegründen zu dem Verh. des *Tetrabrom-o-kresols*, bei dem das zur CH_3 -Gruppe paraständige Bromatom ausgetauscht wurde, halten Vff. ihr Prod. für das *1-Methyl-2-oxy-3,5-dichlor-6-brombenzol*, dessen Isolierung, wie oben, über den Methyläther u. dessen Entmethylierung mit Bromwasserstoff u. Eg. gelang. — Sowohl *1-Methyl-4-oxy-2,3,5-tribrombenzol* wie *1-Methyl-4-oxy-2,3,5,6-tetrabrombenzol* liefern bei der Behandlung mit Zinkstaub u. Eg. das gleiche Prod., *1-Methyl-4-oxy-2,5-dibrombenzol*, dessen Methyläther Vff. mittels Dimethylsulfat erhielten. Einw. von Salpetersäure in Eg.-Lsg. auf das *3,5-Dibrom-p-kresol* liefert *1-Methyl-4-oxy-2,5-dibrom-3-nitrobenzol*. Die Entbromung von *1-Methyl-4-oxy-2,3,5-tribrombenzol* ließ aus Analogiegründen zu dem früher untersuchten *2,3,4,6-Tetrabromphenol* den Austritt eines in *o*-Stellung zur Hydroxylgruppe befindlichen Br-Atoms erwarten. Bei *1-Methyl-4-oxy-2,3,5,6-tetrabrombenzol*, das dem *Pentabromphenol* entspricht, war der Austritt zweier paraständiger Bromatome zu erwarten. Die Verss. bestätigten dies.

Versuche. *1-Methyl-2-methoxy-3,5,6-tribrombenzol*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{OBr}_3$, aus *Tetrabrom-o-kresol*, Eg. u. Zinkstaub am Rückflußkühler; heftige Rk.! 9 Min. kochen, in k. W. filtrieren, nach 1 Stde. absaugen; Rohprod. (*1-Methyl-2-oxy-3,5,6-tribrombenzol*) mit überschüssiger Lauge u. Dimethylsulfat 2 Stdn. erhitzen, mit A. extrahieren u. fraktionieren; Kp. der Hauptfraktion: 305—316°; krystallin. Prod., aus A. umkristallisierbar; Kp.₇₄₅ 308—311°; dünne prismat. Nadeln, aus A., F. 71°. — *1-Methyl-2-oxy-3,5,6-tribromphenol*, $\text{C}_7\text{H}_5\text{OBr}_3$, aus vorst. Äther, Eg. u. 66°/ig. Bromwasserstoffsäure, 5 Stdn. am Rückflußkühler sieden, in k. W. eingießen; krystallin. Prod. absaugen, in Lauge lösen, filtrieren u. mit H_2SO_4 ansäuern. Mkr. kleine, aus Nadeln bestehende Rosetten aus Lg. + PAe., F. 91°. — *Benzoylderiv. des 3,5,6-Tribrom-o-kresols*, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2\text{Br}_3$, aus vorst. Verb., Benzoylchlorid u. 60°/ig. Kalilauge. Derbe Pris-

men aus A. + Bzl. F. 133°. — *Acetylderiv. des 3,5,6-Tribrom-o-kresols* C₉H₅OBr₃, aus 3,5,6-Tribrom-o-kresol u. Essigsäureanhydrid, 5 Stdn. sieden am Rückflußkühler, dann eingießen in k. W.; aus Eg. umkrystallisierbar, F. 77—78° (korr.). — *1-Methyl-2-methoxy-4-nitro-3,5,6-tribrombenzol*, C₉H₅O₃NBr₃, aus Tribrom-o-kresolmethyläther durch Eintragen in rauchende HNO₃; nach kurzem Sieden des erhaltenen Öls mit A. u. W. gelbe Krystalle. Nach Reinigung mit verd. Kalilauge umkrystallisieren aus A. F. 111°. — *1-Methyl-2-methoxy-3,5-dichlor-4,6-dibrombenzol*, C₈H₅OCl₂Br₂, aus 3,5-Dichlor-4,6-dibrom-o-kresol, Dimethylsulfat u. überschüssiger Kalilauge; krystallin. Prod., wird aus A. umkrystallisiert u. dest.; Kp.₇₁₁ 331—335°; dann aus A. umkrystallisieren, F. 116°; — *1-Methyl-2-methoxy-3,5-dichlor-6-brombenzol*, C₈H₅OCl₂Br, aus Dichloridibrom-o-kresol, Zinkstaub u. Eg., 7 Min. kochen, in k. W. filtrieren, nach 15 Min. absaugen, mit Dimethylsulfat u. überschüssiger 10%/ig. Lauge 3—4 Stdn. am Rückflußkühler erhitzen; Rohprod. durch Dest. gereinigt, Nadeln aus A., F. 57°. — *1-Methyl-2-oxy-3,5-dichlor-6-brombenzol*, C₇H₅OCl₂Br, aus vorst. Verb., Eg. u. HBr von 66%, 5 Stdn. am Rückflußkühler, dann eingießen in k. W., lösen in 5%/ig. KOH, filtrieren u. mit 20%/ig. Schwefelsäure fällen. Nadeln aus Lg.-Pae., F. 68°. — *Benzoylderiv. des 3,5-Dichlor-6-brom-o-kresols*, C₁₄H₉O₂Cl₂Br, aus vorst. Verb., Benzoylchlorid u. 5%/ig. Lauge. Krystalle aus A. F. 102°. — *1-Methyl-4-oxy-2,5-dibrombenzol* C₇H₅OBr₂, aus 2,3,5-Tribrom-p-kresol, Eg. u. Zinkstaub, 16 Min. am Rückflußkühler sieden, in k. W. filtrieren, nach 30 Min. absaugen. Nadeln aus sd. Lg. F. 60°. — *1-Methyl-4-methoxy-2,5-dibrombenzol*, C₈H₅OBr₂, aus vorst. Verb., Dimethylsulfat u. 10%/ig. KOH. 1—2 Stdn. am Rückflußkühler. Rohprod. wird dest. Krystalle aus A., F. 78°. — *1-Methyl-3-nitro-4-oxy-2,5-dibrombenzol*, aus Dibrom-p-kresol in Eg. gel. u. HNO₃; mehrfach Umkrystallisieren aus A., F. 118°. — *Benzoylderiv. des 2,5-Dibrom-p-kresols*, C₁₄H₁₀O₂Br₂, aus Dibrom-p-kresol, Benzoylchlorid u. Lauge. Drusen aus A. F. 89°. — *Entbromung des Tetrabrom-p-kresols* mittels Eg. u. Zinkstaub, 17 Min. sieden am Rückflußkühler, dann in k. W. filtrieren. Das nach 1—2 Tagen erstarrte Prod. (rohes *1-Methyl-4-oxy-2,5-dibrombenzol*) wird mit Dimethylsulfat u. 10%/ig. Lauge 2—3 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt, mit A. extrahiert u. dest. Kp. der Hauptfraktion: 270—279°; nach Umkrystallisieren aus A. rektifizieren: Kp.₇₁₇ 274—278°; nach Umkrystallisieren aus A.: F. 78° (*1-Methyl-4-methoxy-2,5-dibrombenzol.*) Verseifen mit Eg. u. Bromwasserstoffsäure liefert *1-Methyl-4-oxy-2,5-dibrombenzol*, F. 60°. (Monatsh. Chem. 53/54. 48—61. Okt. 1929. Wien, Handelsakad.) A. HOFFMANN.

Oscar L. Brady und Frank Herbert Peakin, *Die Isomerie der Oxime*. 35. Mitt. *Die Amidoxime*. (34. vgl. C. 1929. II. 570.) Die in der Literatur verzeichneten Bildungsweisen der *Amidoxime* entscheiden nicht über die Struktur als Amidoxime, R·C(:NOH)NH₂, oder als Oxyamidine, R·C(:NH)NHOH, wenn auch Eigg. u. Rkk. dieser Verbb. sich am besten mit der Amidoximstruktur erklären lassen. Stereoisomere Amidoxime wurden bisher noch nicht erhalten. Vff. suchten solche durch Blockierung des tautomeren Systems herzustellen u. untersuchten zu diesem Zweck das *m-Nitrobenzodimethylamidoxim*, NO₂·C₆H₄·C(:NOH)·N(CH₃)₂ (I). Die Rk. von *m*-Nitrobenzhydroxamylchlorid, NO₂·C₆H₄·CCl:NOH (WERNER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 27 [1894]. 2846) mit Dimethylamin in A. lieferte als Nd. das *m,m'*-*Dinitrodiphenylfuroazan* (II), während aus der Mutterlauge I erhalten wurde, C₉H₁₁O₃N₃, Krystalle aus verd. A. oder aus Bzl. u. Pae., F. 160°, wl. in W. u. Pae., ll. in A., Bzl. u. Chlf., l. in verd. Säuren, unl. in 2-n. NaOH-Lsg. Eine Erklärung dafür, daß nur I u. kein zweites Isomeres entstand, liegt vielleicht darin, daß es eine betainähnliche Struktur hat (IA oder IB). Eine innere Salzbdg. ist dadurch wahrscheinlich, daß I ausgesprochen gelb ist, mit Säuren farblose Lsgg. liefert u. seine Alkalisalze durch W. fast vollständig hydrolysiert werden. Wäre die OH-Gruppe intakt, so ließe sich I leicht methylieren, aber alle Vers., einen *O*-Methyläther zu erhalten, scheiterten oder ergaben andere Prodd. So lieferte Kochen von I mit CH₃J u. Ag₂O in Bzl. *m-Nitrobenzodimethylamid*, C₉H₁₀O₂N₂, Prismen erst aus A., dann aus Pae., F. 81°. — Mit den üblichen Reagenzien geht I nicht die BECK-



MANNSche Umlagerung ein. PCl_5 in Ä. u. konz. H_2SO_4 bei 130° waren ohne Wrkg., mit Benzolsulfonylchlorid u. trockenem Na_2CO_3 in Chlf. entstand *Benzolsulfonyl-m-nitrobenzodimethylamidoxim*, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_3\text{S}$, Krystalle aus A., F. 138° . Mit Benzoylchlorid u. 2-n. NaOH entstand *Benzoyl-m-nitrobenzodimethylamidoxim*, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_3$, gelbe Krystalle aus verd. A., F. 152° . — *O-Methyl-m-nitrobenzamidoxim*, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3$. Aus m-Nitrobenzamidoxim mit Methylsulfat in NaOH-Lsg., hellgelbe Nadeln aus A., F. 75° . Die Lsg. in konz. HCl in Eis gibt mit konz. NaNO_2 -Lsg. *m-Nitrobenzomethylchlorid*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}$, Nadeln aus verd. A., F. 51° . Ein Vers., hieraus den O-Methyläther von I mit Dimethylamin zu erhalten, ergab lediglich m-Nitrobenzoesäure. — *Carbäthoxy-m-nitrobenzodimethylamidoxim*, $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_3$ (III). Aus I mit Chlorameisensäureäthylester in Chlf. Krystalle aus Bzl. u. PAc., F. 94° . Blieb bei 180° (5 Min.) größtenteils unzerst. — *m-Nitrobenzomethyläthylamidoxim*, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3$. Aus m-Nitrobenzhydroxamylchlorid mit Methyläthylamin in A. Krystalle aus A., F. 123° . Daraus mit Chlorameisensäuremethyl ester *Carbomethoxy-m-nitrobenzomethyläthylamidoxim*, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_3$ (IV). Krystalle aus Bzl. u. PAc., F. 87° . Ließ sich ohne Änderung auf 160° (5 Min.) erhitzen. Es gingen also unter den gewöhnlichen Bedingungen der Betainumlagerung die beiden Verb. III u. IV nicht über V ineinander über. (Journ. chem. Soc., London 1929. 2267—71. Okt.)

BEHRLE.

Oscar L. Brady und Navnitlal Mohanlal Chokshi, *Die Isomerie der Ozime*. 36. Mitt. *Die Methylierung von Aldoximen und Ketoximen*. (35. vgl. vorst. Ref.) Die quantitativen Methylierungsverss. nach BRADY u. GOLDSTEIN (C. 1926. II. 3092) an Aldoximen wurden fortgesetzt u. auf Ketoxime ausgedehnt. Die schon früher geäußerte Ansicht (l. c.), daß die α -Aldoxime infolge ihrer höheren Dissoziationskonstante K weniger N-Methyläther geben als die β -Aldoxime, wird dadurch gestützt, daß sich jetzt ergab, daß Aldoxime mit nahezu gleicher K auch annähernd dieselben Mengen O- u. N-Äther bei der Methylierung liefern. Es ergab sich das Verhältnis von N-Methyläther zu O-Methyläther bei α -Furfuraldoxim ($K_\alpha \times 10^{11} = 1,5$) zu 1:0,95, bei β -Furfuraldoxim ($K_\alpha \times 10^{11} = 1,4$) zu 1:0,85, bei α -p-Nitrobenzophenoxim ($K_\alpha \times 10^{11} = 1,4$) zu 1:1,15, bei β -p-Nitrobenzophenoxim ($K_\alpha \times 10^{11} = 3,4$) zu 1:2,55, bei α -Phenyl-p-tolylketoxim zu 1:2,97, bei β -Phenyl-p-tolylketoxim zu 1:2,16, bei α -2-Methoxy-1-naphthaldoxim zu 1:0,97, bei Acetophenoxim ($K_\alpha = 0,33 \times 10^{-11}$) zu 1:1,43 u. bei Benzophenoxim ($K_\alpha = 0,50 \times 10^{-11}$) zu 1:1,16. — Bei Bestrahlung von α -p-Nitrobenzophenoxim in Bzl. mit ultraviolettem Licht (72 Std.) wurde etwas p-Nitrobenzophenon gebildet u. die Hauptmenge blieb unverändert. Dieses bei der Darst. von β -Aldoximen angewandte Verf. scheint also zur Darst. instabiler Ketoxime ungeeignet. (Journ. chem. Soc., London 1929. 2271—74. Okt. London, Univ. Coll., Ralph Forster Laboratories.)

BEHRLE.

Charles Dufraise und Roger Netter, *Stereochemische Untersuchungen in der Benzalacetophenonreihe*. *Stereochemische Isomerie der α -Brom- β -äthoxybenzalacetophenone*. (Vgl. C. 1927. I. 1294. 1929. II. 2674.) Vom α -Brom- β -äthoxybenzalacetophenon, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CBr} : \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, sind bisher 3 Formen (FF. 65, 73 u. 76^o) bekannt, welche als polymorphe Formen einer einzigen Verb. aufzufassen sind. Es wurde jedoch schon l. c. angedeutet, daß durch Bestrahlung dieser Verb. kleine Mengen einer sehr labilen Verb. von F. 84 — 85° entstehen. Vff. haben erkannt, daß in dieser Verb. das noch fehlende Stereoisomere obiger Verb. vorliegt, u. daß es auch bei der Darst. letzterer in relativ großer Menge entsteht, aber wegen seiner Labilität bisher unbemerkt geblieben ist. Die Trennung beider Isomeren ist wegen ihrer sehr ähnlichen Eigg. äußerst schwierig. Daß in der Verb. 85° das Stereoisomere vorliegt, wird durch folgendes bewiesen: 1. Analyse u. Eigg. 2. Leichte Umwandlung in das bekannte Isomere. 3. Die übersätt. Lsgg. oder die Schmelze eines der beiden Isomeren werden durch Keime des anderen nicht zum Krystallisieren gebracht. Ferner schm. das Gemisch beider Formen tiefer als die tiefstschm. der bekannten Formen u. ist nach Wiedererstarren unverändert. — Die Auffassung der beiden Verb. als Stereoisomere wird auch durch die Umwandlung beider ineinander bestätigt. Die Resultate sind den bei der entsprechenden Methoxyverb. erhaltenen vergleichbar: Die Umwandlungen sind reversibel u. werden stets durch Licht beschleunigt; die Umwandlung des höher schm. Isomeren A in das tiefer schm. Isomere B wird durch Wärme u. Säuren beschleunigt, durch Basen verzögert. Indessen konnte die bei der Methoxyverb. gelungene beliebige u. vollige Umwandlung der Krystalle der einen Verb. in die der anderen durch Belichtung unter ihren gesätt. Lsgg. hier nicht verwirklicht werden.

Eine solche Umwandlung vollzieht sich hier nur im Sinne A \rightarrow B, unabhängig von der Rk. des Mediums. (Compt. rend. Acad. Sciences 189. 299—301. 5/8. 1929.) Lb.

Georges Darzens, Kondensation des Dimethylacrylsäurechlorids mit Benzol. Gewinnung von Dimethylvinylphenylketon. Vor längerer Zeit (1893) hat MOUREU gefunden, daß die Kondensation von Acrylsäurechlorid mit arom. KW-stoffen ($+$ AlCl_3) nicht bei der Bldg. von Vinylarylketonen stehen bleibt, sondern unter Cyclisierung zu α -Hydrindonen führt. In der Absicht, 3,3-Dialkylhydrindone-(1) darzustellen, hat Vf. zunächst β, β -Dimethylacrylsäurechlorid mit Bzl. kondensiert. Überraschenderweise zeigte sich, daß hier die Rk. bei der 1. Stufe Halt macht, d. h. bei der Bldg. von [Dimethylvinyl]-phenylketon, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3)_2$, welches so leicht zugänglich ist. — β, β -Dimethylacrylsäure. Durch Oxydation von Mesityloxyd mit Hypochlorit. Kp.₁₅ 105—110°. Liefert mit SOCl_2 das Chlorid, Kp.₁₃ 53°. — [Dimethylvinyl]-phenylketon. Lsg. von 1 Mol. Chlorid in 12 Moll. Bzl. unter Kühlung mit 1 Mol. AlCl_3 versetzen (Temp. nicht über 5°), wobei ohne HCl-Entw. eine bräunliche Lsg. entsteht. Nach 1-std. Stehen unter Eiskühlung im mäßigen Vakuum den gel. HCl absaugen, weiter im Vakuum auf Raumtemp., dann auf ca. 40° erwärmen, auf Eis gießen, Bzl.-Schicht waschen, trocknen, mit Kolonne fraktionieren. Ausbeute ca. 40%. Schwach arom. riechende Fl., Kp.₁₂ 134—136°, sehr beständig. Die CO-Funktion ist maskiert, denn das Keton liefert nicht die üblichen Derivv. u. keine Bisulfitverb., läßt sich daher auch nicht mit Phenylhydrazin zu einem Pyrazolin kondensieren. Wohl aber liefert es ein Dibromid. Durch alkal. KMnO_4 wird es zu Benzoesäure oxydiert. Verss., das Keton zu cyclisieren, waren, wie vorauszusehen, erfolglos, weil wohl AlCl_3 diese Rk. schon bewirkt hätte. Diesen Mißerfolg erklärt Vf. mittels der abwechselnden induzierten Polaritäten: Die beiden CH_3 verstärken die positive Polarität des C-Atoms, an dem sie haften, u. welches sich daher mit dem ebenfalls positiven Ring-C nicht verbindet. (Compt. rend. Acad. Sciences 189. 766—68. 4/11. 1929.)

LINDENBAUM.

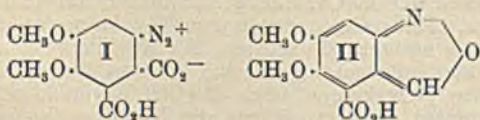
J. Houben und Walter Fischer, Über die Kernkondensation von Phenolen und Phenoläthern mit Nitrilen zu Phenol- und Phenolätherketimiden und -ketonen. IV. Synthesen mit Phenol, o- und m-Kresol, p-Kresolmethyläther und p-Kresol. (III. vgl. C. 1929. II. 2559.) Um auch die freien o i n kernigen Monophenole der Kondensation zugänglich zu machen, war das Verf. so zu modifizieren, daß das OH stark gefesselt u. zur Anlagerung an Nitrile, d. h. Bldg. von Iminoäthern, nicht mehr imstande war. Dies ist noch nicht vollkommen, aber in einigen Fällen doch weitgehend gelungen. Als Nitrilkomponente wurde wieder Trichloracetonitril benutzt. Phenol u. o-Kresol lieferten damit sehr glatt u. ausschließlich die betreffenden p-Oxyketone, ohne daß die Ketimide oder ihre Hydrochloride gefaßt werden konnten. Dagegen führte die Kondensation mit m-Kresol zu 2 isomeren Ketonen in fast gleichen Mengen, indem der Trichloracetiminorest in p-Stellung einmal zum OH u. einmal zum CH_3 getreten war. Das verschiedenartige Verh. des o- u. m-Kresols wird zu erklären versucht. Die beiden Ketone lassen sich durch Dampfdest. trennen. Von dem p-Oxyketon konnte übrigens fast die Hälfte als Ketimid isoliert werden. Der Konst.-Beweis für die beiden Ketone erfolgte durch Alkalisplaltung in Chlf. u. die zugehörigen Carbonsäuren. — Den größten Widerstand gegen die Kernkondensation leistete, wie zu erwarten, das p-Kresol. Zunächst haben Vff. die schon in der II. Mitt. beschriebene Kondensation mit p-Kresylmethyläther wesentlich verbessert u. das Keton jetzt mit guter Ausbeute in reiner, kristallisierter Form erhalten. Dies ist zugleich die erste erfolgreiche „Orthokondensation“ nach dem neuen Verf. Als Vff. nun die gemachten Erfahrungen auf p-Kresol selbst übertragen, konnten sie kein Keton oder Ketimid fassen. Als Hauptprod. entstand das Iminoätherhydrochlorid. Trotzdem ließ sich die Bldg. von ca. 11% o-Oxyketon nachweisen, denn durch Alkalisplaltung wurde die entsprechende Menge p-Kresotinsäure erhalten.

Versuche. p-[Trichloraceto]-phenol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}_3$. Ein Lösungsm. ist hier erforderlich. A. gibt schlechte Resultate; besser wirkt Bzl., reagiert aber teilweise selbst mit dem Nitril; am besten ist Chlorbzl. 26 g AlCl_3 (unter PAe. verrieben, abgeschlämmt, im Vakuum getrocknet) mit 20 cem Chlorbzl., dann unter Kühlung mit Lsg. von 9,5 g Phenol in 10 cem Chlorbzl. versetzen, 15 cem $\text{CCl}_3 \cdot \text{CN}$ zutropfen, Glasperlen zugeben, HCl einleiten, dabei auf ca. 60° erwärmen, am nächsten Tage noch einige Stdn. erwärmen, 1 Woche stehen lassen, auf Eis gießen, ausäthern, schließlich im Hochvakuum dest. Ausbeute 95%. Kp._{0,5} 170°, Blättchen aus Bzn., F. 99—99,5°. Lsgg. in konz. H_2SO_4 u. Alkalien, selbst w. Alkaliacetatlgg., gelb. Durch Alkali

schnelle Spaltung in Chlf. u. *p*-Oxybenzoesäure. — *p*-[Trichloraceto]-*o*-kresol, $C_9H_7O_2Cl_3$ -Analog (4 Tage), jedoch bei der Aufarbeitung unter 16 mm alles bis auf das Oxyketon selbst überdest., Rückstand aus Lsg. umkristallisieren. Ausbeute 90%. Blättchen, F. 90—91°, sonst wie voriges. Alkalisplaltung ergab 3-Methyl-4-oxybenzoesäure, F. 172 bis 173°. — Mit *m*-Kresol zunächst ebenso. Nach Abdest. von Ä. u. Chlorbz. im Vakuum wieder mit Ä. versetzt, von ausgefallenen Blättchen (ca. 1 g) filtriert, HCl eingeleitet, ausgeschiedenes leuchtend gelbes Ketimidisalz (ca. 18%) durch Schütteln mit W. u. Ä. zers. Erhaltenes 4-[Trichloracetimino]-*m*-kresol, $C_9H_8ONCl_3$, bildet Kryställchen aus viel Bzn., F. 122—124° (geringe Zers.). Wird durch w. verd. HCl schnell zum Keton (vgl. unten) hydrolysiert. — 6-[Trichloraceto]-*m*-kresol, $C_9H_7O_2Cl_3$. Mutterlauge von der Fällung des Ketimidalszes verdampfen, aus Rückstand Keton mit W.-Dampf übertreiben. Ausbeute 37%. Kp.₁₇ 162—163°. Alkalisplaltung ergab eine Säure von F. 170—173° (roh) mit blauvioletter $FeCl_3$ -Rk. — 4-[Trichloraceto]-*m*-kresol, $C_9H_7O_2Cl_3$. Rückstand von der Dampfdest. lieferte nach Erstarren u. Abpressen auf Ton Krystalle aus Bzn., F. 84—87°. Ausbeute ca. 18%. Schon in k. Alkalicarbonatlg. tiefgelb l., beim Erwärmen Spaltung zu 2-Methyl-4-oxybenzoesäure, F. 173—175°, ohne $FeCl_3$ -Rk., starke F.-Depression mit obiger Säure. — *o*-[Trichloraceto]-*p*-kresylmethyläther, $C_{10}H_9O_2Cl_3$. Gemisch von 26 g $AlCl_3$ mit Gasperlen auf einmal mit Gemisch von 25 cem *p*-Kresylmethyläther u. 20 cem CCl_3 -CN versetzen, HCl einleiten, wobei die erst dünne Lsg. bald zu gelbem Krystallbrei erstarrt, am nächsten Tage wie üblich aufarbeiten, aus der äth. Lsg. mit PAc. das meiste Trichloracetamid fallen, Filtrat verdampfen u. fraktionieren. Rohausbeute 71%. Kp.₁₅ 168—179°, aus Bzl. F. 46—49°. Alkalisplaltung ergab 2-Methoxy-5-methylbenzoesäure, F. 66—68,5°. In Chlorbz. mit 2 Moll. $AlCl_3$, betrug die Ausbeute nur 61%. — Ansatz mit *p*-Kresol wie beim *o*-Kresol. Das als Hauptprod. erhaltene *p*-Kresyltrichloracetat zeigte aus PAc. F. 68—69°. Die Dest. des Restes ergab Fraktionen, aus denen durch Alkalisplaltung *p*-Kresotinsäure (aus W., F. 148—151°) isoliert wurde. (Journ. prakt. Chem. [2] 123. 262—75. Okt. 1929. Berlin-Dahlem, Biol. Reichsanstalt.)

LINDENBAUM.

Franz Faltis und Fritz Kloiber, Abkömmlinge der Hemipinsäure. Es werden neue Abkömmlinge der Hemipinsäure beschrieben, die bei Vers. zur Synthese der aus Isochondrodendrin erhaltenen Säure $C_{17}H_{14}O_6$ (FALTIS u. ZWERINA, C. 1929. I. 2425)



erhalten wurden. Diazohemipinsäure (I) wurde nach GATTERMANN in 6-Jod-, 6-Brom- u. 6-Chlorhemipinsäureanhydrid übergeführt; die Darst. des Bromderiv. verläuft aber mit

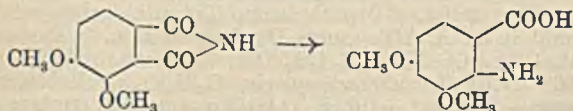
schlechter Ausbeute, so daß das l. c. beschriebene Verf. vorzuziehen ist. I liefert bei Einw. von W. bei 85—90° 6-Oxyhemipinsäure (vgl. GRÜNE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 19 [1886]. 2302). Über Ersatz von Diazo durch CN in I vgl. C. 1929. I. 2303; arbeitet man in saurer Lsg., so erfolgt teilweiser Ersatz von Diazo durch OH, während bei der Aufarbeitung CO_2H abgespalten wird; man erhält 5-Oxy-2,3-dimethoxybenzoesäure. — Bromhemipinsäure ließ sich nicht mit der Na-Verb. des Salicylsäuremethylesters + Cu zu einem Diphenylätherderiv. kondensieren. Jodhemipinsäureester kondensierte sich weder mit Salicylsäureester, noch mit *p*-Oxybenzoesäureester; in beiden Fällen entstand Methoxybenzoesäureester.

Versuche (mit L. Gutlohn und A. B. Gahlb Attia). Nitroopiänsäure. Bei der Darst. nach CLAUS u. PREDARI (Journ. prakt. Chem. [2] 55 [1897]. 173) ist es nicht ratsam, mehr als 20 g Opiänsäure auf einmal zu nitrieren. Bei zu starkem Erhitzen der Eg.-Lsg. bilden sich größere Mengen des in W. unl. Nebenprod. (WEGSCHEIDER, Monatsh. Chem. 29 [1908]. 742), das als Nitroopiänsäureanhydrid, $C_{20}H_{16}O_3N_2$, erkannt wurde (Krystalle aus Eg., F. 240—245° [Zers.], unl. in A. u. Ä., wird durch sd. W. oder durch $SnCl_2$ + HCl nicht verändert). — 3,4-Dimethoxyanthranil-2-carbonsäure („Anhydroaminohemipinsäure“, II). Man gießt 21 g $SnCl_2$ in 80 cem konz. HCl auf einmal in eine sd. Suspension von 10 g Nitroopiänsäure in 250 cem W. Ausbeute 80—90%. Nadeln aus A. F. 183—184° (Zers.). — 6-Aminohemipinsäure, $C_{10}H_{11}O_6N$. Aus II u. sd. NaOH. Hellgelbbraune Nadeln mit 1 H_2O aus W. Wird bei 100° wasserfrei u. mattgelb, geht bei 110—130° in das citronengelbe Anhydrid über. Zll. in A., die wss. Lsg. ist gelb u. fluoresciert grün. $FeCl_3$ gibt eine gelbbraune, braunrot werdende Färbung, zuletzt braunen Nd. Der F. ist der des Anhydrids. $2 C_{10}H_{11}O_6N + H_2SO_4$. Nadeln aus Methanol. Wird beim Erhitzen allmählich braun u. zers. sich

oberhalb 200°. Lsg. in Methanol gelb mit grüner Fluorescenz. — *6-Aminohemipinsäureanhydrid*, $C_{10}H_9O_5N$. Aus Aminohemipinsäure durch Krystallisation aus Eg. Gelbe Nadeln. F. je nach Art des Erhitzens 190—210° (Zers.). — *5-Amino-2,3-dimethoxybenzoesäuremethylester* (?). Das Salz $C_{10}H_{12}O_4N + HCl$ (Nadeln) entsteht beim Erhitzen von Aminohemipinsäure mit gesätt. methylalkoh. HCl. — *6-Diazohemipinsäure* (I). Die Darst. nach GRÜNE (l. c.) wird verbessert. — *6-Jodhemipinsäureanhydrid*, $C_{10}H_7O_5J$. Aus I u. KJ + H_2SO_4 in W. Fast farblose Nadeln aus Aceton durch W. F. 190—191°. Zwl. in W., Sodalsg., Bzl., Chlf., Ä., zll. in A., Aceton. Aus der alkal. Lsg. fällt zunächst nichts aus, beim Einengen erhält man das Anhydrid. Beim Auflösen in absol. A. bildet sich die Estersäure. — *6-Jodhemipinsäuredimethylester*, $C_{12}H_{13}O_5J$. Aus Jodhemipinsäureanhydrid durch Auflösen in KOH u. Behandlung mit Dimethylsulfat, besser durch Auflösen in absol. Methanol u. Behandlung der entstandenen Estersäure mit Diazomethan in Ä. Hellgelbes Öl, das nach einigen Monaten krystallisiert. F. 62°. — *6-Chlorhemipinsäureanhydrid*, $C_{10}H_7O_5Cl$. Aus Diazohemipinsäure mit NaCl u. Naturkupfer C. Schwach gelbliche Nadeln aus Eg. F. 165—166°. — *6-Bromhemipinsäureanhydrid*. Aus Diazohemipinsäure, KBr u. Naturkupfer C. Ausbeute 25%. — *6-Oxyhemipinsäure*, $C_{10}H_{10}O_7$. Aus Diazohemipinsäure u. W. bei 85—90°, die Rk.-Lsg. muß mit superoxydfreiem Ä. extrahiert werden. Ausbeute 76%. Schwach rötliche Nadeln aus Eg. Bei sehr raschem Erhitzen Zers. bei 167°, bei langsamem Erhitzen Erweichen bei 175°, geringes Blasenwerfen bei 185°, F. 194—196°. Wl. in W., leichter in A. Gibt in W. mit $FeCl_3$ Blauviolettfröbung. — *3,4,6-Trimethoxyphthalsäure*, $C_{11}H_{12}O_7$. Aus 6-Oxyhemipinsäure durch Methylierung mit Diazomethan u. Verseifung des unkrystallisierbaren Esters mit KOH. Prismen mit 1 H_2O aus W. F. 216—217°. — *2,3-Dimethoxy-5-oxybenzoesäure*, $C_9H_{10}O_5$. Wurde bei Verss. zur Darst. von 4,5-Dimethoxyhemimellitsäure erhalten, in denen unter Vermeidung überschüssiger Mineralsäure hergestellte Lsgg. von Diazohemipinsäure zu auf 70° erwärmter $CuCN$ -Lsg. gegeben u. das Nitril mit HCl verseift wurde. Dasselbe Resultat wurde mit überschüssiger HCl enthaltender Diazolsg. erzielt. Tafeln aus W. F. 186—188°. Gibt in W. keine $FeCl_3$ -Rk. Durch Methylierung mit Diazomethan u. Verseifung des Esters mit KOH *2,3,5-Trimethoxybenzoesäure*, $C_{10}H_{12}O_5$, Nadeln aus Bzl. oder W., F. 101—102°. — Einzelheiten über die Bldg. von *p-Methoxybenzoesäureester* bei der Kondensation von Brom- bzw. Jodhemipinsäureester mit der Na-Verb. des *p*-Oxybenzoesäuremethylesters (vgl. C. 1929. I. 2425) s. Original. (Monatsh. Chem. 53/54. 620—37. Okt. 1929. Wien, Univ.)

OSTERTAG.

W. M. Rodionow, S. J. Kanewskaja und G. W. Kupinskaja, *Über die Einwirkung von Alkalihypochlorit auf Hemipinimid*. Aus Opiansäure (Nebenprod. bei der Darst. von Kotarnin aus Narkotin) entsteht durch Oxydation Hemipinsäure. Diese kann über das Anhydrid in das Imid umgewandelt werden. *Hemipinimid* gibt mit Hypochlorit nach KÜHN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 23 [1895] 809), wie zu erwarten, *2-Aminoveratrumsäure* (*2-Amino-3,4-dimethoxybenzol-1-carbonsäure*). Vff. versuchten die Ausbeute (nach KÜHN 30%) durch Neutralisieren des überschüssigen Hypochlorits mittels Na-Bisulfit zu verbessern. Hierbei wurde zu 63—65% ein Isomeres obiger Verb., die *6-Aminoveratrumsäure* (*2-Amino-5,6-dimethoxybenzol-1-carbonsäure*) erhalten. Konst.-Beweis durch Überführen in *o*-Veratrumsäure (nach PERKIN, C. 1925. I. 1600) erbracht.



Versuche. Hemipinsäure. Aus Opiansäure, 1. durch Oxydation mit $KMnO_4$ -Lsg., 2. mit Ätzlauge nach BECKETT u. WRIGHT (Jahresber. Chem. 1876. 806). Als Nebenprod. bildet sich Mekonin (aus W. F. 102—103°). Durch Umfällen gereinigt. F. 176—177°. — *Hemipinsäureanhydrid*. Darst. nach BECKETT u. WRIGHT (l. c.) — *Hemipinimid*. Voriges (im Rohzustand) mit Ammoniumcarbonat 1 Stde. auf 180—200° erhitzt. Aus A. 229—230°. — *2-Aminoveratrumsäure*, $C_9H_{11}O_4N$. Voriges in gekühlter KOH gel., K-Hypochlorit zugeben, mit Na-Bisulfit versetzt, mit HCl neutralisiert, mit Eg. ausgefällt, F. 181—182°. — *2-Amino-5,6-dimethoxybenzoesäure*, $C_9H_{11}O_4N$. Aus der Mutterlauge des vorigen mit Chlf. Aus A., F. 98—99°. In k. W., w. A. u. Lg. II. Diazotiert u. mit β -Naphthol gekuppelt, roter Farbstoff. — *2,3-Dimethoxybenzol-1-carbonsäure*. *2-Amino-5,6-dimethoxybenzoesäure* wird in eine Lsg. von Amyl-

nitrit in Schwefelsäure u. A. eingetragen, ausgeäthert, mit HCl neutral, ausgeäthert, A. abgetrieben. Aus Lg. F. 119—120° (unkorr.). — 5,6-Dimethoxy-2-hydrazinobenzol-1-carbonsäurechlorhydrat. 2-Amino-5,6-dimethoxybenzoesäure in W. gel., angesäuert, diazotiert. Rk.-Prod. erstarrt. Zugabe von in HCl gel. Sn-Chlorür. Einige Stdn. in Kältemischung gelassen, abgesaugt, auf Ton getrocknet. In A. gel. u. mit Ä. ausgefällt, F. 195—196°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2563—67. 9/10. 1929. Moskau, Lab. f. Alkaloidchemie.)

HERVEY.

Julius v. Braun, Alfred Bahn und Wilhelm Münch, *Decarboxypeptide und ihre Derivate*. II. Mitt. (I. vgl. C. 1927. I. 1826.) Die Unters. der 9 Verb. (entsprechend II—IV) durch J. POHL ergab, daß beim Übergang von der Decarboxy-dipeptid- zur Tripeptidreihe die Giftigkeit völlig aufhört, einerlei, ob an den bas. N eine CH₃-, C₂H₅-, C₃H₇- oder noch längere Kette angegliedert ist. Die Verb. sind pharmakolog. indifferent, u. auch eine Verlängerung des Mol. (vgl. V) führt nicht in das pharmakolog. akt. Gebiet zurück. — Weiter wurde die Frage untersucht, ob die Aktivität nicht gehoben werden kann durch Verwendung anderer Eiweißbausteine, die komplizierter als die in den bisherigen Vers. benutzten zusammengesetzt sind, u. ob dann nicht die Grenze des pharmakolog. wirksamen u. unwirksamen Gebietes nach unten verschoben wird. Diese Frage wurde an den Typen VI bis IX geprüft, worin R den Äthyl- u. den Isoamylrest bedeutet. Bei VIII u. IX trat der Ungiftigkeit der C₃H₅-Verb. stärkste epileptoide Wrkg. der Isoamylverb. gegenüber, eine Verschiebung der Wirksamkeitsgrenze nach unten war nicht vorhanden; bei den Stoffpaaren VI u. VII dagegen war auch bei den Isoamylderiv. jede Giftigkeit verschwunden. Daß dafür die OH-Gruppe mit ihrer Beeinflussung der Löslichkeit u. der Verteilung im Körper die Verantwortung trägt, zeigte das Stoffpaar X, das nicht das Verh. von VII, sondern das von VIII, IX u. den früher beschriebenen Verb.-Typen zeigte: Der Gegensatz zwischen der N-Äthyl- u. N-Isoamylverb. trat mit aller Schärfe zutage.

II R·NH·CH(CH₃)·CO—NH·CH(C₂H₅)·CO—NH·CH₃ (R = C₂H₅, C₃H₇, C₅H₁₁)

III R·NH·CH₂·CO—NH·CH(CH₃)·CO—NH·C₅H₁₁ (R = C₂H₅, C₃H₇)

IV R·NH·CH₂·CO—NH·CH(C₂H₅)·CO—NH·C₂H₅ (R = CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₅H₁₁)

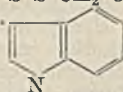
V R·NH·CH₂·CO—NH·CH(CH₃)·CO—NH·CH(C₂H₅)·CO—NH·C₂H₅
(R = C₂H₅, C₅H₁₁)

VI R·NH·CH(C₂H₅)·CO—NH·CH₂·CH₂·OH

VII R·NH·CH(CH₃)·CO—NH·CH₂·CH₂·C₆H₄·OH

VIII R·NH·CH₂·CO—NH·CH₂·CH₂·S·S·CH₂·CH₂·NH—CO·CH₂·NH·R

IX R·NH·CH₂·CO—NH·CH₂·CH₂·



X R·NH·CH(CH₃)·CO—NH·CH₂·CH₂·C₆H₄·OCH₃ (R = C₂H₅ u. C₅H₁₁)

Versuche. Der Aufbau der Einzelglieder der Reihen II—X bestand in der Angliederung eines α -Chlor- bzw. α -Bromacidylrestes an den rechts in den Formeln stehenden bas. Baustein u. dem Ersatz des Halogens durch den Rest R·NH— eines primären Amins (Decarboxy-dipeptide), bzw. dem Ersatz des Halogens durch NH₂ u. der 1- bzw. 2-maligen Wiederholung sämtlicher Operationen. — *Deriv. des Leucyl-decarboxyserins* (VI). 2 Mol. β -Oxyäthylamin (Colamin) geben mit 1 Mol. α -Bromisocapronylbromid in k. Ä. HBr-saures Oxyäthylamin u. α -Bromisocapronyl- β -oxyäthylamin, C₁₁H₂₁·CHBr·CO·NH·CH₂·CH₂·OH. Gibt mit 6 Moll. 20%ig. Äthylamin in Bzl. bei 100° N-Äthylleucyldecarboxyserin, C₁₀H₂₀O₂N₂; farbloses Krystallpulver, aus sd. Essigester + PAc. bei -10°, F. 114°; Kp.₁₀ ca. 180° (geringe Zers.); schmeckt sehr bitter. — *Chlorhydrat*, F. 137°. — *Pikrat*, F. 183—185°. — Die entsprechende *Isoamylverb.*, C₁₃H₂₅O₂N₂, ist in k. W. etwas weniger ll. als die Äthylverb.; Kp.₁₀ 200 bis 210° (kaum Zers.); F. 95°. — *Pikrat*, hellgelbe Nadeln, aus Ä., F. 131°. — *Deriv. des Alanyldecarboxytyrosins* (VII, X). Das von GUGGENHEIM (Biochem. Ztschr. 51 [1913]. 373) beschriebene α -Brompropionyltyramin dürfte noch durch die Dibrompropionylverb. verunreinigt gewesen sein. — 1 Mol. Tyramin gibt in 3 Moll. 2-n. NaOH unter Eiskühlung mit 1,2 Mol. α -Brompropionylbromid in Ä. + NaOH die *Dibrompropionylverb.*, C₁₄H₁₇O₃NBr₂ = Br·CH(CH₃)·CO·NH·CH₂·CH₂·C₆H₄·O·CO·CHBr·CH₃, aus Ä., F. 137°, u. das in Alkali l. α -Brompropionyltyramin, C₁₁H₁₄O₂NBr, F. 122°. — Seine Umsetzung mit organ. Basen wurde in Bzl. bei 100° durchgeführt. — *N-Äthylalanyldecarboxytyrosin*, HCl-Salz, C₁₃H₂₁O₂N₂Cl, F. 60°. — *N-Isoamylalanyldecarboxy-*

tyrosin, HCl-Salz, $C_{16}H_{19}O_2N_2Cl$, F. 68°. — Im Gegensatz zu diesen Basen sind die am O methylierten Verb. unzers. destillierbar. — β -*p*-Methoxyphenyläthylamin, Bldg. aus Anisaldehyd mit Ni + H₂ über den Anisalkohol, das Anisylchlorid u. das *p*-Methoxybenzylcyanid (Kp.₁₃ 148—154°), das bei der Hydrierung neben der prim. Base, Kp.₁₄ 132—134°, auch die sek. Base, vielleicht auch Spuren der tert. liefert. — Das α -Brompropionylbromid gibt mit 2 Moll. der Methoxybase in Ä. das α -Brompropionyl- β '-*p*-methoxyphenyläthylamin, $C_{12}H_{16}O_2NBr$; Krystalle, aus verd. A., F. 122°. — Gibt bei 100° mit benzol. Äthylamin (5 Moll.) *N*-Äthylalanyl-O-methyldecarboxytyrosin, $C_{11}H_{23}O_2N_2$; Kp._{0,2} 190—192°. — Chlorhydrat, F. 135—138°. — *N*-Isoamylderiv., $C_{17}H_{25}O_2N_2$; Kp._{0,3} 203—206°. — Chlorhydrat, F. 157°. Beide Chlorhydrate sind hyroskop. — *Deriv. des Diglycyldecarboxycystins* (VIII). *Decarboxycystin* (Cystamin), $NH_2 \cdot [CH_2]_2 \cdot S \cdot S \cdot [CH_2]_2 \cdot NH_2$, Bldg. nach GABRIEL (Ber. Dtsch. ehem. Ges. 24 [1891]. 1123), aber anstatt bei 190—200° bei 160°. — Gibt mit 2 Moll. K₂CO₃ in k. W. + 1 Mol. Chloracetylchlorid in Ä. Verb. $C_8H_{14}O_2N_2Cl_2S_2$, farblose Blättchen, aus Chlf., F. 116°. — Die Einführung der 2 C₂H₅·NH·u. C₅H₁₁·NH-Reste an Stelle von Cl gelingt in CHCl₃ mit starkem Überschuß an Basen bei 100°. — *Di-N-äthylglycyldecarboxycystin*, $C_{12}H_{26}O_2N_4S_2$, farblose Nadeln aus Ä., F. 64°. — *Diisoamylverb.*, Chlorhydrat, $C_{18}H_{40}O_2N_4S_2Cl_2$, F. 215°. — *Deriv. des Glycyldecarboxytryptophans*. Das decarboxylierte Tryptophan nennen Vf. *Tryptamin*. — β - β' -Indolyläthylamin gibt in 50 Teilen Ä. + W. mit 1,2 Mol. Chloracetylchlorid u. 2-n. NaOH (1,2 Mol.) Verb. $C_{12}H_{13}ON_2Cl$; farblose Nadeln, aus Ä., F. 93°. — Gibt mit 3 Moll. Äthylamin in Chlf. bei 100° *N*-Äthylglycyldecarboxytryptophan; Chlorhydrat, $C_{14}H_{20}ON_3Cl$, aus A.-Ä., F. 148°. — Die entsprechende *N*-Isoamylverb., $C_{17}H_{25}ON_3$, bildet Krystalle, aus Ä., F. 74—75°. — Chlorhydrat, F. 156°. — *Deriv. des Alanylleucyldecarboxyglycins* (II). Leucyldecarboxyglycin gibt in Ä. mit α -Brompropionylbromid (0,5 Mol.) außer dem Bromhydrat der Base den α -Brompropionylkörper, $C_{10}H_{19}O_2N_2Br = Br \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_4H_9) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$, aus Essigester, F. 150°. — Gibt mit methylalkohol. Äthylamin (8 Moll.) im Rohr bei 100° *N*-Äthylalanylleucyldecarboxyglycin, $C_{12}H_{25}O_2N_3$, Kp.₄ 179—183° (ohne Zers.); riecht schwach bas. — *Pikrat*, F. 180 bis 182°. — *N-n*-Propylderiv., $C_{13}H_{27}O_2N_3$, Kp.₃ 180—184°. — *Pikrat*, F. 163°. — *Isohexylverb.*, $C_{10}H_{33}O_2N_3$, Kp.₃ 202—206°. — *Chlorhydrat*, F. 174°. — *Pikrat*, F. 199°. — *Deriv. des Glycylalanyldecarboxyleucins* (III). Alanyldecarboxyleucin gibt mit Chloracetylchlorid die Verb. $C_{10}H_{19}O_2N_2Cl = Cl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot (CH_3)CH \cdot CO \cdot NH \cdot C_5H_{11}$; asbestartige Fäden, aus w. Ä. + PAc., F. 130°. — *N*-Äthylglycylalanyldecarboxyleucin, $C_{12}H_{25}O_2N_3$, Kp._{3,5} 190°. — *N*-Propylderiv., $C_{13}H_{27}O_2N_3$, Kp._{3,5} 195—199°. — *Deriv. des Glycylleucyldecarboxyalanins* (IV). Chloracetylleucyldecarboxyalanin, $C_{10}H_{19}O_2N_2Cl = Cl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_4H_9) \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$, aus Ä.-PAc., F. 133°. — Seine mit prim. Basen in CH₃OH oder Bzl. entstehenden Umsetzungsprodd. sind sämtlich unzers. destillierbar. *N*-Methylglycylleucyldecarboxyalanin, Kp.₁₂ 198—200°; F. 71—73°. — *Pikrat*, F. 180°. — *Chlorhydrat*, F. 206—208°. — *N*-Äthylglycylleucyldecarboxyalanin, Kp._{3,5} 171—174°. — HCl-Salz, F. 169°. — *Pikrat*, F. 205°. — *N*-Propylverb., Kp._{3,5} 178 bis 182°. — HCl-Salz, F. 168°. — *Pikrat*, F. 190°. — *N*-Isoamylverb., Kp._{3,5} 191—194°. — *Pikrat*, F. 138°. — Im Gegensatz zu diesen N-Alkylderiv. ist das *Decarboxytripeptid*, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_4H_9) \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$, nicht unzers. destillierbar; es enthält ca. 20% der sek. Base. — *Deriv. des Glycylalanylleucyldecarboxyalanins* (V). α -Brompropionylleucyldecarboxyalanin, $C_{11}H_{21}O_2N_2Br = Br \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_4H_9) \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$, Krystalle, aus Essigester, F. 151°, gibt mit NH₂ neben der prim. die sekund. Base $C_{22}H_{40}O_3N_5 = NH[CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_4H_9) \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5]_2$, aus w. Essigester + PAc., F. 230—233°. — *Chlorhydrat*, $C_{22}H_{44}O_4N_5Cl$, F. 246°. — Die prim. Base gibt ein Chlorhydrat $C_{11}H_{21}O_2N_2Cl$, hyroskop., aus Ä., F. 75—77°. — Dieses Decarboxytripeptid gibt + Chloracetylrest *Chloracetylalanylleucyldecarboxyalanin*, $C_{13}H_{21}O_3N_3Cl$, Krystallpulver, aus Essigester, F. 225°. — Gibt mit 10 Moll. Äthylalanin in Holzgeist bei 100° *N*-Äthylglycylalanylleucyldecarboxyalanin, $C_{15}H_{30}O_3N_4$, körniges Pulver, aus Essigester, F. 163°. — *Chlorhydrat*, F. 225°. — *Pikrat*, F. 172—177°. — *N*-Isoamylverb., $C_{16}H_{36}O_3N_4$, aus Essigester, F. 150°. — HCl-Salz, F. 233°. — *Pikrat*, aus A.-Ä., F. 80—100°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2766—76. 6/11. 1929. Frankfurt a. M. Univ.)

Busch.

S. Danilow und E. Venus-Danilowa, *Isomerisation der Oxy-aldehyde*. II. Mitt. *Umwandlung von Dicyclohexylbromacetaldehyd und Dicyclohexylglykolaldehyd*. (I. vgl. C. 1928. I. 344.) Analog der Isomerisation von Diphenylglykolaldehyd zu Benzoin bei Ggw. von Schwefelsäure: $(C_6H_5)_2 \cdot C(OH)CHO \rightarrow (C_6H_5) \cdot CH \cdot (OH) \cdot CO \cdot C_6H_5$,

untersuchen Vff. die Isomerisation von *Dicyclohexylglykolaldehyd*, $(C_6H_{11})_2C(OH) \cdot CHO$ (II) u. *Dicyclohexylbromacetaldehyd*, $(C_6H_{11})_2CBr \cdot CHO$ (I). I liefert mit Ag-Acetat in W.-A.-Lsg. II. II besteht aus zwei isomeren Formen, aus einer monomeren Modifikation (F. 74,5°) u. einem Öl, welchem Vff. die Oxydo-Form zuschreiben: $(C_6H_{11})_2C \begin{array}{c} \diagup \\ O \\ \diagdown \end{array} CH \cdot OH$. Oxime, bzw. Semicarbazone beider Modifikationen sind

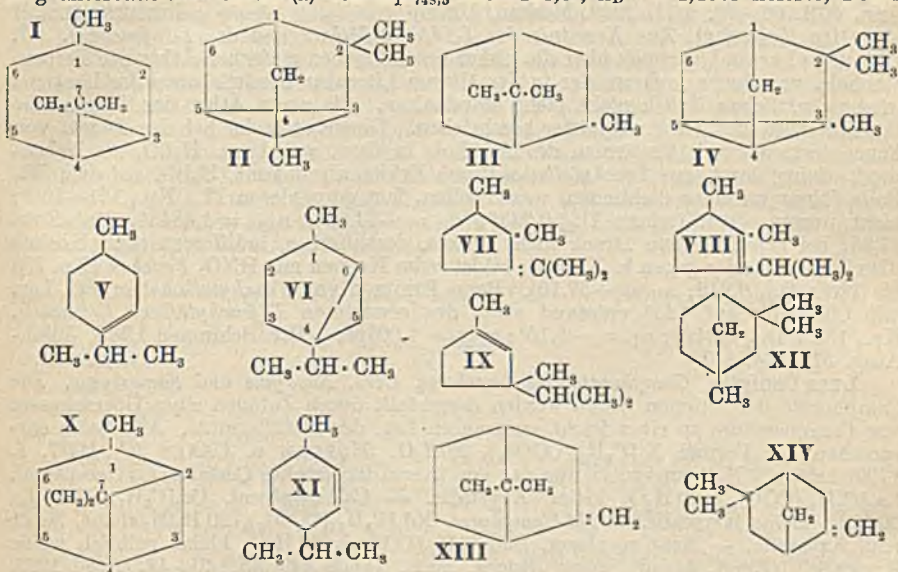
ident. Oxydation von II liefert in jedem Falle *Dicyclohexylketon* (III) u. *Dicyclohexylglykolsäure* (IV). Struktur von IV durch Red. zu Dicyclohexyllessigsäure bestimmt. Isomerisation von II bei Ggw. von Schwefelsäure führt zu *Dodekahydrobenzoin* (V). Hierbei wäre die Bldg. eines ungesätt. Aldehyds, $(C_6H_{11})_2C(C_6H_{11})CHO$ möglich, wurde jedoch nicht beobachtet. V bildet zwei Semicarbazone u. ein Oxim. Synthet. wurde V aus *Cyclohexancarbonsäureester* mit Na nach BOUVEAULT (Bull. Soc. chim. France [3] 85 [1906]. 629) dargestellt, wobei als Nebenprod. etwas Diketon entsteht. Red. des Gemisches gibt reines Oxyketon. Synthet. V ist mit dem oben beschriebenen Isomerisationsprod. sehr wahrscheinlich ident. V gibt mit Phenylmagnesiumbromid *Phenyl-1-dicyclohexyl-1,2-äthandiol(-1,2)* (VI). VI oxydiert gibt *Phenylcyclohexylketon* u. *Cyclohexancarbonsäure*. Oxydation von V führt zu *Dicyclohexyl-1,2-äthandion(-1,2)* (*Dodekahydrobenzil*) (VII). Bei Einw. von wss.-alkoh. KOH auf VII tritt Aufspaltung in Hexahydrobenzaldehyd u. Cyclohexancarbonsäure ein. I wurde mittels Ag-Acetat zu Dicyclohexyllessigsäure isomerisiert: $(C_6H_{11})_2CBr \cdot CHO \rightarrow (C_6H_{11})_2CH \cdot COOH$.

Versuche. *Dicyclohexylbromacetaldehyd*, $C_{14}H_{22}OBr$ (I). Zu in CS_2 gel. Dicyclohexylacetaldehyd wird unter starkem Rühren im CO_2 -Strom Br zugetropft, CS_2 abdampfen. Rückstand mit Ä. verdünnen, mit Soda u. W. waschen, Ä. abdampfen. Aus A. F. 59,5°. In A. swl., in Bzl. ll., in Ä. sl. Kryoskop. Best. beweist monomolekulare Form. Oxim, $C_{14}H_{22}O_2N$, F. 143° (Zers.) u. *Semicarbazon*, $C_{15}H_{22}O_2N_3$ (F. 215—218° unter Zers.) sind mithin (aus der Elementaranalyse zu ersehen) Deriv. von II. — *Dicyclohexyllessigsäure*. Aus I mit AgO, Rk.-Prod. mit Schwefelsäure zerlegt, Säure mit Ä. ausgezogen. Krystalle aus Ä., F. 134,5—135°. — *Dicyclohexyloxyacetaldehyd* (II). Aus I mit Ba-Carbonat bildet sich ein Gemisch von I u. II. Mit einem Überschub an Ag-Acetat in zugeschmolzenem Rohr oder unter Umrühren im CO_2 -Strom entsteht ein Gemisch der beiden isomeren Bestandteile von II (F. 74,5° u. Öl). Gemisch wird mit Ä. ausgezogen, getrocknet, ein Teil des Ä. abdestilliert. Beim Abkühlen trennen sich zwei Schichten. Aus der oberen fallen Krystalle aus (aus A. F. 74,5°), die untere enthält das isomere Öl. Oxim bzw. Semicarbazon beider Modifikationen ident. unter sich u. mit den entsprechenden aus I erhaltenen Deriv. — Oxydation von II (F. 74,5°) mit Ag-Oxyd bildet Dicyclohexylketon von Kp.₂₄ 160°. (Oxim F. 154—155°, Semicarbazon F. 195° unter Zers.) — Oxydation von II (beide Modifikationen) mit Permanganat in Pyridin. Pyridin im Vakuum entfernt. Rückstand mit Ä. extrahiert. Das neutrale Prod. liefert *Dicyclohexylketon-Semicarbazon* (F. 195° unter Zers.). Das K-Salz mit Schwefelsäure zerlegt, gibt IV. Aus Ä. oder Bzl. F. 162—163°. Konst. von IV durch Red. nach TSCHITSCHIBABIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 44 [1911]. 442) zu Dicyclohexyllessigsäure (F. 134,5°) bewiesen. — *Dodekahydrobenzoin*, $C_{14}H_{24}O_2$ (V). Aus II mit wenig Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohr mit Ä. ausgezogen, getrocknet, Ä. abdest. Es hinterbleibt eine nicht krystallisierende Fl. Diese wurde zum Teil mit Semicarbazidlg. behandelt, wobei sich ein α - (F. 175—176°) u. ein β -*Semicarbazon* (F. 187—188° unter Zers.) vom Dodekahydrobenzoin, $C_{15}H_{22}O_2N_3$, im Verhältnis 1 : 3 bildet. Zum anderen Teil wurde das Oxim desselben Prod. $C_{14}H_{22}O_2N$ (F. 117 bis 118°) hergestellt. — Bei verschiedenen Isomerisationsverss. konnte ein Prod. erhalten werden, das im CO_2 -Strom Kp.₃ 140—141,5° zeigte, der Formel $C_{14}H_{24}O_2$ entsprach u. offenbar V darstellte. (α -Semicarbazon 175—176°, β -Semicarbazon 188° unter Zers., Oxim 117—118°). — *Dicyclohexyl-1,2-äthandion(-1,2)*, $C_{14}H_{22}O_2$ (VII). Aus V mit FEHLINGScher Lsg. (weniger gut mit Cu-Sulfat) in alkal. Lsg. Kp.₁₆ 168 bis 169°, gelbgrün, mit scharfem Geruch. Dioxim (F. 231°). — Bei Verwendung von Cu-Sulfat als Oxydationsmittel auch Bldg. von *Cyclohexancarbonsäure* (F. 30—31°). — V auch synthet. aus Cyclohexancarbonsäureester (aus Cyclohexylmagnesiumbromid u. CO_2 u. nachheriger Veresterung) u. Na nach BOUVEAULT. Es entsteht ein Gemisch von Oxyketon u. Diketon, aus welchem durch Red. mit Zn u. Schwefelsäure oder Essigsäure V entsteht (Kp.₃ 141°). — *Phenyl-1-dicyclohexyl-1,2-äthandiol(-1,2)*, $C_{20}H_{30}O_2$ (VI). Aus V, Mg u. Brombenzol. Aus Ä.-Pae.-Gemisch, dann aus Bzl. F. 163—163,5°. Nebenher Bldg. von VII (Kp.₁₀ 159—163°). — Oxydat von VI liefert *Phenylcyclohexylketon*,

$C_{13}H_{16}O$, F. 53,5° (Semicarbazon F. 167,5—168°). — Synthese von VII. BOUVEAULTsche Methode, wie für VI. Das zuerst entstehende Gemisch wird mit FEHLINGScher Lsg., oder besser mit HNO_3 oxydiert, Kp.₁₄ 165—167°, Kp.₂₁ 173—174°. Dioxim, F. ca. 231°. Disemicarbazon F. 112—116° (unsharp). Red. zu V leicht mit Zn u. Essigsäure. Isomerisiert sich nicht, sondern gibt mit KOH Hexahydrobenzaldehyd (Semicarbazon F. 173°) u. Cyclohexancarbonsäure (F. 31°). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62 2653—68. 9/10. 1929. Leningrad.)

HERVEY.

N. D. Zelinsky und R. J. Lewina, *Über das Verhalten der gesättigten bi- und tricyclischen Terpenkohlenwasserstoffe bei der katalytischen Hydrierung und Dehydrierung.* Im Anschluß an die katalyt. Hydrierung des Thujens u. Thujans (C. 1927. II. 64) haben Vff. zunächst das Verh. anderer bi- u. tricycl. Terpen-KW-stoffe mit Trimethylenring untersucht. — *Caran* (I) von Kp._{74,5} 168—168,5°, $n_D^{19} = 1,4573$ lieferte, 2-mal



im H-Strom bei 160° über akt. Pt-Kohle geleitet, *Menthan*, Kp._{74,9} 168,5—169°, $D_4^{20} 0,7985$, $n_D^{22} = 1,4394$, $M_D = 46,15$ (ber. 46,18). Demnach wird der Dreiring unter H-Anlagerung gesprengt. — *Cyclofenchen* (II) von Kp._{74,5} 143°, $D_4^{20} 0,8604$, $n_D^{20} = 1,4525$ lieferte bei gleicher Behandlung (1-mal) annähernd reines *Isobornylan*, $C_{10}H_{18}$ (III), Kp._{75,3} 162—163°, $D_4^{20} 0,8566$, $n_D^{20} = 1,4577$, $M_D = 44,07$ (vgl. NAMETKIN, C. 1924. II. 2747). II wird folglich zwischen C_4 u. C_5 gesprengt. — *Tricyclen* (IV) wird unter denselben Bedingungen zu *Camphan*, $C_{10}H_{18}$, hydriert, Krystalle aus A., F. 151°. Auch hier erfolgt Sprengung zwischen C_4 u. C_5 . — Sodann wurde geprüft, ob der Dreiring in bicycl. Systemen der Sprengung unter den Bedingungen der Dehydrierungskatalyse fähig ist. I lieferte, 2-mal im schwachen CO_2 -Strom bei 300° über Pt-Kohle geleitet, *Cymol*, Kp._{74,8} 174,5—175°, $D_4^{21} 0,8552$, $n_D^{21} = 1,4868$, $M_D = 45,04$ (ber. 44,78). Es erfolgt zuerst Sprengung zwischen C_3 u. C_7 , u. das so gebildete V verliert dann 4 H. — *Thujan* (VI), erhalten durch Hydrierung von α -Thujen in Ggw. von Os, Kp._{75,5} 158—159°, $n_D^{20} = 1,4399$, lieferte bei gleicher Behandlung kein Cymol, sondern einen neuen ungesätt. KW-stoff $C_{10}H_{18}$ von Kp. 163,5—164,5°, $n_D^{21} = 1,4452$. Die Sprengung erfolgt wie bei der Hydrierung (l. c.) zwischen C_4 u. C_5 oder C_5 u. C_6 . Der so gebildete KW-stoff (VII, VIII oder IX) ist als Cyclopentanderiv. nicht dehydrierbar. — Ferner wurden einige KW-stoffe mit Vier- u. Fünfringen der Dehydrierungskatalyse unter obigen Bedingungen unterworfen. *Pinan* (X), erhalten durch Hydrierung von Nopinen oder Pinen, Kp._{73,7} 167—167,5°, $D_4^{20} 0,8521$, $n_D^{21} = 1,4609$, lieferte als Hauptprod. *Cymol* (nicht ganz rein, n_D etwas zu hoch). Die Umwandlung erfolgt hier nicht so leicht u. vollständig wie bei I. Der Vierring wird zwischen C_2 u. C_7 gesprengt u. das so entstandene XI dehydriert. — *Fenchan* (XII) u. III wurden bei der Katalyse unverändert zurückgewonnen. Hierzu ist zu bemerken, daß α -Fenchen (XIII) der irre-

versiblen Katalyse mit Pd nicht fähig ist, im Gegensatz zu Pinen, Nopinen u. Thujen. — II blieb zum Teil unverändert. Der Rest ging in einen isomeren ungesätt. KW-stoff $C_{10}H_{16}$ über von Kp. 154—156°, $n_D^{20} = 1,4603$. Zweifellos liegt ein Gemisch von α - u. β -Fenchon (XIII u. XIV) vor, gebildet durch Aufspaltung von II zwischen C_4 u. C_5 bzw. C_4 u. C_3 . Die Sprengung des Dreirings im tricycl. System erfolgt nicht so leicht wie im bicycl. System. — Zusammenfassung: 1. Bei der katalyt. Hydrierung u. Dehydrierung wird der Trimethylenring in den bi- u. tricycl. Terpenen leicht gesprengt. Bei der Dehydrierung entstehen ungesätt. KW-stoffe. Leiten sich diese vom Cyclohexan ab, so werden sie völlig dehydriert; leiten sie sich aber vom Cyclopentan ab, so werden sie nicht dehydriert. 2. Der Tetramethylenring des Pinans wird bei der Dehydrierung ebenfalls gesprengt. 3. Der Pentamethylenring in den bi- u. tricycl. Terpenen ist der Dehydrierung u. der irreversiblen Katalyse nicht zugänglich. (LIEBIGS Ann. 476. 60—70. 6/11. 1929. Moskau, Univ.)

LINDENBAUM.

Otto Zeitschel, *Zur Kenntnis des 1-Difenchyläthers und des 1-Difenchens*. Vf. gibt einen kurzen Überblick über die bisher beschriebenen einfachen Äther der Terpenalkohole, von denen mehrere der in der älteren Literatur beschriebenen der heutigen wissenschaftlichen Kritik nicht mehr standhalten. Als neuer Äther der Terpenreihe $C_{20}H_{34}O$ wird der 1-Difenchyläther beschrieben. Dieser entsteht bei der Darst. von Fenchylestern durch Erwärmen des Alkohols in Ggw. von konz. H_2SO_4 als Nebenprod. Seine Darst. aus Fenchylalkohol durch Erhitzen mit konz. H_2SO_4 auf dem W-Bade führte zu einer dicklichen, wasserhellen, fast geruchlosen Fl.; Kp., 151—152°; nicht unzers. destillierbar; $D_{15} 0,9480$; $\alpha_D = -74,00^\circ$; $n_D^{20} = 1,48439$, Mol.-Refr. 87,85; bei gewöhnlichem Druck nicht unzers. destillierbar, indifferent beim Kochen über Na, beständig gegen k. $KMnO_4$; bildet beim Kochen mit HNO_3 Fenchon (Kp. 195 bis 196°; $D_{15} 0,949$; $\alpha_D = +37,10^\circ$). Beim Erhitzen von Fenchylalkohol in Bzl.-Lsg. mit Chlorzink auf 125° entstand statt des erwarteten 1-Difenchyläthers 1-Fenchon, Kp., 158°; $D_{15} 0,9488$; $\alpha_D = -5,15^\circ$; $n_D^{20} = 1,50762$. (Ber. Schimmel 1929. Jubil.-Ausg. 317—24. 1/9.)

ELLMER.

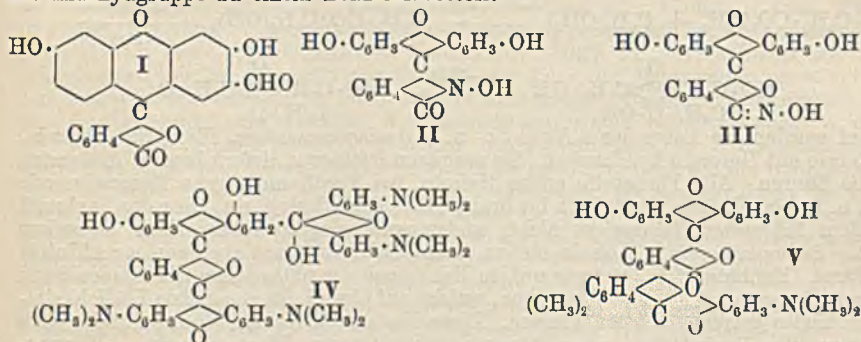
Luca Coniglio, *Camphorate des Lanthans, Cers, Neodyms und Samariums*. Die Camphorate der seltenen Erden werden dargestellt durch Zufügen eines Überschlusses von Camphersäure zu einer leicht essigsäuren Lsg. des Metallacetats. Alle Salze entsprechen der Formel $X_2[C_8H_{14}(COO)_2]_3 \cdot 20 H_2O$. MORGAN u. CAHEN (C. 1907. I. 1790) hatten 9 H_2O angegeben für das von ihnen dargestellte Cersalz. Ia-Camphorat, $La_2[C_8H_{14}(COO)_2]_3 \cdot 20 H_2O$, kleine Krystalle. — Ce-Camphorat, $Ce_2[C_8H_{14}(COO)_2]_3 \cdot 20 H_2O$, kleine Krystalle. — Nd-Camphorat, $Nd_2[C_8H_{14}(COO)_2]_3 \cdot 20 H_2O$, kleine, leicht rosa Krystalle. — Sm-Camphorat, $Sm_2[C_8H_{14}(COO)_2]_3 \cdot 20 H_2O$, kleine gelblich weiße Krystalle. (Rend. Accad. Scienze fisiche, mat., Napoli [4] 35. 40—43. April 1929. Neapel, Univ.)

FIEDLER.

A. Thiel, *Über Alkaliempfindlichkeit und Alkalifestigkeit bei Phthaleinen und Sulfonphthaleinen*. (16. Mitt. der „Beiträge zur systematischen Indicatorkunde“.) (15. vgl. C. 1929. I. 1215.) Die l. c. referierten Unters. werden auf Sulfonphthaleine ausgedehnt u. die Resultate mit den bei den entsprechenden Phthaleinen gefundenen verglichen. Die Sulfonphthaleine sind erheblich alkalifester als die analogen Phthaleine, die Entfärbungsgeschwindigkeiten verhalten sich größenordnungsmaßig wie 1:1000; die Halbwertsstufen der Entfärbungsintervalle liegen ca. $1\frac{1}{2}$ Einheiten tiefer. In beiden Indicatorklassen bestehen qualitativ die gleichen Zusammenhänge zwischen der Konst. (Eintritt von Alkyl u. Halogen in die Seitenringe) u. den Halbwertsstufen der Umschlags- u. Entfärbungsintervalle. Die Farbtiefe der unteren Grenzkurven ist bei den Sulfonphthaleinen etwas größer als bei den Phthaleinen, das Maximum der oberen Grenzkurven liegt an der gleichen Stelle wie das Extinktionsmaximum der chinoiden (gelben) Phenolphthaleinderivv. Die maximale Extinktion (Farbtüchtigkeit) der Sulfonphthaleine ist teils etwas geringer, teils merklich höher als die der Phthaleine. Eine Sonderstellung nimmt das Bromphenolblau ein, das in verschiedener Beziehung Anomalien aufweist. — Die Alkaliempfindlichkeit der Sulfonphthaleine deutet auf das Vorhandensein lactoider sek. Anionen; gerade die besonders alkaliempfindlichen Halogenderivv. sind in festem Zustand fast farblos; Bromphenolblau ist auch in reinsten Präparaten schwach rosa. Handelspräparate enthalten z. T. nichthalogenierte Sulfonphthaleine, die eine dunklere Farbe bedingen. — Außer Bromphenolblau wurden untersucht Phenolrot, Kresolrot, Thymolblau, Bromkresolpurpur u. Bromthymolblau. Ebenso wie o-Xylenolphthalein hat sich auch α -Naphtholphthalein als prakt. alkalifester erwiesen, in dem ebenfalls zwei C-Atome in vic-Stellung

zum OH substituiert sind. (Monatsh. Chem. 53/54. 1008—13. Okt. 1929. Marburg [Lahn], Univ.) OSTERTAG.

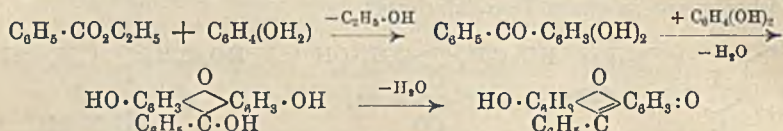
Rajendra Nath Sen und Kanakendra Narayon Banerjea, *Aldehydfluorescein* und von ihm abstammende Farbstoffe. (Vgl. C. 1929. I. 2762.) Durch Übertragung der REIMER-TIEMMANNschen Synthese auf Fluorescein erhielten Vff. ein *Aldehydfluorescein*, für welches sie Formel I als die wahrscheinlichste annehmen. Die Einführung der Aldehydgruppe vermindert — vermutlich wegen Störung der Symmetrie im Mol. — die Fluoreszenz beträchtlich, hellt die Farbe der festen Substanz auf u. erhöht die Löslichkeit. Fluorescein färbt Wolle u. Seide gelb, I dagegen tieforange, offenbar weil die Aldehydgruppe als weiterer Chromophor wirkt. I bildet eine *Bisulfiterb.*, ein *Phenylhydrazon*, *Semicarbazon* u. *Dioxim*. Diese Deriv. fluorescieren nicht mehr; überhaupt scheint mit Einführung des N-Atoms die Fluoreszenz zu verschwinden. Bzgl. des Dioxims wurde festgestellt, daß Fluorescein selbst ein *Monoxim* (II oder III) bildet, welches noch fluoresciert. — Aus I wurden wieder wie früher zahlreiche Farbstoffe dargestellt. Sämtliche Azomethinfarbstoffe fluorescieren nicht. m-Phenyldiamin, Chrysoidin u. Rosanilin reagieren nur mit je 1 Mol. I; die Farbintensität der beiden letztgenannten Farbstoffe wird durch die Kondensation stark vermindert. Mit Dimethylanilin u. o-Kresotinsäure entstehen zunächst wieder Leukofarbstoffe. Mit m-[Dimethylamino]-phenol liefert I den Rhodaminfarbstoff IV u. Fluorescein selbst den Farbstoff V. Über die Reaktionsfähigkeit der CO-Gruppe des Lactonringes vgl. SEN u. GUHA-SIRKAR (C. 1925. I. 1993). IV u. V fluorescieren stark, wohl wegen der hinzugekommenen Pyroninkomplexe. Mit Resorcin kondensiert sich I nur mittels der Aldehydgruppe zu einem Benzefarbstoff.



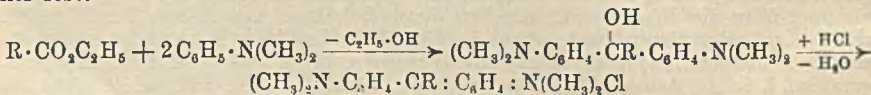
Versuche. *Aldehydfluorescein*, $\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{O}_6$ (I). Darst. wie l. c. mit ca. 50%ig. NaOH im sd. W.-Bad (15—20 Stdn.), Rohprod. mit k. absol. A. ausziehen, Lsg. in angesäuertes W. gießen, Nd. aus verd. A. umkrystallisieren. Ausbeute 45%. Weiterer Reinigung über die *Bisulfiterb.*, erhalten durch Schütteln von festem I mit gesätt. NaHSO_3 -Lsg. oder Eingießen letzterer in die alkoh. Lsg. von I u. Stehenlassen als orangegelbes, krystallin., in W. sl., in Alkali tiefrot l. Prod. I ist gelbblichbraun, mikrokrystallin., l. in A., Aceton, Eg., Nitroblz., unl. in W., Ä., Chlf., Bzl., schm. nicht bis 260° (ebenso alle folgenden Verb., wo nicht anders angegeben). Alkal. Lsgg. dunkelrot, grün fluorescierend. — *Phenylhydrazon*, $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}_2$. In sd. A. Mikrokrystallin. aus verd. A. Alkal. Lsgg. tiefrot. — *Semicarbazon*, $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}_3$, aus verd. A. rötlichbraun, mikrokrystallin. — *Dioxim*, $\text{C}_{21}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_2$. In alkal. Lsg. bei 80°. Nach Waschen mit Aceton dunkelrot, mikrokrystallin. — *Fluoresceinoxim*, $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}$ (II oder III), nach Extraktion mit Ä. orangegelb, mikrokrystallin. Alkoh. u. alkal. Lsgg. fluorescieren grün. — Darst. der folgenden Azomethinfarbstoffe in A. (W.-Bad, 3—4 Stdn.), Nd. mit stark verd. HCl u. w. A. waschen. Die Farbstoffe sind mikrokrystallin., wl., färben Wolle u. Seide gelb bis rotbraun. Ihre alkal. Lsgg. sind tiefrot. — *Fluoresceinalaminoozobenzol*, $\text{C}_{33}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{N}_3$, aus A.-Eg. (4:1) rötlichbraun. — *Fluoresceinal-p-toluidin*, $\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}$, rötlichbraun. — *Fluoresceinal-p-nitroanilin*, $\text{C}_{27}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_2$, gelb. — *Di-fluoresceinalbenzidin*, $\text{C}_{51}\text{H}_{32}\text{O}_{10}\text{N}_2$, rötlichbraun. — *Di-fluoresceinal-o- u. -p-phenyldiamin*, $\text{C}_{48}\text{H}_{28}\text{O}_{10}\text{N}_2$, gelb u. gelbblichbraun. — *Fluoresceinal-m-phenyldiamin*, $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}_2$, braun. — *Fluoresceinalrosanilin*, $\text{C}_{40}\text{H}_{29}\text{O}_6\text{N}_3$, rötlichviolett. — *Di-[dimethylaminophenyl]-fluoresceinylnmethan*, $\text{C}_{37}\text{H}_{32}\text{O}_5\text{N}_2$. Mit Dimethylanilin wie l. c. Hellblaue Nadelchen aus Chlf., F. 70—72°, sl. in Chlf., A., Ä. (rötlichviolett), verd. HCl

(bläulichgrün), unl. in Laugen. Die Lsgg. fluorescieren nicht. Liefert mit PbO_2 einen blauen Farbstoff, dessen Hydrochlorid Wolle u. Seide tiefblau färbt. — *Di-[methoxy-carboxyphenyl]-fluoresceinylmethan*, $\text{C}_{37}\text{H}_{26}\text{O}_{11}$. Mit *o*-Kresotinsäure wie l. c. Aus verd. A. gelb, mikrokristallin., wl. in h. W., ll. in A., Aceton. Alkal. u. alkoh. Lsgg. fluorescieren rotgrün. Färbt Wolle u. Seide orangegelb. Liefert mit Nitrosylsulfat bei 50—60° einen dunkelroten Farbstoff, welcher Wolle u. Seide tiefbraun färbt. — *Fluoresceinalrhodamin*, $\text{C}_{55}\text{H}_{45}\text{O}_7\text{N}_4$ (IV). Mittels konz. H_2SO_4 (150—160°, 4—5 Stdn.) unter starker SO_2 -Entw. Nach mehrfachem Umfallen aus w. verd. $\text{HCl} + \text{NH}_4\text{OH}$ rotes Pulver aus A. u. CS_2 , l. in Säuren u. Alkalien mit grünroter Fluorescenz, welche in organ. Solvenzen noch stärker hervortritt. Färbt Wolle u. Seide bläulichviolett. — *Farbstoff* $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{O}_5\text{N}_2$ (V). Darst. ebenso. Hellrot, bei 245° erweichend, sonst wie IV. Färbt bläulichrot. — *Diresorcinfluorescein*, $\text{C}_{33}\text{H}_{16}\text{O}_8$. Mit Resorcin u. konz. H_2SO_4 (W.-Bad, 2 Stdn.), mehrfach aus alkal. Lsg. umfallen, in A. mit Kohle kochen, in W. gießen. Dunkelrotes Pulver, wl. in W., ll. in A., Aceton, unl. in Chlf. , A. Alkoh. u. alkal. Lsgg. fluorescieren rotgrün, stärker als die von I. Färbt Wolle u. Seide rotorange. — *Pentabromderiv.*, $\text{C}_{33}\text{H}_{13}\text{O}_8\text{Br}_5$, tiefrot, unl. in W., l. in A. u. Alkali ohne Fluorescenz. Färbt Wolle u. Seide tiefrot. (Journ. Indian chem. Soc. 6. 505—16. 31/8. 1929.) Lb.

Rajendra Nath Sen und Ashutosh Mukherji, *Kondensation von Estern mit Resorcin, Dimethylanilin und Diäthyl-m-aminophenol*. (Vgl. C. 1925. I. 1993.) Im Anschluß an die l. c. beschriebenen Unters. wurde zuerst *Benzoesäureester mit Resorcin* kondensiert. Als Endprod. entsteht *Resorcinbenzein*; als Zwischenprod. konnte bei gemäßigter Rk. *2,4-Dioxybenzophenon* isoliert werden:



Darauf wurden die Ester der *o*-Nitro-, *o*- u. *p*-Aminobenzoesäure, *Naphthoe*-, *Stearin*- u. *Ölsäure* mit Resorcin kondensiert. Sie reagieren leichter u. liefern bessere Ausbeuten als die Säuren. Alle Farbstoffe geben tiefrote, bei Verdünnung grün fluoreszierende Lsgg. u. färben Wolle u. Seide gelb bis orange, ihre Bromderiv. rot. Nur der Farbstoff aus dem Nitroester fluoresciert nicht; andererseits reagiert dieser Ester besonders leicht. *Resorcinstearin* u. *-olein* färben etwas tiefer, besitzen aber weniger Affinität zur Faser. Ersteres ist l., letzteres unl. in Bzl. Auch die natürlichen Öle kondensieren sich mit Resorcin zu Farbstoffgemischen, welche auf Grund des genannten Löslichkeitsunterschiedes getrennt werden können. Diese Farbstoffe färben Wolle u. Seide gelb bis braun, ihre Bromderiv. rot, u. können vielleicht techn. Wert erlangen. — *Benzoe*- u. *Salicylsäureester* kondensieren sich mit *Dimethylanilin* in Ggw. von POCl_3 zu *Malachitgrün* u. seinem *o*-Oxyderiv. Die sonst notwendige Oxydation des Leukofarbstoffs fällt hier fort:



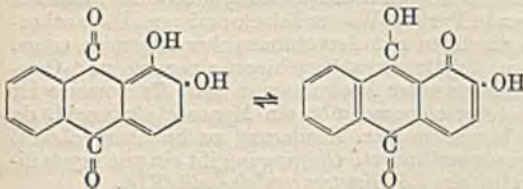
Kondensation der Ester mit *m*-[Diäthylamino]-phenol ergibt *Rhodamine*.

Versuche. *Resorcinbenzein*, $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_3$. Komponenten mit ZnCl_2 unter Durchleiten von HCl 5 Stdn. auf 180° erhitzen, mit h. verd. HCl waschen, in NaOH lösen, unter Eiskühlung mit Essigsäure fallen, Prod. mit Bzl., Ä., Chlf. extrahieren. Aus verd. A., dann Nitrobl. gelb, mikrokristallin. (vgl. C. 1924. I. 1531). — *2,4-Dioxybenzophenon*, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3$. Aus je 1 Mol. der Komponenten mit ZnCl_2 bei 140° (5 Stdn.). Gelbe Nadeln aus W., F. 144°. — *2,3,4-Trioxybenzophenon*, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4$. Ebenso mit Pyrogallol. Gelbe Nadeln aus W., F. 140°. — *Resorcin-o-nitrobenzein*, $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}$. Bei 140° (4 Stdn.). Gelb, mikrokristallin., nicht bis 290° schm., l. in A., Aceton, sonst wl. — *Resorcin-o-aminobenzein*, $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$. Bei 180° (6 Stdn.). Vgl. l. c. — *Resorcin-p-aminobenzein*, $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$, Zers. bei 290°, l. in A., Aceton. Die Fluorescenz der alkal. Lsg. verändert sich beim Stehen nach blau. — *Dibromderiv.*, $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{NBr}_2$, Platten aus A. — *Resorcinaphthein*, $\text{C}_{27}\text{H}_{14}\text{O}_3$, dem Benzein ähnlich, färbt tiefer orange. — *Tetrabromderiv.*, $\text{C}_{23}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{Br}_4$, Platten aus A., Zers. bei 260°. — *Resorcinstearine*, $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{O}_3$. Vgl. l. c. — *Hexabromderiv.*, $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{Br}_6$. — *Resorcinolein*, $\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{O}_3$, bei 140° erweichend, l. in A. (rot-grün), Essigest. (gelb ohne Fluorescenz). —

Farbstoffe aus Olivenöl u. Resorcin. Darst. wie oben, Trennung mit Bzl., Reinigung aus A. Beide Fraktionen braun, amorph; I. Fraktion dem Resorcinstearin ähnlich; unl. Fraktion I. in A. (rot-grün). *Bromderiv.* der in Bzl. unl. Fraktion rot. — **Farbstoffe aus Castoröl** bräunlich. Alkoh. u. alkal. Lsg. fluorescieren. *Bromderiv.* rot. — **Farbstoffe aus Cocosnußöl** braun, stärker fluorescierend. *Bromderiv.* rot. — **Malachitgrün**, $C_{28}H_{36}ON_2$. Komponenten mit $ZnCl_2$ u. $POCl_3$ 6 Stdn. erhitzen, mit NaOH alkalisieren, Dampf durchblasen, in sd. HCl lösen, mit NaOH fällen, aus Chlf. reinigen. Halbfest. — *o-Oxyderiv.*, $C_{23}H_{26}O_2N_2$, bläulichgrün, halbfest. Färbt bläulichgrün. — **Benzorhodamin**, $C_{27}H_{32}O_2N_2$. Aus Benzoesäureester, m-[Diäthylamino]-phenol u. $ZnCl_2$ (160°, 6 Stdn.), aus verd. HCl mit Soda fällen. Violett Pulver aus A., bei 210° erweichend. Alkoh. Lsg. fluoresciert violett. Färbt bläulichrot. — **Anthranilorhodamin**, $C_{27}H_{32}O_2N_2$. Vgl. I. c. — **Stearinorhodamin**, $C_{35}H_{48}O_2N_2$, rot, l. in A. (violett fluorescierend), A., Chlf. Färbt hellrot. (Journ. Indian chem. Soc. 6. 557—63. 31/8. 1929. Calcutta, Presidency Coll.)

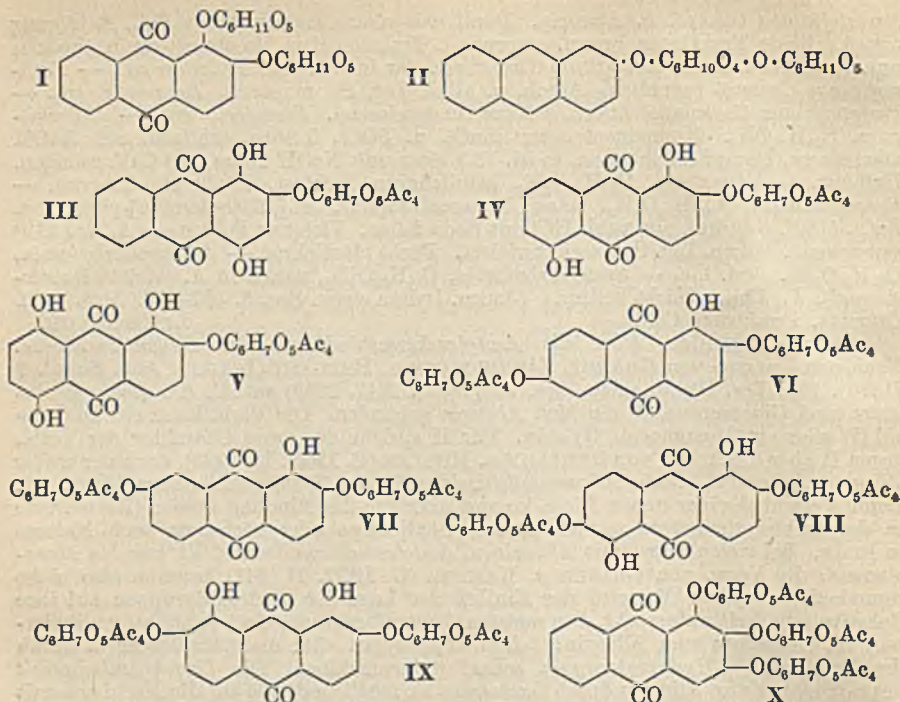
LINDENBAUM.

Alexander Müller, Über die Acetylzuckerverbindungen der Oxyanthrachinone. Nach den Unters. von GRAEBE, LIEBERMANN u. BERGAMI (LIEBIGS Ann. Suppl. 7 [1870]. 296; Ber. Dtsch. chem. Ges. 20 [1887]. 2247. 2259) enthält die Rubierythrin-säure zwei Glucosereste an ein Mol. Alizarin gebunden. Die Verb. kann ein Diglucosid (I) oder ein Monobiosid (II) sein. Für II spricht der saure Charakter der Verb., gegen II aber die Arbeit von ZEMPLEN u. MÜLLER (C. 1929. II. 2329), nach der weder Alizaringentiobiosid, noch Alizarincellobiosid mit der Rubierythrin-säure ident. ist. Beim Ausschluß einer neuen Biose kommt aber für die Bindung zweier Glucosereste in der Rubierythrin-säure nur Cellobiose, Gentiobiose oder höchstens noch Maltose in Frage. Bei vielen Verss. mit Alizarin u. Acetobromglucose isoliert Vf. nur das Monoglucosid; die Verss. von GLASER u. KAHLER (C. 1927. II. 941) konnten also nicht reproduziert werden. Es wird der Einfluß der Lage der Hydroxylgruppen auf ihre Substituierbarkeit untersucht. Die meisten Oxyanthrachinone sind vollständig alkylierbar, im Gegensatz zum Alizarin; β -Hydroxylgruppen sind reaktionsfähiger u. durch ihr Verh. von α -Hydroxylgruppen scharf unterscheidbar. Die Unsubstituierbarkeit des α -Hydroxyls im Alizarin durch Zuckerreste ist möglicherweise auf die Nachbarschaft der Carbonylgruppe zurückzuführen. Um festzustellen, bei welcher Lage der Hydroxylgruppen ein zweiter Glucoserest einführbar ist, untersucht Vf. Oxyanthrachinone mit nur β -ständigen Hydroxylgruppen, solche mit nur α -ständigen u. dann solche, die gleichzeitig α - u. β -ständige Gruppen aufweisen. Vf. bestätigt im großen u. ganzen die Unters. von TAKAHASHI (C. 1926. I. 1646), der auch nach Red. einer Carbonylgruppe kein Anthrarobindiglucosid herstellen konnte. Die An- u. Abwesenheit der Carbonylgruppe ist also in diesem Falle bedeutungslos. Die bestehende „ster. Hinderung“ der Hydroxylgruppen in o-Oxyketonen erklärt Vf. durch nebensteh. tautomere Umlagerung. Oxyanthrachinone mit nur β -ständigen Hydroxylgruppen nehmen den Acetylzuckerrest am leichtesten auf. Bei 2-Oxyanthrachinon, 2,6-Dioxyanthrachinon u. 2,7-Dioxyanthrachinon

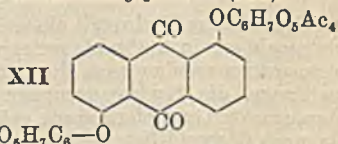
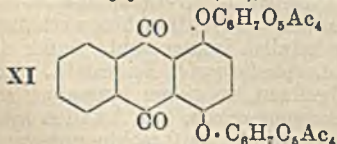


lassen sich sämtliche Hydroxyle glucosidifizieren. Das aus 2-Oxyanthrachinon erhaltene Acetylglycosid ist in 2 Prodd. zerlegbar, die wahrscheinlich isomer sind. Außer den Acetylglycosiden werden auch die entsprechenden Acetylcellobioside hergestellt. Oxyanthrachinone, die Hydroxylgruppen beider Art besitzen, reagieren langsamer mit Acetobromzuckern u. liefern stark gefarbte Lsgg. Ausgangsverb. mit Alkalien meist blaulila, nach Glucosidifizierung meist kirschrote Farbe. Die Oxyanthrachinone nehmen ein oder zwei Zuckerreste auf, je nachdem, wieviel β -Hydroxyle sie tragen. Die Zuckerreste nehmen die β -Stellung ein, sonst würde die Zahl der aufgenommenen Zuckerreste nicht folgende Regelmäßigkeit zeigen. Purpurin liefert ein Monoacetylglycosid (III), ebenso Oxyanthrarufin (IV) u. Chinalizarin (V); Flavopurpurin (VI), Anthrapurpurin (VII), Rufiopin (VIII) u. 1,2,7,8-Tetraoxyanthrachinon (IX) liefern Diacetylglycoside.

Das Anthragallol-tris-tetraacetylglycosid (X) erhält dadurch eine Sonderstellung, daß es in A. l. u. durch verd. Säuren spaltbar ist. Es kann unmittelbar der Hydrolyse unterworfen werden, u. die Spaltung vollzieht sich quantitativ. Die Best. des Zuckergeh. nach BERTRAND bei den anderen vorliegenden Acetylglycosiden nach vorheriger Ver-



seifung u. Hydrolyse gibt unbrauchbare Resultate, da die Spaltung nicht quantitativ verläuft. Die α, β -Gruppe der Oxyanthrachinonacetylglucoside zeigt *Halochromie*. *Purpurin-2-tetraacetylglucosid* zeigt ebenso wie *Purpurin-2-heptaacetylcellobiosid* mit alkoh. Alkalien eine bläulich rote Farbe, die sich mit H_2O in bläulila umwandelt. Auch bei den Acetylglucosiden des Anthragallols (X) u. Oxyanthrarufins (IV) ist *Halochromie* festgestellt. Verb., die die dritte Hydroxylgruppe weiter als in Stelle 5 tragen, zeigen keine *Halochromie* mehr. Andere Oxyanthrachinonacetylglucoside verhalten sich ebenso, wenn ihre Muttersubstanzen in Pyridin-Wasser halochromieren. Oxyanthrachinone mit α -ständigen Hydroxyleen reagieren mit Acetobromzucker allgemein träge. Die Rk. zwischen Acetobromglucose u. Erythrooxyanthrachinon einerseits u. 1-Oxyanthracen andererseits tritt ein; Annahme einer Beeinflussung bzw. Tautomerie ist also hier hinfällig. *Chryszin* u. Acetobromglucose gibt ein Monoacetylglucosid, da bei 1,8-Stellung der Hydroxyle eine besondere ster. Hinderung zu bestehen scheint, die die Einführung des zweiten Hydroxyls verhindert. *Chinizarin* gibt ein gut kristallisiertes *Diacetylglucosid* (XI), Anthrarufin ein *1,5-Bistetraacetylglucosid* (XII).



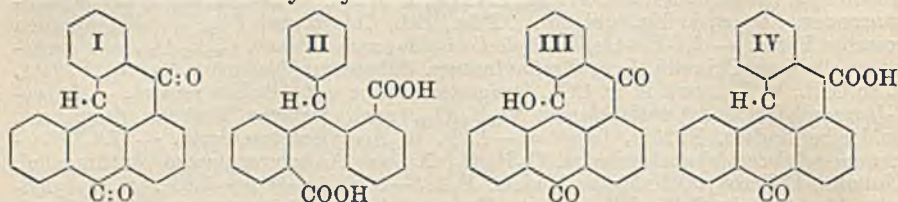
Verss. des Vfs. lehren die Möglichkeit der Existenz von Dioxyanthrachinondiglusiden, auch von solchen, die die Zuckerreste am selben Benzolring tragen u. dadurch die Möglichkeit der Herst. eines Alizarindiglusids. α -Hydroxyle, die durch β -Hydroxyle geschützt sind, können bisher nicht zur Zuckeraufnahme gezwungen werden, weder durch Zuckerüberschuß, lange Rk.-Dauer, oder Erwärmen des Rk.-Gemisches. Vf. zieht den Schluß, daß Rubierythrin säure doch ein Monobiosid sein kann.

Versuche. 2-[*Tetraacetylglucosido*]-anthrachinon, $C_{28}H_{26}O_{12}$, aus Acetobromglucose, Oxyanthrachinon, Chinolin u. Silberoxyd. Hellgelbe Büschel durch fraktio-

nierte Krystallisation aus A. in 2 Komponente zerlegbar; beide Verb. enthalten Krystallalkohol, beide gehen leicht ineinander über. Verb. I: F. 164°, farblose Nadeln, $[\alpha]_D^{26} = -4,64^\circ$, in Acetylentetrachlorid; Verb. II: F. 132°, blaßgelbe Nadeln, $[\alpha]_D^{26} = -4,81^\circ$, in Acetylentetrachlorid. Beide Verb. II. in Essig- u. Ameisensäureester, Aceton, Methyläthylketon, Eg., w. A., Methanol, Chlf., Tetrachlormethan, wl. in Bzl., k. A., CS₂, unl. in A., PAe., W. Farbenrk. mit Alkalien orangefot. — *2,6-Bis-[tetraacetylglucosido]-anthrachinon*, C₄₂H₄₄O₂₂, aus Acetobromglucose, Anthraflavinsäure, Chinolin u. Silberoxyd. Weiße, lange Nadeln, F. 252°, $[\alpha]_D^{26} = -5,49^\circ$, in Acetylentetrachlorid, II. in Chlf., CCl₄, w. Eg., Ameisen- u. Essigsäureester, h. A., h. Methanol, h. Bzl., h. Toluol, swl. in k. Eg., Essigester, Bzl., unl. in k. A., PAe., A., h. W. Farbe mit Alkalien braungelb. — *2,6-Bis-[heptaacetylcellobiosido]-anthrachinon*, C₆₆H₇₈O₃₈, aus Acetobromcellobiose, Anthraflavinsäure, Chinolin u. Silberoxyd. Farblose Nadeln, F. 287°, $[\alpha]_D^{26} = -5,26^\circ$, in Acetylentetrachlorid, Löslichkeitsverhältnisse der vorigen Verb. ähnlich. Mit Alkalien hellbraun-gelbe Farbe. — *2,7-Bis-[tetraacetylglucosido]-anthrachinon*, C₄₂H₄₄O₂₂, aus Isoanthraflavinsäure, Acetobromglucose, Chinolin u. Silberoxyd, hellgrüne Nadeln, F. 244°, II. in Chlf., w. Eg., wl. in CCl₄, Essig- u. Ameisensäureester, Aceton, k. Eg., unl. in A., PAe., Bzl., Chlorbenzol, CS₂, W. Mit Alkalien rosarote Farbe. — *2,7-Bis-[heptaacetylcellobiosido]-anthrachinon*, C₆₆H₇₈O₃₈, aus Acetobromcellobiose, Chinolin, Isoanthraflavinsäure, Silberoxyd; blaßgrüne Nadeln, F. 246°, II. in Chlf., w. Eg., swl. in w. CCl₄, Essigester. Farbe mit Alkalien rosarot. — *1-Oxy-2-[tetraacetylglucosido]-anthrachinon*, C₄₂H₄₄O₂₂, nach früherer Methode dargestellt, goldgelbe Nadeln, F. 205°, $[\alpha]_D^{26} = -7,32^\circ$, in Acetylentetrachlorid. — *1,2,3-Tris-[tetraacetylglucosido]-anthrachinon*, C₅₆H₆₂O₃₂ (X), aus Acetobromglucose, Anthragallol, Chinolin, Silberoxyd, blaßgelbe Nadeln, F. 134—135°, $[\alpha]_D^{26} = -5,68^\circ$, in Acetylentetrachlorid, II. in Chlf., CCl₄, Aceton, Essig- u. Ameisensäureester, w. A., Methanol, Bzl., Chlorbenzol, Toluol, swl. in k. A., Methanol, Eg., Bzl., ferner in A., PAe., CS₂, h. W. Mit Alkalien kirschrot. — *1,4-Dioxy-2-[tetraacetylglucosido]-anthrachinon*, C₂₈H₂₆O₁₄ (III), aus Acetobromglucose, Purpurin, Chinolin, Silberoxyd; zinnoberrote Nadeln, F. 204°, $[\alpha]_D^{26} = -6,04^\circ$, in Acetylentetrachlorid, I. in Chlf., CCl₄, Eg., Ameisen- u. Essigsäureester mit orangefelber Farbe, unl. in Bzl., PAe., A. Mit wss. Alkalien blaulila, beim Kochen oder Verdünnen mit A. carminrot. — *1,4-Dioxy-2-[heptaacetylcellobiosido]-anthrachinon*, C₄₆H₄₂O₂₂ (analog III), aus Acetobromglucose, Purpurin, Chinolin, Silberoxyd; orangefote Prismen, F. 267°, $[\alpha]_D^{26} = -7,65^\circ$, in Acetylentetrachlorid. Löslichkeit der vorigen Verb. gleich. — *1,5-Dioxy-2-[tetraacetylglucosido]-anthrachinon*, C₂₈H₂₆O₁₄ (IV), aus Acetobromglucose, Oxyanthrufin, Chinolin, Silberoxyd; dunkelgelbe Nadeln, F. 235°, Löslichkeit wie obige Verb., mit alkoh. Alkalien hellcarminrote Farbe, durch W.-Zusatz Umschlag zu fleischrot. $[\alpha]_D^{26} = -7,33^\circ$, in Acetylentetrachlorid. — *1-Oxy-2,6-bis-[tetraacetylglucosido]-anthrachinon*, C₄₂H₄₄O₂₃ (VI), aus Acetobromglucose, Flavopurin, Chinolin, Silberoxyd; hellgelbe Nadeln, F. 258°, $[\alpha]_D^{26} = -6,43^\circ$, in Acetylentetrachlorid, mit Alkalien kirschrot. Löslichkeit wie vorige Verb. — *1-Oxy-2,7-bis-[tetraacetylglucosido]-anthrachinon*, C₄₂H₄₄O₂₃ (VII), aus Acetobromglucose, Anthrapurpurin, Chinolin, Silberoxyd; hellgelbe Nadeln, F. 260°, $[\alpha]_D^{26} = -7,30^\circ$, in Acetylentetrachlorid, Löslichkeiten der vorigen Verb. gleich, mit Alkalien kirschrot. — *1,5-Dioxy-2,6-bis-[tetraacetylglucosido]-anthrachinon*, C₄₂H₄₄O₂₄ (VIII), aus Acetobromglucose, Rufiopin, Chinolin u. Silberoxyd; dunkelgelbe Nadeln, F. 275°, $[\alpha]_D^{26} = -8,97^\circ$, in Acetylentetrachlorid, I. in Chlf., CCl₄, wl. in A., sonst wie vorige Verb. Mit Alkalien hell carminrot. — *1,8-Dioxy-2,7-bis-[tetraacetylglucosido]-anthrachinon*, C₄₂H₄₄O₂₄ (IX), aus Acetobromglucose, 1,2,7,8-Tetraoxyanthrachinon, Chinolin, Silberoxyd; goldgelbe, verfilzte Ndeln, F. 297°, swl. in Essig- u. Ameisensäureester u. CCl₄, sonst wie vorige Verb., mit Alkalien kirschrot. — *1,5,8-Trioxo-2-[tetraacetylglucosido]-anthrachinon*, C₂₈H₂₆O₁₅ (V), aus Acetobromglucose, Chinalizarin, Chinolin, Silberoxyd; goldgelbe Nadeln, F. 236°, $[\alpha]_D^{26} = -9,89^\circ$, in Acetylentetrachlorid, Chlf. u. CCl₄ lösen gut. Mit Alkalien intensiv carminrot. — *1-[Tetraacetylglucosido]-anthrachinon*, C₂₈H₂₆O₁₂, aus Acetobromglucose, Erythroxyanthrachinon, Chinolin, Silberoxyd; blattgrüne, lange Nadeln, F. 200°, $[\alpha]_D^{26} = -8,44^\circ$, in Acetylentetrachlorid, II. in Chlf., CCl₄, I. in Essigester, u. A., Aceton, unl. in Bzl., A., W. Farbe mit Alkalien hellrot. — *1,4-Bis-[tetraacetylglucosido]-anthrachinon*, C₄₂H₄₄O₂₂ (XI), aus Chinizarin, Acetobromglucose, Chinolin, Silberoxyd; blaßgelbe lange Nadeln, F. 254°, Löslichkeit der vorigen Verb. ähnlich. Mit Alkalien kirschrot. — *1,5-Bis-[tetraacetylglucosido]-anthrachinon*, C₄₂H₄₄O₂₂ (XII), aus Anthrurufin, Acetobromglucose, Chinolin, Silberoxyd; goldgelbe Nadeln, F. 167°, $[\alpha]_D^{26} = -10,91^\circ$, in

Acetylenotetrachlorid, Löslichkeitsverhältnisse wie obige Verb. — *1-Oxy-8-[tetraacetylglucosido]-anthrachinon*, $C_{26}H_{26}O_{13}$, aus Acetobromglucose, Chryszazin, Chinolin, Silberoxyd; gelbe Nadeln, F. 212°, gut umkrystallisierbar aus A., II. in Chlf., CCl_4 , Aceton, I. in Essig- u. Ameisensäureester, Eg., w. A., Methanol, unl. in Ä., PAe. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2793—2811. 6/11. 1929. Tihany, Ungar. Biolog. Forsch. Inst.) WILL.

Richard Weiß und Josef Reichel, Über *Triphenylmethane, deren Benzolkerne miteinander verbunden sind*. V. Das *Dimethyltriphenylcarbinoldiketon*. (IV. vgl. C. 1928. II. 2364.) Vff. versuchen vergeblich, das *Dimethyltriphenylmethandiketon* (I) darzustellen. Als Ausgangsmaterial wurde die *Triphenylmethan-o,o'-dicarbonsäure* (II) benutzt, die von konz. H_2SO_4 , auffallenderweise aber auch bei successiver Behandlung mit Thionylchlorid u. $AlCl_3$ (unter gleichzeitiger Oxydation) in *Dimethyltriphenylcarbinoldiketon* (III) überging. Dessen Red. führte nicht zu I, sondern weiter zu einem Ketoalkohol IV bzw. dessen Enolform. — Weder ließ sich *Phenyldi-o-tolylcarbinol* durch Oxydation (entgegen den Angaben von COOK, C. 1928. I. 1527) in *Triphenylcarbinol-o,o'-dicarbonsäure*, noch *Phenyldi-o-tolylmethan* durch Chlorierung der Seitenketten u. anschließende Hydrolyse in II verwandeln.

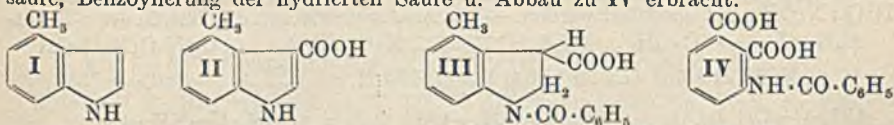


Versuche. *Phenyldi-o-tolylphthalidhydrat*, $C_{21}H_{16}O_2 + H_2O$. Aus *o*-Benzoylbenzoesäure (krystallwasserfrei; *ylphthal* F. 125°) u. *o*-Tolylmagnesiumbromid. Aus Eg. Krystalle vom F. 120°. — *o*-Methyltriphenylmethan-*o'*-carbonsäurehydrat (Benzol-toluolphthalin), $C_{21}H_{18}O_2 + H_2O$. Aus dem vorigen mit 3%ig. Na-Amalgam in A. Aus Eg. Blättchen vom F. 197°. *Methylester*, $C_{22}H_{20}O_2$. Aus dem vorigen mit Diazomethan in Ä. Aus Methylalkohol Prismen vom F. 94°. — *Triphenylmethan-o,o'-dicarbonsäure*, $C_{21}H_{16}O_4$ (II). Aus dem vorigen in verd. NaOH mit $KMnO_4$ u. anschließender Behandlung mit Na-Amalgam (zwecks Entfernung von etwa gebildeter *Triphenylcarbinol-o,o'-dicarbonsäure*. Aus Eg. Platten, F. 214—215°, mit 1 Mol. Eg., der im Vakuum bei 100° abgegeben wird. Liefert einen öligen Methylester. — *Dimethyltriphenylcarbinoldiketon*, $C_{21}H_{12}O_3$ (III). Aus II (getrocknet) mit konz. H_2SO_4 oder aus dem Chlorid von II (mittels Thionylchlorid, Rohprod.) mit $AlCl_3$ in CS_2 . Aus A. Krystalle vom F. 232°. — *Acetylverb. von III*, $C_{23}H_{14}O_4$. Aus der Krystall-Eg. enthaltenden Säure II mit konz. H_2SO_4 . Aus Eg. oder Pyridin Prismen vom F. 230°. Geht bei der Verseifung mit alkoh. Kali in III über. — *Dimethyltriphenylmethanketohydrol*, $C_{21}H_{14}O_2$ (IV). Aus III (das von Na-Amalgam nicht verändert wird) mit HJ. Aus A. gelbliche Nadeln vom F. 241—242°. Löst sich in wss. Alkali oder NH_3 , gibt dann mit $FeCl_3$ ein unl. Eisenenolat. — *Phenyldi-o-tolylcarbinol*, $C_{21}H_{20}O$. Aus Benzoesäureäthylester u. *o*-Tolylmagnesiumbromid. Gelbes Öl vom Kp.₁₀ 210—213°, das allmählich in eine weiße krystallin. M. überging. — *Phenyldi-o-tolylmethan*, $C_{21}H_{20}$. Aus dem vorigen mit HBr-Gas (das also reduzierend wirkt) oder mit Zink in Eg.-HCl. Aus Eg. Krystalle vom F. 104°, Kp.₁₂ 180—185°. — *Dichlorphenyldi-o-tolylmethan*, $C_{21}H_{18}Cl_2$. Aus dem geschmolzenen Methan u. Cl_2 im Sonnenlicht (70 Min.). Aus Ä. F. 57°. — *Tetrachlorphenyldi-o-tolylmethan*, $C_{21}H_{16}Cl_4$. Wie das vorige (3 Stdn. 70 Min.). Aus Ä. F. 63—65°. (Monatsh. Chem. 53/54. 187—98. Okt. 1929. Wien, I. Chem. Lab. BERGMANN.)

Adolf Müller und Hermann Wachsl, *Synthese des α -Aethylpyrrolidins*. Durch Erhitzen von salzsaurem Hexamethylen-diamin erhielt F. SCHMIDT (C. 1922. III. 992) eine Base, die er als *Hexamethylenimin* formuliert. Da das von MÜLLER u. SAUERWALD (C. 1928. I. 1293) synthetisierte Hexamethylenimin andere Eig. hat als die Verb. von SCHMIDT, war anzunehmen, daß analog dem von BLAISE u. HOUILLOIN (Compt. rend. Acad. Sciences 142 [1906]. 1541. 143 [1906]. 361) beobachteten Rk.-Verlauf Ringverengung zum α -Aethylpyrrolidin (I) eingetreten war. Das *p*-Toluolsulfodriv. von I entstand durch Einw. von *p*-Toluolsulfamid u. KOH auf 1,4-Dibromhexan. Die freie Base I zeigte tatsächlich einige Übereinstimmung mit der Verb. von F. SCHMIDT. — *Hexandiol-(1,4)*. Durch Red. von γ -Keto-*n*-capronsäureäthyl-

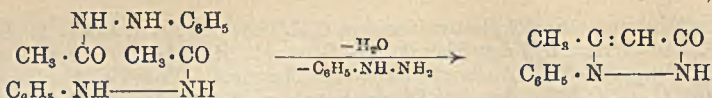
ester (aus Bernsteinsäureäthylesterchlorid u. C_2H_5ZnJ) mit Na u. absol. A. Kp.₁₀ 123,5 bis 125°. Ausbeute 27% der Theorie. — Gibt mit HBr bei 100° 1,4-Dibromhexan, $C_6H_{12}Br_2$, Kp.₁₀ 94—97°. Ausbeute 83% der Theorie. — *N-p-Toluolsulfonyl- α -äthylpyrrolidin*, $C_{13}H_{19}O_2NS$. Aus 1,4-Dibromhexan u. p-Toluolsulfamid in sd. alkoh.-wss. KOH. Ausbeute 36%. Krystalle aus A. F. 76,9° (korr.); gibt mit dem fast bei derselben Temp. schm. *N-p-Toluolsulfonylhexamethylenimin* starke F.-Depression. — α -Äthylpyrrolidin, $C_6H_{13}N$. Aus dem Toluolsulfderiv. u. konz. HCl bei 160°. Riecht piperidinalähnlich. Erstarbt bei —50° nicht. Kp.₇₄₁ 122,4° (korr.). D.₁₅ 0,844. $n_D^{15} = 1,4442$. Sll. in W. $C_6H_{13}N + HCl$. Schr. hyroskop. Krystalle. Schm. unterhalb 100°. $2C_6H_{13}N + H_2PtCl_6$. Orangegelbe Krystalle aus W. Zl. in k. W., wl. in k. A. Zers. sich bei langsamem Erhitzen bei 190—191°. $C_6H_{13}N + HAuCl_4$. Krystalle aus W. F. 96,2° (korr.). *Pikrat*, $C_6H_{13}N + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Krystalle aus Bzl. Fl. 85° (korr.). Zll. in W., sll. in A. — *N-Phenylthioureido- α -äthylpyrrolidin*, $C_{13}H_{18}N_2S$. Aus I u. Phenylsulf. Nadeln aus A. F. 89° (korr.). Zll. in k. A. — *N,N-Dimethyl- α -äthylpyrrolidiniumjodid*, $C_8H_{18}NJ$. Aus I mit CH_3J u. KOH in Methanol. Hyroskop., sll. in W. u. A. F. ca. 220° im zugeschm. Röhrchen. (Monatsh. Chem. 53/54. 420—26. Okt. 1929. Wien, Univ.) OSTERTAG.

O. Kruber, *Über das 4-Methylindol im Steinkohlenteer*. (Vgl. C. 1927. I. 543.) Der Aggregatzustand des Indolnachschaufens, eines leicht beweglichen Öls von großer Kaltebeständigkeit, ist vor allem bedingt durch Ggw. des bei Zimmertemp. fl. 4-Methylindols. Es läßt sich zusammen mit dem Skatol in der von 265—269° sd. Indolnachschaufraction anreichern, nachdem dieser das 7- u. 5-Methylindol entzogen ist; bei der bei 190° ausgeführten Na-Schmelze entstehen hauptsächlich β -Na-Verbb. des Indols u. seiner Homologen; da das Skatol zur Bldg. einer solchen nicht befähigt ist, reichert es sich in der so vorherbehandelten Indolnachschaufraction an, so daß es sich schließlich ausscheidet u. in größerer Menge rein gewonnen werden kann. Das 4-Methylindol wird über die Na-Verb. in eine Carbonsäure übergeführt u. durch Zers. derselben rein erhalten. — Der Beweis für die Konst. des neuen Indols wird durch Red. der β -Carbon-säure, Benzoylierung der hydrierten Säure u. Abbau zu IV erbracht.



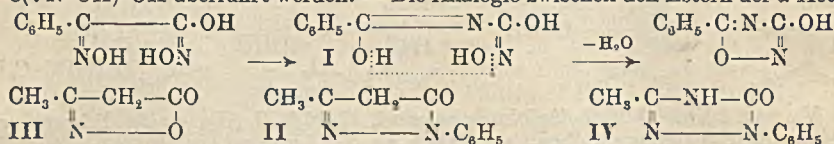
Versuche. 4-Methylindolcarbonsäure-3, $C_{10}H_9O_2N$ (II); weiße Prismen, aus Aceton, F. 189° (unkorr.), Zers.; verwirrt an der Luft; wl. in sd. W. — Gibt bei der Dest. 4-Methylindol, C_8H_9N (I); Kp. 267°; wasserhelles Öl, nahezu geruchlos; D.₂₀ 1,062; erstarrt bei +1° zu einer harten, strahligen M., F. 5°; ist sehr säureempfindlich; verharzt beim Schütteln mit 2,5%ig. k. HCl. — *Pikrat*, $C_{15}H_{12}O_7N_4$, rote Nadeln, aus A., F. 194—195°. — 4-Methyl-2,3-dihydroindolcarbonsäure-3, $C_{10}H_{11}O_2N$, aus II mit Na u. A.; wenig gelblich gefärbte Krystalle, aus 100 Teilen h. W., F. 223°. — Gibt bei der Dest. 4-Methyl-2,3-dihydroindol, $C_8H_{11}N$; farbloses Öl, Kp. 245°; Kp.₁₂ 124—126°; riecht nach Anilin; D.₂₀ 1,038. — *Pikrat*, $C_{15}H_{14}O_7N_4$, gelbe Kryställchen, F. 188°. — *Chlorhydrat*, $C_8H_{11}N, HCl$, Krystalle, aus A., F. 235°. — *Benzolsulfonylverb.*, $C_{15}H_{16}O_2NS$, weiße Prismen, F. 135°. — *Benzoylderiv.*, $C_{18}H_{15}ON$, weiße Krystallplatten, aus verd. A., F. 117—118°. — 4-Methyl-N-benzoyl-2,3-dihydroindolcarbonsäure-3, $C_{17}H_{15}O_3N$ (III), Bldg. aus der Säure in wss. Suspension in Ggw. von $NaHCO_3 + C_6H_5COCl$; Krystalle aus etwas verd. A., F. 115°. — Gibt mit $KMnO_4$ in Ggw. von $MgSO_4$ 3-Benzoylamino-o-phthalsäure, $C_{15}H_{11}O_5N$ (IV); Blattchen, aus 6 Teilen 40%ig. Aceton, F. 186—187° (Aufschäumen). Entsteht auch aus α -Nitro-naphthalin über o-Nitro-, o-Aminophthalsäure u. Benzoylierung. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2877—80. 6/11. 1929. Duisburg-Meiderich, Ges. f. Teerverwert.) BUSCH.

Karl Brunner und Heimo Moser, *Über eine auffällige Bildung des 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolons*. Bei der bekannten Darst. des Oxindols durch Erhitzen von Acetphenylhydrazid mit CaO ist die Ausbeute im Vergleich mit der bei den Homologen erhaltenen sehr gering. Entsprechend gering ist auch die NH_3 -Abspaltung, selbst wenn man auf 300° erhitzt. Vff. haben zunächst die zers. Wrkg. des CaO durch Verd. mit K-Acetat gemildert. Selbst bei 320° bleibt ein erheblicher Teil des Acetphenylhydrazids unverändert. Andererseits bilden sich gewisse Mengen eines im Vergleich zu Oxindol N-reicheren Prod., welches als 1-Phenyl-5-methylpyrazolon(-3) erkannt wurde. Die Rk. ist wie folgt zu formulieren:



Beim Erhitzen mit K-Acetat allein entstand die Verb. nicht. Ein bas. Zusatz ist erforderlich. Mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ u. ZnO wurden schlechtere, mit MgO aber etwas bessere Ausbeuten erhalten als mit CaO . Folgendes Verf. ist geeignet: Gemisch von 5 g MgO u. 4 g geschm. K-Acetat mit 4 g Acetphenylhydrazid innig verreiben, in Rundkolben im Metallbad unter Durchleiten von H schnell auf $300\text{--}320^\circ$ erhitzen, nach 3 Stdn. im H -Strom erkalten lassen, mit A . auskochen, mit W . stehen lassen, dieses mehrmals erneuern, zerriebenes Prod. samt den wss. Lsgg. mit verd. H_2SO_4 vorsichtig übersättigen, filtrieren, ausathern usw. Menge des Rohprod. nur $7,5\%$ des angewandten Acetphenylhydrazids. Aus CCl_4 , dann W . wird reines *1-Phenyl-5-methylpyrazolon-(3)*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ON}_2$, erhalten, blaßgelbe Blättchen, $\text{F. } 166\text{--}167^\circ$. Zur Charakterisierung eignet sich am besten das in Eg. dargestellte *Bromderiv.*, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ON}_2\text{Br}$, Krystalle aus A ., $\text{F. } 241^\circ$ (vgl. MICHAELIS u. MAYER, LIEBIGS Ann. 338 [1905]. 280). (Monatsh. Chem. 53/54. 682—86. Okt. 1929. Innsbruck, Univ.) LINDENBAUM.

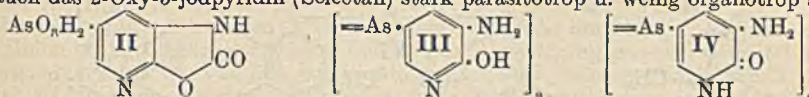
G. Ponzio, *Untersuchungen über Dioxime*. 55. Mitt. (54. vgl. C. 1929. II. 2893.) Die Bldg. von 3-Oxy-5-phenylfurodiazol-1,2,4, $\text{F. } 176^\circ$, aus Phenylxyglyoxim ($\text{F. } 191^\circ$) wurde (C. 1927. I. 2987) durch das Schema I erklärt. Das Zwischenprod., das in seiner tautomeren Form *Benzoylaminoformhydroximsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{OH}$, ist, soll nach GASTALDI (C. 1927. I. 2313) ziemlich leicht zu erhalten sein durch Einw. von Hydroxylamin auf Benzoylurethan, u. es soll nicht einmal durch Acetanhydrid Wasserabspaltung zu erreichen sein. Diese Behauptung GASTALDIS (l. c.) ist unwahrscheinlich u. auch in der Tat unrichtig. Durch Einw. von Hydroxylamin auf Benzoylurethan entsteht nicht Benzoylaminoformhydroximsäure, sondern einfach die 1872 von LOSSEN aufgefundene Benzhydroximsäure, die ohne Schwierigkeit auch in Spuren nachzuweisen ist. — Analoges Verh. zeigen Acetyl- u. Propionylurethan. Somit kann man schließen, daß allgemein Acylurethane mit Hydroxylamin in die Hydroximsäuren $\text{R} \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{OH}$ überführt werden. — Die Analogie zwischen den Estern der α -Keton-



säuren, $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, u. den Acylurethanan, $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, die sich im Verh. beider Verb. gegen Phenylhydrazin zeigt, verschwindet beim Verh. gegen Hydroxylamin. Während z. B. Acetessigester mit Phenylhydrazin Phenylmethylpyrazolon (II) u. mit Hydroxylamin Methylisoxazolone (III) ergibt, liefert Acetylurethan zwar mit Phenylhydrazin Phenylmethyltriazolon (IV), aber mit Hydroxylamin *Acetylhydroximsäure*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{OH}$. — *Acetylurethan* wird mit der berechneten Menge Hydroxylamin in Methanol einige Tage bei $40\text{--}50^\circ$ sich selbst überlassen. Nach dem Verdünnen, Neutralisieren mit Essigsäure u. Zufügen von Cu-Acetat fällt ein grüner Nd., aus dem mit verd. H_2SO_4 die *Acetylhydroximsäure* in Freiheit gesetzt wird. Aus Essigester wasserhaltig $\text{F. } 57^\circ$, wasserfrei $\text{F. } 89^\circ$. — *Propionylurethan*, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$, aus Urethan u. Propionylchlorid, aus Lg. kleine Prismen, $\text{F. } 83^\circ$ ohne Zers. Durch Einw. von Hydroxylamin u. Behandlung wie vorher entsteht *Propionhydroximsäure*, $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3\text{N} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{OH}$, aus Essigester rhomb. Prismen, $\text{F. } 98\text{--}99^\circ$, ohne Zers. MIOLATI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25 [1892]. 700) u. JONES u. NEUFFER (C. 1921. I. 18) geben etwas niedrigere FF. für die Verb. — *Benzoylurethan* erhält man in theoret. Ausbeute durch Einw. von A . auf Benzoylisocyanat, doch wegen der unbequemen u. gefährlichen Handhabung der letzteren Verb. arbeitet man besser nach der etwas modifizierten Methode von PECHMANN u. VANINO (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28 [1895]. 2383), die Benzoylierung des Urethans mit Benzoylchlorid in Ggw. von Pyridin vorschreibt. Kleine Prismen, $\text{F. } 112^\circ$ ohne Zers. Einw. von Hydroxylamin in Methanol, wie oben beschrieben, liefert *Benzhydroximsäure*, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$, aus Chlf. glänzende Blättchen, $\text{F. } 128\text{--}129^\circ$. — *Phenylhydrazon des Benzoylurethans*, $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3$, aus Eg. kleine Prismen, $\text{F. } 217^\circ$ unter Verlust eines Mol. A . u. quantitative Umwandlung in *1,3-Diphenyl-1,2,4-triazolon-5*, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ON}_3$ (analog IV bzw. tautomere Form). Aus A . Nadeln, $\text{F. } 231\text{--}232^\circ$ ohne Zers. unter leichter Sublimation. Das Triazolone kann auch

aus der Benzoylformhydroximsäure u. Phenylhydrazinhydrochlorid erhalten werden. Es entsteht zuerst die Verb. $C_{14}H_{13}O_2N_3$, aus Bzl. oder CCl_4 kleine gelbe Prismen, F. 133—134°. Wird diese Verb. über den F. erhitzt oder mit sehr verd. Schwefel- oder Essigsäure gekocht, so entsteht als Nebenprod. in kleiner Ausbeute das oben beschriebene Triazolon. Dasselbe entsteht endlich anstatt des Phenylhydrazons der Benzoylformhydroximsäure, wenn man Hydroxylamin auf das Phenylhydrazon des Benzoylameisensäureäthylesters, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2C_2H_5$ einwirken läßt. (Gazz. chim. Ital 59. 552—55. Aug. 1929. Turin, Univ.) FIEDLER.

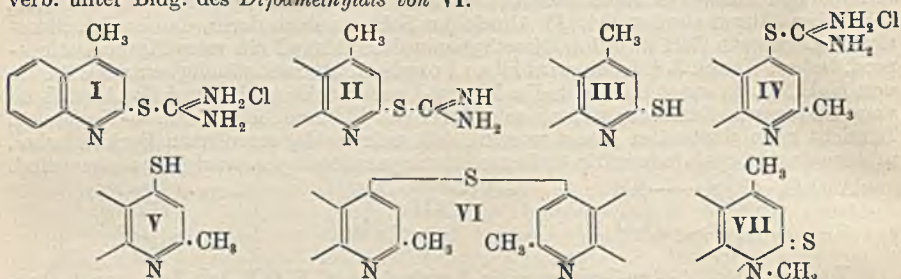
A. Binz, C. Ráth und E. Urbschat, *Über Derivate der 2-Oxy-pyridin-5-arsinsäure*. V. Mitt. *über Derivate des Pyridins und Chinolins*. (IV. vgl. C. 1929. I. 394.) Die in der II. Mitt. beschriebene 2-Oxy-pyridin-5-arsinsäure läßt sich bei höherer Temp. nitrieren, ohne daß die As-Gruppe abgespalten wird. Es entsteht das 3-Nitro-deriv., was durch Überführung in das konstitutionell gesicherte 2-Oxy-3-nitro-5-jodpyridin bewiesen wurde. Die Red. zur 2-Oxy-3-aminopyridin-5-arsinsäure (I) verläuft n., aber zur Isolierung letzterer war der Umweg über die Red. zur Arsenoverb. u. Reoxydation dieser erforderlich. I wurde durch einige Deriv. charakterisiert. Die erwähnte Arsenoverb., welcher Konst. III zukommen sollte, ist wider Erwarten in HCl kaum l., u. es fehlt ihr der der Salvarsanbase eigene amphotere Charakter, da sie sich nur in Laugen löst. Vf. erteilen ihr daher die desmotrope Formel IV, in welcher die CO-Gruppe den Imid-H-Atomen sauren Charakter verleiht u. die Funktion der NH_2 gegenüber Säuren abschwächt. IV ähnelt der Salvarsanbase darin, daß es sich diazotieren u. kuppeln läßt u. mit p-Dimethylaminobenzaldehyd ein rotes Kondensationsprod. liefert. Durch J-KJ-Lsg. wird IV zu I oxydiert, aber vollständig nur nach Zusatz von $NaHCO_3$, da sonst nur die halbe Menge J verbraucht wird, ebenfalls abweichend vom Salvarsan. Dementsprechend scheidet I aus HJ reichlich J aus. — In biolog. Hinsicht kann einstweilen gesagt werden, daß mehrere der arsenierten Pyridinderiv. u. auch das 2-Oxy-5-jodpyridin (Selectan) stark parasitotrop u. wenig organotrop sind.



Versuche. 2-Oxy-3-nitropyridin-5-arsinsäure, $C_5H_4O_6N_2As$. Lsg. von 2-Oxy-pyridin-5-arsinsäure in 2 Teilen konz. H_2SO_4 mit 1,25 Teil roter rauchender HNO_3 1 Stde. auf W.-Bad erhitzen, in W. gießen. Hellgelb, krystallin., Zers. ab 250°. — 2-Oxy-3-nitro-5-jodpyridin, $C_5H_3O_5N_2J$. Voriges, in konz. Soda gel., mit J-KJ-Lsg. 12 Stdn. auf W.-Bad erhitzen, dabei noch Soda zugeben, gelben Nd. mit W., verd. H_2SO_4 u. A. waschen. F. 246° (Zers.). — 2-Oxy-3-amino-5-jodpyridinhydrochlorid, $C_5H_6ON_2ClJ$. Durch $\frac{3}{4}$ -std. Erhitzen des vorigen mit $SnCl_2$ in konz. HCl. Nadelchen aus 20%ig. HCl, Bräunung bei 196°, F. ca. 218°. — 2-Oxy-5-jodpyridin-3-arsinsäure, $C_5H_5O_4N_2As$. Voriges in 10%ig. NaOH lösen, nach Zusatz von $NaNO_2$ in verd. H_2SO_4 + Eis tropfen, Diazolsg. in alkal. K-Arsenitlsg. + Eis eintragen, nach 12 Stdn. Filtrat ansäuern, filtrieren, mit Na-Hypophosphit erwärmen, ausgefallene Arsenoverb. mit 3%ig. H_2O_2 oxydieren, Säure aus NH_4OH (Kohle) umfällen. F. 270—272°. — 2-Oxy-3-aminopyridin-5-arsinsäure, $C_5H_7O_4N_2As$ (I). Obige Nitrosäure in verd. NaOH bei -2° unter Rühren auf einmal mit Hydrosulfit versetzen, Überschuß des letzteren mit Luft oxydieren, konz. HCl zugeben, SO_2 mit CO_2 austreiben, nach Entfärbung mit Kohle mit H_3PO_2 + Spur KJ reduzieren, gelbe Arsenoverb. bei 0° mit 3%ig. H_2O_2 oxydieren, im Vakuum einengen, Prod. in wenig W. mit HCl-Gas behandeln (Kältegemisch), isoliertes Hydrochlorid, $C_5H_8O_4N_2ClAs$, mit Na-Acetat in sd. W. zerlegen. Krystalle, F. 228—229° (Zers.), ll. in W. — N-Acetylderiv., $C_7H_9O_5N_2As$. Durch Schütteln von I in W. mit Acetanhydrid. Kann auch direkt von der Nitrosäure aus ohne Isolierung von I erhalten werden. Krystalle, bei 250° unverändert. Wird durch Erwärmen mit methylalkoh. HCl leicht zum Hydrochlorid von I verseift. — 2-Oxy-3-[aminoacetamid]-pyridin-5-arsinsäure, $C_7H_{10}O_5N_3As$. Hydrochlorid von I in n. Soda lösen, mit Chloracetamid erwärmen, mit HCl fällen. Krystalle aus W. — Pyridin-2,3-oxazol-5-arsinsäure, $C_6H_5O_5N_2As$ (II). Analog mit $COCl_2$ -Toluollsg. unter Eiskühlung u. Rühren, Prod. aus alkal. Lsg. umfällen. Amorph. — 2-Oxy-3-aminopyridin-5-arsinoxyd, $C_5H_5O_2N_2As$. Hydrochlorid von I in W. + wenig KJ mit SO_2 sättigen, letzteres mit CO_2 austreiben, unter Kühlung mit NH_4OH alkalisieren, Prod. aus HCl + NH_4OH umfällen. Undeutlich krystallin., bei 250° unverändert. — 5,5'-Diamino-6,6'-dioxo-1,6,1',6'-tetrahydro-3,3'-arsenopyridin, $C_{10}H_{10}O_2N_4As_2$ (IV). Zunächst wie bei

der Darst. von I, nach der H_2O_2 -Oxydation mit Kohle entfärben, konz. HCl zugeben, mit H_3PO_4 wieder reduzieren, Prod. unter CO_2 absaugen, mit W. u. CH_3OH waschen. Hält hartnäckig W. fest. Wird aus alkal. Lsg. durch CO_2 gefällt. (LIEBIGS Ann. 475. 136—47. 12/10. 1929. Berlin, Landw. Hochsch.)

LINDENBAUM.
Erich Rosenhauer, Hans Hoffmann und Walter Heuser, Über eine Synthese von $\alpha(\gamma)$ -Chinolylmercaptanen. Dieselbe besteht in der Umsetzung von α - oder γ -Chlorchinalinen mit Thioharnstoff. In der α -Reihe wurde die Rk. vornehmlich am α -Chlorlepidin studiert. Aus h. alkoh. Lsg. der Komponenten erhält man sofort das Mercaptan III. In der Kälte bildet sich dagegen das Additionsprod. I (Thiuroniumsalz), welches unter der Wrkg. von h. W. oder k. Alkalien glatt in III übergeht, indem die (nicht isolierte) Base II in III u. Cyanamid zerfällt. Letzteres dimerisiert sich zu Dicyandiamid. Mit α -Chlorchinalin verläuft die Rk. ebenso. — γ -Chlorchinaldin liefert dagegen mit Thioharnstoff in h. A. nicht das Mercaptan V, sondern das Sulfid VI. Aber in der Kälte entsteht auch hier das Thiuroniumsalz IV. Dieses wird durch schwach w. Sodalsg. in ein Gemisch von V u. VI (Verhältnis 5:1), dagegen durch sd. Sodalsg. fast quantitativ in VI übergeführt. Die Bldg. von V entspricht völlig derjenigen von III. VI entsteht aus je 1 Mol. IV u. V durch Austritt von HCl u. Thioharnstoff, welcher auch isoliert wurde. — Auch die Jodmethylate der Chlorchinaline reagieren mit Thioharnstoff, u. zwar die der α -Chlorverb. unter Bldg. der *N*-Methylthiochinalone (z. B. VII), die γ -Chlorverb. unter Bldg. des *Dijodmethylats* von VI.



Versuche. 4-Methylchinalinyl-(2)-mercaptan oder α -Mercaptolepidin, $C_{10}H_9NS$ (III). Komponente in h. A. zusammengenommen, 15 Min. kochen, W. u. Soda zugeben. Gelbe Prismen aus A., F. 266°. — Di-[4-methylchinalinyl-(2)]-disulfid. Aus III mit H_2O_2 -Prismen aus A., F. 167°. — Chinolyl-(2)-mercaptan, C_9H_7NS . Aus α -Chlorchinalin. Gelbe Prismen aus A., F. 174°. — *N*-Methyl- α -thiolepidin, $C_{11}H_{11}NS$ (VII). Aus α -Chlorlepidinjodmethylat u. Thioharnstoff in sd. A. (einige Min.), mit W. verd. Gelbe Nadeln aus A., F. 138°, unl. in wss. Alkalien. — *N*-Methyl- α -thiochinalon, gelbe Nadeln aus A., F. 118°. — *S*- α -Lepidylthiuroniumchlorid, $C_{11}H_{12}N_3ClS$ (I). Lsg. der Komponente in wenig k. A. über Nacht stehen lassen. Gelbliche Prismen, Zers. bei 180°, ll. in k. W., zwl. in k. A. Beim Erhitzen der Lsgg. oder Zusatz von NH_4OH oder Soda zur k. wss. Lsg. fällt III aus. Filtrat liefert nach Verdampfen u. Ausziehen mit absol. A. Dicyandiamid (F. 205°). — *S*- α -Chinolylthiuroniumchlorid, $C_{10}H_{10}N_3ClS$, gelbliche Prismen, Zers. bei 174°, sonst wie I. — *S*- γ -Chinaldylthiuroniumchlorid, $C_{11}H_{12}N_3ClS$ (IV), farblose Nadeln, von anhaftendem γ -Chlorchinaldin mit k. A. befreien. — 2-Methylchinalinyl-(4)-mercaptan oder γ -Mercaptochinaldin, $C_{10}H_9NS$ (V), u. Di-[2-methylchinalinyl-(4)]-sulfid, $C_{20}H_{16}N_2S$ (VI). Suspension von IV in k. W. mit Soda versetzen, vorsichtig auf ca. 40° erwärmen, gelben Nd. absaugen, mit verd. NaOH behandeln, wobei VI ungel. bleibt. Filtrat liefert mit Essigsäure V. Aus der ursprünglichen Sodamutterlauge wurde Dicyandiamid isoliert. Erhitzt man die wss. Suspension von IV u. gibt h. Soda zu, so besteht das Rk.-Prod. fast ganz aus VI, u. das Filtrat liefert außer Dicyandiamid reichlich Thioharnstoff. V bildet gelbe Prismen aus W., F. 194°, VI farblose Nadeln aus A., F. 154°. VI erhält man direkt, wenn man γ -Chlorchinaldin u. Thioharnstoff in wenig absol. A. 30 Min. kocht. Ferner wurde es durch kurzes Erhitzen von V mit γ -Chlorchinaldin in wenig A. synthetisiert. — *Dijodmethylat* von VI, $C_{22}H_{22}N_2J_2S$. Durch kurzes Kochen von γ -Chlorchinaldinjodmethylat u. Thioharnstoff in A. Goldgelbe Nadeln aus W., Zers. bei 263°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2730—36. 6/11. 1929. Erlangen, Univ.)

LINDENBAUM.

Georg Koller und Else Strang, Über einige Derivate des 6,7-Benzo-1,8-naphthyrindins. (Vgl. C. 1928. II. 2467.) Die Konst. des I. c. beschriebenen 2,4-Dioxy-6,7-benzo-

1,8-naphthyridin-3-carbonsäuremethylester wurde wie folgt bewiesen: Bei der alkal. Verseifung wird das CO_2H abgespalten. In der entstandenen Verb. sind die beiden OH leicht gegen Cl u. diese wieder gegen OCH_3 austauschbar. Diese Rkkn. sind völlig im Einklang mit einem Pyridinderiv., welches 2 OH u. ein zwischen diesen stehendes CO_2R trägt. — Verss., die beiden Cl durch katalyt. Hydrierung gegen H auszutauschen, wie es beim 2,4-Dichlor-1,8-naphthyridin, obwohl schwierig, gelungen war (vgl. C. 1927. II. 2306), schlugen hier fehl. Dagegen wurde mit Na u. A. eine Cl-freie Verb. erhalten, allerdings unter gleichzeitiger Hydrierung von 4 Doppelbindungen. Wahrscheinlich bleibt der Benzolring intakt.

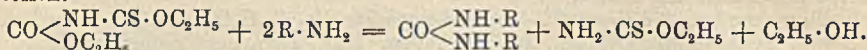
Versuche. *2,4-Dioxy-6,7-benzo-1,8-naphthyridin*, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$. Genannten Ester mit wss. KOH 4 Stdn. erhitzen, mit HCl fällen. Mkr., stark lichtbrechende Tafelchen aus A., F. 343°, l. in Soda. — *2,4-Dichlor-6,7-benzo-1,8-naphthyridin*, $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_2\text{Cl}_2$. Voriges mit POCl_3 3½ Stdn. auf sd. W.-Bad erhitzen, unter Kühlung in W. gießen, in Ä. aufnehmen. Reinigung durch Vakuumsublimation. Gelbliche Nadeln aus A., F. 195,5—196,5°. — *2,4-Dimethoxy-6,7-benzo-1,8-naphthyridin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$. Voriges mit verd. CH_3ONa -Lsg. 7 Stdn. kochen, in W. gießen, in Ä. aufnehmen. Nadeln aus W., F. 152—153°, mit W.-Dampf flüchtig. Lsgg. fluorescieren blau. *Jodmethylat*, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_2\text{J}$, orangefarbene mkr. Nadeln aus A., F. 158° (Zers.). — *Octahydro-6,7-benzo-1,8-naphthyridin*, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2$. In die alkoh. Lsg. obiger Dichlorverb. auf sd. W.-Bad rasch Na eintragen, A. mit W.-Dampf übertreiben, ausäthern, nur teilweise festes Prod. mit wenig Ä. behandeln. Nadeln aus A., F. 158—159°, im Vakuum sublimierbar. Reduziert AuCl_3 . (Monatsh. Chem. 53/54. 952—55. Okt. 1929. Wien, Univ.) LB.

L. R. Richardson, Claude E. Welch und S. Calvert, *Neue Derivate des Kreatinins und Diketopiperazins*. Kreatinin kondensiert sich leicht mit aromat. Aldehyden u. mit Benzalanilin. *Diketopiperazin* kondensiert sich nicht beim Schmelzen mit aromat. Aldehyden u. mit Benzalanilin. Zur Kondensation mit Aldehyden muß man nach SASAKI (C. 1921. I. 450) in Ggw. von Na-Acetat u. Acetanhydrid erhitzen. Auch Kondensation mit substantiven Amidinen lassen sich nicht durchführen. — Der Nachweis freier Hydroxylgruppen in den Enolformen des Diketopiperazins beruht bisher hauptsächlich auf Farbrkkn. Vff. haben nun gezeigt, daß Diketopiperazin mit 2 Moll. α -Naphthylisocyanat reagiert. Das entstandene Urethan liefert mit m-Nitrobenzaldehyd u. mit m-Toluyaldehyd dieselben Kondensationsprodd. wie Diketopiperazin selbst; hiernach hat die Enolform des Diketopiperazins die Konst. I.

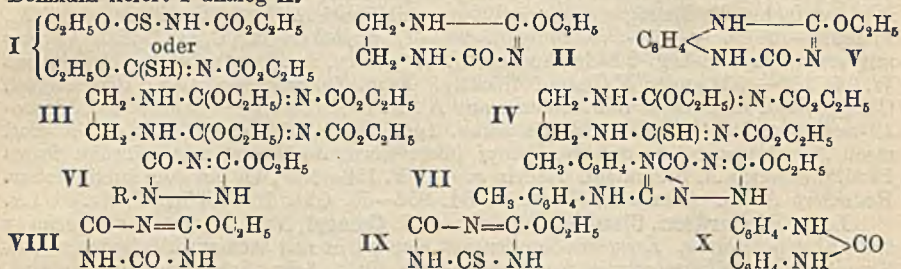
Versuche. *5-Benzalkreatinin*, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}_3$. Aus Kreatinin u. Benzaldehyd oder Benzalanilin bei 150°. Goldgelbe Krystalle aus A., F. 244°. Swl. in sd. A., W., wl. in Ä., Bzl., Chlf. — *5-m-Nitrobenzalkreatinin*, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_4$. Aus Kreatinin u. m-Nitrobenzaldehyd. Gelbes Pulver. Zers. bei 288°. Swl. in A., W. — *5-m-Methoxy-p-oxylbenzalkreatinin*, $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3$. Aus Kreatinin u. Vanillin. F. 267° (Zers.). Swl. in A., W., wl. in Ä., Chlf., Bzl. — *3,6-Bis-[m-methoxy-p-acetoxybenzal]-2,5-diketopiperazin*, $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_8\text{N}_2$. Aus Diketopiperazin, Vanillin, Natriumacetat u. Acetanhydrid bei 120—130°. Hellgelbe Krystalle aus Eg. Wird bei 290° braun, zers. sich bei 310°. L. in sd. Eg., unl. in W., A., Ä., Bzl., Chlf. — *3,6-Dicinnamal-2,5-diketopiperazin*, $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$. Analog mit Zimtaldehyd. Zers. sich bei 350°. — *3,6-Dipiperonyliden-2,5-diketopiperazin*, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2$. Aus Piperonal. Wird bei 290° braun, zers. sich bei 320°. — *3,6-Bis-o-acetoxybenzal-2,5-diketopiperazin*, $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_2$. Aus Salicylaldehyd. F. 255°. — *3,6-Bis-m-methylbenzal-2,5-diketopiperazin*, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$. Aus Diketopiperazin oder seiner α -Naphthylisocyanatverb. mit m-Toluyaldehyd, Na-Acetat u. Acetanhydrid. Gelbe Krystalle aus Eg. Zers. bei 320°. — *3,6-Bis-o-chlorbenzal-2,5-diketopiperazin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$. Aus Diketopiperazin u. o-Chlorbenzaldehyd. Zers. bei 340°. — α -Naphthylisocyanatverb. des Diketopiperazins, $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_4$. Aus Diketopiperazin u. überschüssigem α -Naphthylisocyanat bei 175°. Krystalle. F. 232° (Zers.). Unl. in Lg., Ä., W., Bzl., Chlf., swl. in sd. Eg. Gibt mit m-Nitrobenzaldehyd, Na-Acetat u. Acetanhydrid *3,6-Bis-m-nitrobenzal-2,5-diketopiperazin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_4$, Krystalle aus Eg. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 3074—79. Okt. Columbia, Missouri, Univ. of Missouri.) OSTERTAG.

Praphulla Chandra Guha und Shanker Rao, *Bildung heterocyclischer Verbindungen aus Carbäthoxythiocarbamidssäureäthylester*. Im Anschluß an die Unters. von GUHA u. DUTTA (C. 1929. I. 2779) haben Vff. die Rkkn. des von DELTSCHE (Journ. prakt. Chem. [2] 9 [1874]. 464) dargestellten *Carbäthoxythiocarbamidssäureäthylesters* (I) mit NH_2 -Verbb. der verschiedensten Art untersucht, besonders bzgl. der Bldg. hetero-

cycl. Verb. — Mit Äthylendiamin liefert I als Hauptprod. die cycl. Verb. II, daneben die acycl. Verb. III u. IV. Von diesen 3 Verb. ist nur IV als Mercaptan in Alkali l. — Mit o-Phenylendiamin wurde nur die II analoge Verb. V erhalten. — Hydrazin u. Phenylhydrazin kondensieren sich mit I zu den Urazinderiv. VI (R = H u. C₆H₅). Auch 4-Arylthiosemicarbazide u. Di-p-tolylaminoguanidin wirken auf I nur mit ihrem Hydrazinrest ein, erstere unter Bldg. von VI (R = Ar·NH·CS), letzteres unter Bldg. von VII. — Mit Harnstoff u. Thioharnstoff liefert I die Triazinderiv. VIII u. IX. — Mit prim. aromat. Aminen reagiert I unter Bldg. von symm. disubstituierten Harnstoffen:



NH₂·CS·OC₂H₅ zerfällt bei der hohen Rk.-Temp. in C₂H₅·SH u. Cyanursäure. Mit Benzidin liefert I analog X.



Versuche. *Carbäthoxythiocarbamidäthylester*, C₆H₁₁O₃NS (I). Rohprod. in absol. A. mit konz. alkoh. KOH in das K-Salz (aus 92^o/₁₀g. A., F. 225^o) übergeführt, dieses mit verd. HCl zerlegt. Weiße Nadeln aus PAe., F. 46^o. — *Methylderiv.*, C₇H₁₃O₃NS. Aus dem K-Salz mit sd. CH₃J. Aus verd. A., F. 32—33^o. — *Benzylderiv.*, C₁₅H₁₇O₃NS. Mit Benzylehlorid in sd. A. Platten aus PAe., F. 45—46^o. — *2-Äthoxy-7-oxotetrahydro-1,3,6-heptatriazin*, C₆H₁₁O₂N₃ (II). Beim Versetzen von I mit Äthylendiamin heftige Rk. Rohprod. mit verd. Lauge ausziehen, Rückstand aus A. umkrystallisieren. Nadeln, F. 218^o, l. in HCl, durch sd. HCl zers. — *Verb.* C₁₄H₂₆O₆N₄ (III). Durch Einengen der alkoh. Mutterlauge von II. Aus A., F. 101—102^o. — *Verb.* C₁₂H₂₂O₆N₄S (IV). Obiger alkal. Auszug gibt mit HCl einen Nd., l. in mehr HCl, daraus durch Soda fallbar. Nadeln aus W., F. 123^o. — *2-Äthoxy-7-oxo-4,5-benzotetrahydro-1,3,6-heptatriazin*, C₆H₁₁O₂N₃ (V). Komponenten 1/2 Stde. auf W.-Bad erhitzen. Aus verd. Eg., F. ca. 330^o, ll. in Eg., sonst wl. oder unl. — *3-Äthoxy-5-oxo-1,2,4-triazolin*, C₄H₇O₂N₃ (VI, R = H). I mit N₂H₄-Hydrat 2—3 Stdn. auf W.-Bad erhitzen. Nadeln aus A., F. 170 bis 172^o, l. in W. Wird durch sd. W. langsam, durch HCl schnell zu Urazol (F. 244^o) verseift. — *1-Phenylderiv.*, C₁₀H₁₁O₂N₃ (VI, R = C₆H₅). Ebenso mit Phenylhydrazin. Nadeln aus wenig A., F. 150—151^o, ll. in W. Liefert mit h. HCl 1-Phenylurazol (F. 263^o). — *1-(Phenylthiocarbaminyl)-deriv.*, C₁₁H₁₂O₂N₂S (VI, R = C₆H₅·NH·CS). Mit 4-Phenylthiosemicarbazid (140^o, 3 Stdn.). Nadeln aus A., F. 246—248^o. — *1-[p-Tolylthiocarbaminyl]-deriv.*, C₁₂H₁₄O₂N₂S (VI, R = CH₃·C₆H₄·NH·CS). Mit 4-p-Tolylthiosemicarbazid. F. 186—187^o. — *1-[Di-p-tolylamidino]-deriv.*, C₁₉H₂₁O₂N₅ (VII). Durch 1/2-std. Erhitzen ohne Lösungsm. Platten aus A., F. 229—230^o, l. in HCl. Durch Erhitzen mit HCl u. Neutralisieren mit NaOH wurden Nadeln (aus A.), F. 256—257^o (Zers.), erhalten. — *2-Äthoxy-4,6-dioxo-3,4,5,6-tetrahydro-1,3,5-triazin*, C₅H₇O₆N₃ (VIII). Durch Erhitzen mit Harnstoff (3—4 Stdn.), dann in Eis kühlen. Nadelchen aus verd. A., F. 171—173^o, l. in W. — *2-Äthoxy-4-thio-6-oxo-3,4,5,6-tetrahydro-1,3,5-triazin*, C₅H₇O₅N₃ (IX). Mit Thioharnstoff in wenig W. + einigen Tropfen A. Aus A., Sintern bei 110^o, F. 150^o, l. in W. — *Diphenylharnstoff*, C₁₃H₁₂ON₂. Durch 1-std. Erhitzen von I mit Anilin. Nadeln aus A., F. 235^o. — Analog: *Di-p-tolylharnstoff*, C₁₅H₁₆ON₂, F. 270^o. *Di-o-tolylharnstoff*, C₁₅H₁₆ON₂, Nadeln aus A., F. 246—247^o. *Di-α-naphthylharnstoff*, C₂₁H₁₆ON₂, aus Eg., F. 295—296^o. *Di-β-naphthylharnstoff*, Nadeln aus Eg., F. 309—310^o. — *Carbonylbenzidin*, C₁₃H₁₀ON₂ (X), nach Waschen mit A. Zers. ab 250^o, swl. oder unl. (Journ. Indian chem. Soc. 6. 565—75. 31/8. 1929. Bangalore, Indian Inst. of Sc.)

LINDENBAUM.

Hermann Leuchs und Fritz Kröhnke, *Oxydationsprodukte der reduzierten Hanssen-Säure*. (Über Strychnos-Alkaloide, LIII.) (LII. vgl. C. 1929. II. 2464.) Die

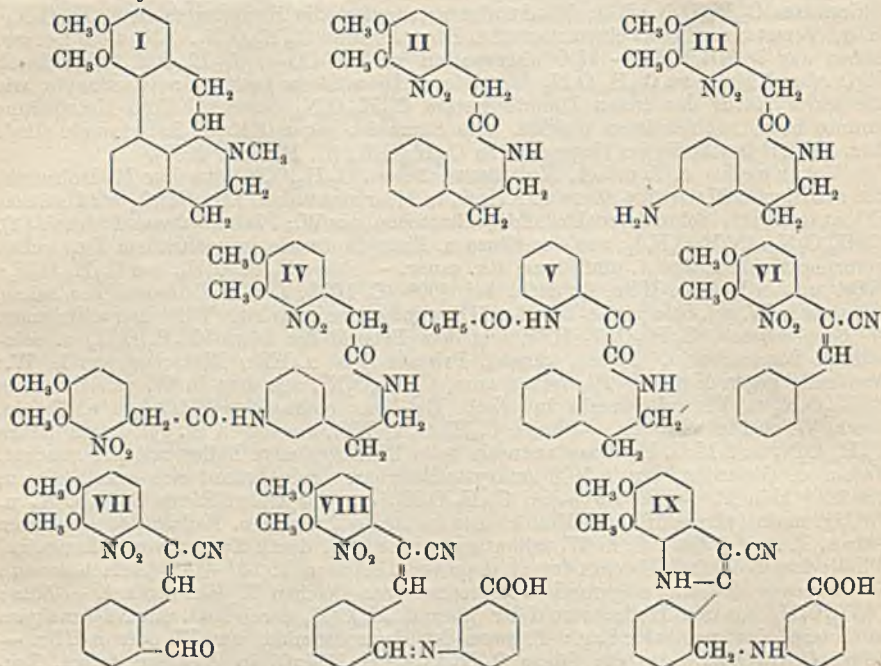
reduzierte HANSEN-Säure $C_{19}H_{24}O_6N_2$ (C. 1922. III. 1198) enthält noch eine gegen Permanganat empfindliche Doppelbindung. Die Oxydation mit diesem Mittel führt zu einer Säure $C_{17}H_{21}O_6N_2$ mit 2 sauren Carboxylen, die im Gegensatz zu allen Säuren dieser Reihe mit Mineralsäuren keine beständigen Salze bildet. Vff. deuten den Verlauf der Oxydation nach $C_2 : C : CH-$ zu $C_2 : CO/HO_2C-$, obgleich die Ketogruppe nicht sicher nachgewiesen werden konnte; denn mit Phenylhydrazin entstand nur ein amorphes Prod., das seinen Eigg. nach sowohl Hydrazid wie Hydrazon sein konnte. — Ein Prod. der Formel $C_{19}H_{24}O_6N_2$ liefert auch die reduzierte HANSEN-Säure durch einander folgender Oxydationen mit Brom u. HgO. Es ist von dem oben beschriebenen völlig verschieden. Seine Bldg. erklären Vff. durch Aufnahme von 2 OH an der $C=C$ -Doppelbindung, Entfernung zweier H-Atome aus der $CH(OH)$ -Gruppe u. Öffnung der Amidgruppe. Das Zwischenprod. $C_{19}H_{26}O_6N_2$ beweist seine Ketoeigg. durch Bldg. eines Semicarbazonsals $C_{20}H_{27}O_8N_5 \cdot HBr$, eines Phenylhydrazons $C_{25}H_{30}O_7N_4$ u. eines Oximsalzes $C_{19}H_{25}O_8N_5 \cdot HCl$. Na-Amalgam reduziert die Ketogruppe zu $C_{19}H_{26}O_6N_2 \cdot HBr$. Veresterung liefert einen neutralen Dimethylester $C_{21}H_{28}O_8N_2$. Alle diese Deriv. haben aus $>NH/H_2OC-H_2O$ abgespalten zu $>N.CO-$. $C_{19}H_{26}O_6N_2$ wird durch HgO oder $KMnO_4$ zu $C_{19}H_{21}O_6N_2$ dehydriert. Diese Säure besitzt drei Carboxyle, wie die saure Natur des freien Dimethylesters $C_{21}H_{28}O_8N_2$ beweist. Eine Ketogruppe konnte nicht nachgewiesen werden. Die Säure ist gegen $KMnO_4$ in schwach alkal. Lsg. bei 20° beständig im Gegensatz zu $C_{19}H_{22}O_6N_2$ (C. 1929. I. 2887).

Versuche z. T. mit A. Hoffmann. Säure, $C_{19}H_{24}O_6N_2$, aus dem Hydrobromid der reduzierten HANSEN-Säure u. $KMnO_4$ in bicarbonatalkal. Lsg.; MnO_2 wird mittels CO_2 ausgeflockt. Schmale, rechtwinklige Blättchen, aus W.; Phenylhydrazonhydrazid (?), $C_{19}H_{21}O_6N_2 \cdot (N_2H \cdot C_6H_5)_2$, aus der Säure u. Phenylhydrazin in kochendem Eg.; gelbe, amorphe Flocken, aus A. umfällbar; Rk. sauer. — Säure $C_{19}H_{26}O_6N_2$, aus $C_{19}H_{21}O_6N_2 \cdot HBr$ u. 2-n-Br—2-n-HBr, $1/2$ Stde. bei 100° (C. 1929. I. 77); Perbromid des Salzes, aus dem in W. gel. Salz u. 2-n-Br—2-n-HBr; gelbe, rechtwinklige Tafelchen u. Prismen. — Semicarbazon, $C_{20}H_{27}O_8N_5 \cdot HBr$, aus dem Bromid der Säure $C_{19}H_{26}O_6N_2$ u. salzsauerm Semicarbazid. Fläche, domat. Prismen aus n-HBr, Blättchen aus h. W.; beständig gegen HgO. — Phenylhydrazon, $C_{25}H_{30}O_7N_4$, aus dem in W. gel. Salz von $C_{19}H_{26}O_6N_2$ u. Phenylhydrazin in alkoh. Eg.-Lsg.; rechteckige Blättchen u. Tafeln, aus h. W. verfilzte Nadeln. — Oxim, $C_{19}H_{25}O_8N_5 \cdot HCl$, aus der in W. gel. freien Säure $C_{19}H_{26}O_6N_2$ u. 2 Moll. Hydroxylaminsalz beim Eindampfen u. Fallen mit A.; quadrat. Tafeln u. Oktaeder, aus n-HCl umkrystallisierbar. Salz bräunt sich von 240° an; bis 300° kein F. — Dimethylester, $C_{21}H_{28}O_8N_2$, aus der freien Säure $C_{19}H_{26}O_6N_2$ u. 10% ig. methylalkoh. HCl, 20 Min. kochen; schmale Prismen u. Nadeln des salzsauren Salzes, F. 265° (Zers.), ll. in W. mit stark saurer Rk., durch Zusatz von n-Lauge bei 0° fällt daraus der freie Ester in domat. u. polyedr. Prismen, F. $147-148^\circ$ (Aufschäumen), aus warmem Methanol abgerundete Blättchen vom gleichen F. Rk. neutral. — Säure $C_{19}H_{26}O_6N_2$, aus dem Hydrobromid der Säure $C_{19}H_{26}O_6N_2$ durch Red. mit Na-Amalgam in dauernd fast neutraler Lsg.; Prismen des Hydrobromids, aus W. oder n-HBr. — Säure $C_{19}H_{21}O_6N_2$, aus der Säure $C_{19}H_{26}O_6N_2$ u. $KMnO_4$ in bicarbonatalkal. Lsg. bei $7-24^\circ$; MnO_2 wird durch CO_2 ausgeflockt, Filtrat angesäuert, im Vakuum eingedampft. Durch Fallen mit A. rechtwinklige Blättchen u. Prismen, aus W. zu sechsseitigen Prismen umkrystallisierbar. Rk. sauer. Beständig gegen $KMnO_4$. — Dimethylesterhydrochlorid, $C_{21}H_{28}O_8N_2 \cdot HCl$, aus der freien Säure, $C_{19}H_{21}O_6N_2$ in h. Methanol aufgeschlämmt, u. 20% ig. methylalkoh. HCl 20 Min. Sieden; in der Kälte domat. Prismen, sll. in W., ll. in Methanol. F. 255° (nach Sintern unter Zers.); freier Ester, aus dem Hydrochlorid u. n-Lauge; amorph, Rk. stark sauer. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2598—2603. 9/10. 1929. Berlin, Univ.)

A. HOFFMANN.

John Masson Gulland, Robert Downs Haworth, Cyril Joseph Virden und Robert Kenneth Callow, *Synthetische Versuche über Aporphinalkaloide*. VII. Versuch einer Synthese des Apomorphindimethyläthers. (VI. vgl. C. 1929. II. 2332.) Der Versuch den Apomorphindimethyläther (I) aus 2-Nitro-3,4-dimethoxyphenylaceto- β -phenyläthylamid (II) mit PCl_5 zu synthetisieren, schlug fehl. Die Synthese wurde daraufhin mit einem Acylderiv. der Base III versucht, die wie folgt zugänglich ist: Der aus 3-Nitrobenzylchlorid u. Na-Malonester neben Di-(3-nitrobenzyl)-malonester entstehende 3-Nitrobenzylmalonester gibt leicht die 3-Nitrobenzylmalonsäure aus welcher durch Erhitzen die β ,3-Nitrophenylpropionsäure zu erhalten ist. Das β ,3-Nitrophenylpropionamid liefert nach HOFMANN β ,3-Nitrophenyläthylamin u. weiter durch Red. β ,3-Aminophenyläthylaminidihydrochlorid. Aus dem Amin mit dem entsprechenden Säurechlorid 2'-Nitro-

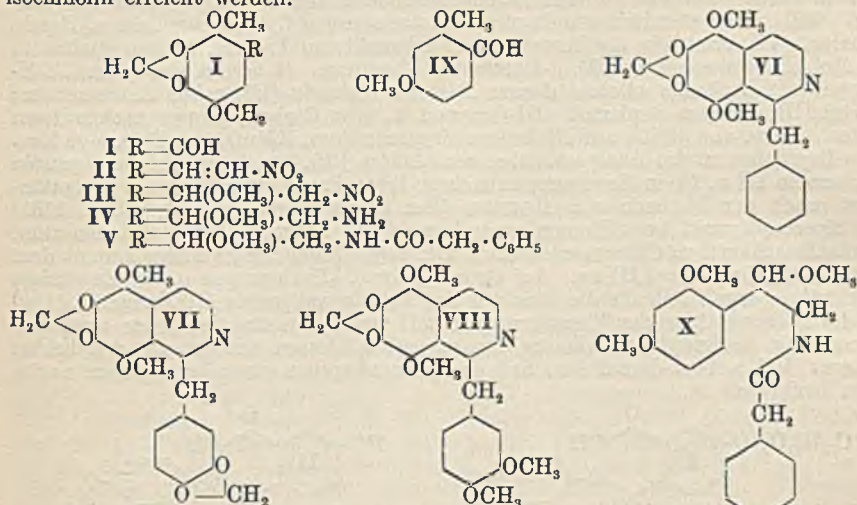
3',4'-dimethoxyphenylaceto- β , β -(2''-nitro-3'',4''-dimethoxyphenylacetamido)-phenyläthylamid (IV). Auch IV liefert mit PCl_5 in Chlf. kein bas. Prod. Auch das 2-Benzamidophenylglyoxyl- β -phenyläthylamid (V) konnte nicht zu einem Isochinolinderiv. kondensiert werden. Folgender weiterer Weg wurde eingeschlagen: 2-Nitro-3,4-dimethoxyphenylacetonitril reagiert mit Benzaldehyd zu α -Cyan-2-nitro-3,4-dimethoxystilben (VI), doch ließ sich die Verb. nicht verseifen. Das aus Phthalaldehyd hergestellte α -Cyan-2-nitro-3,4-dimethoxy-2'-aldehydstilben (VII) gab mit Piperidin u. Malonsäure keine kristallin. Säure, die zur Herst. der erforderlichen Seitenkette nötig ist. VII konnte schließlich mit m-Aminobenzoesäure zum α -Cyan-2-nitro-3,4-dimethoxy-2',m-carboxyphenyliminomethylstilben (VIII) kondensiert werden. Die Substanz ließ sich mit Ferrosulfat zum 2-(2',m-Carboxyanilinomethylphenyl)-3-cyan-6,7-dimethoxyindol (IX) bzw. dem Dihydroindol reduzieren. — Auch von dieser Verb. aus konnte der Apomorphindimethyläther nicht synthetisiert werden.



Versuche. Aus Na-Malonester u. m-Nitrobenzylchlorid in A. Di-(3-nitrobenzyl)-malonsäureäthylester, $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_8\text{N}_2$, aus A. F. 112° u. 3-Nitrobenzylmalonsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_6\text{N}$, aus h. W. F. 171° (Zers.). Aus der Propionsäure (durch CO_2 -Abspaltung hergestellt) über das Chlorid β , β -3-Nitrophenylpropionamid, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$, aus Bzl. F. 99° u. hieraus mit NaOCl β , β -3-Nitrophenyläthylamin, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$, Hydrochlorid, aus A. F. 207—209°. Durch Red. mit SnCl_2 β , β -3-Aminophenyläthylamin, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2$, Dihydrochlorid, F. 310° (Zers.). Aus der freien Base mit 2-Nitro-3,4-dimethoxyphenylacetylchlorid 2'-Nitro-3',4'-dimethoxyphenylaceto- β , β -(2''-nitro-3'',4''-dimethoxyphenylacetamido)-phenyläthylamid, $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_{10}\text{N}_4$ (IV), nicht kristallisierendes Harz. Aus 2-Benzamidophenylglyoxylsäure (hergestellt aus Isatinnatrium durch Benzoylierung, F. 193 bis 195°) mit β -Phenyläthylamin β -Phenyläthylamin-2-benzamidophenylglyoxylat, $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2$, aus W. F. 177—179°; die Säure gibt mit Thionylchlorid u. dem Amin 2-Benzamidophenylglyoxyl- β -phenyläthylamid, $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_2$ (V), aus A. F. 136,5—138°. Aus 2-Nitro-3,4-dimethoxyphenylacetonitril u. Benzaldehyd mit alkoh. NaOC_2H_5 α -Cyan-2-nitro-3,4-dimethoxystilben, $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2$ (im Original irrtümlich $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$) (VI), aus A. F. 125,5°. — Analog mit o-Phthalaldehyd α -Cyan-2-nitro-3,4-dimethoxy-2'-aldehydstilben, $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_2$ (VII), aus A. F. 153°, Phenylhydrazon, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_1$, aus A. F. 179—180°. Aus Piperonal u. m-Aminobenzoesäure Piperonyliden-m-aminobenzoesäure, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$, aus A. F. 244—245° u. Piperonyliden-p-aminobenzoesäure,

aus A. F. 243°. *m*-Aminobenzoessäure u. VII geben im Ölbad auf 135° erhitzt α -Cyan-2-nitro-3,4-dimethoxy-2',*m*-carboxyphenyliminomethylstilben, $C_{25}H_{19}O_6N_3$ (VIII), aus A. F. 237° (Zers.). VIII liefert in ammoniakal. Lsg. mit Ferrosulfat reduziert 2-(2',*m*-Carboxyanilinomethylphenyl)-3-cyan-6,7-dimethoxyindol (bzw. das Dihydroderiv.), $C_{25}H_{21}O_4N_3$ oder $C_{25}H_{23}O_4N_3$ (IX) aus A. F. 225°, Hydrochlorid, F. 307° (Zers.), Tri- u. Hexahydrate. (Journ. chem. Soc., London 1929. 1666—76. August, Oxford, Dyson Perrins Lab.) TAU.

C. Mannich und M. Falber, *Über einige papaverinähnliche Basen*. Vff. haben nach der früheren (vgl. C. 1927. I. 1479) Methode ähnliche Basen hergestellt, die bis zu 6 verätherte phenol. OH-Gruppen am Skelett des Benzylisochinolins tragen. Der Gang der Synthese geht aus den Formeln I—VI, bzw. VII u. VIII hervor. Bei der von IX ausgehend hergestellten Verb. X konnte nicht der Ringschluß zum Benzylisochinolin erreicht werden.

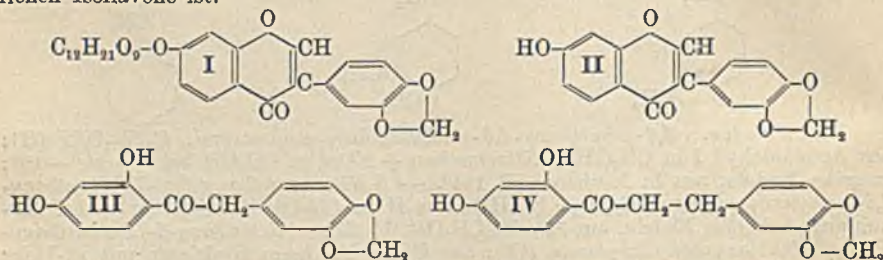


Versuche. 3,6-Dimethoxy-4,5-methylendioxy- ω -nitrostyrol, $C_{11}H_{11}O_6N$ (II); aus Apioaldehyd I in CH_3OH + Nitromethan + KOH in CH_2OH bei -5 bis -10° ; rotgelbe Nadeln, aus h. Methanol, F. 164°. — β -Nitro- α -methoxyäthyl-3,6-dimethoxy-4,5-methylendioxybenzol, $C_{12}H_{15}O_6N$ (III); aus II in CH_3OH + Na-Methylat bei Eiskühlung; hellgelbe Nadeln, aus Ä. oder CH_3OH , F. 99°. — β -Methoxy- β -3,6-dimethoxy-4,5-methylendioxyphenyläthylamin (IV); aus III in Eg. beim Hydrieren mit Pt-Mohr unter 2—2,5 at Druck u. 90—100° oder aus III in Ä. + 80%ig. Essigsäure bei ca. 50° + 3%ig. Na-Amalgam; Kp.₁₂ 167°; hellgelbe Fl.; riecht stark bas. — Salzsäures Salz, $C_{12}H_{18}O_5NCl$; farblose Nadeln, aus absol. Ä., F. 178° (Zers.); sehr hygroskop. — *N*-Benzoylderiv., $C_{15}H_{21}O_6N$, Nadeln, aus Bzl. + Lg., F. 132°. — *N*-Phenylacetylderiv., $C_{20}H_{23}O_6N$ (V); Nadeln, aus 75%ig. Ä., F. 140°. — *N*-Homopiperonylderiv., $C_{21}H_{23}O_6N$, Nadeln, aus 75%ig. Ä., F. 138°. — Homoveratrumsäurechlorid, Bldg. aus entwässert Homoveratrumsäure + $SOCl_2$ bei 60°; Kp.₁₀ 170° ohne Zers. — Das *N*-Homoveratrolyderiv. bildet eine gelbe, glasige M. — 5,8-Dimethoxy-6,7-methylendioxy-1-benzylisochinolin (VI), Bldg. aus V in Bzl. + $POCl_3$ bei Siedtemp. (Rotfärbung); leicht gelb gefärbte Prismen, aus wenig Ä., F. 53—55°. — Hydrochlorid, $C_{16}H_{18}O_4NCl$, hellgelbe Blättchen, Zers. 199°. — Pikrat, gelbe Nadeln, aus CH_3OH , F. 209°. — Hg-Doppelsalz: schwefelgelbe Prismen. — Die Base ist l. in Molybdän-schwefelsäure mit ziegelroter Farbe, die in Braun übergeht. — 5,8-Dimethoxy-6,7-methylendioxy-1-3',4'-methylendioxybenzylisochinolin (VII), Bldg. aus obigem *N*-Homopiperonylderiv.; Nadeln, aus verd. Ä., F. 82°. — Pikrat, gelbe Nadeln. — Hydrochlorid, $C_{20}H_{18}O_6NCl$, gelbe Krystalle, aus Aceton, Zers. 190°. — 5,8-Dimethoxy-6,7-methylendioxy-1-3',4'-dimethoxybenzylisochinolin (VIII), aus obigem glasigen Homoveratrolyderiv. mit $POCl_3$ in sd. Bzl. — Hydrochlorid, $C_{21}H_{22}O_6NCl$, gelbe Nadeln, aus Ä., F. 246°. — Pikrolonat, hellgelbe Nadeln, aus Aceton, F. 233° (Zers.). — Die freie Base ist gelblich, aus Ä., F. 58—61°. — 4,6-Dimethoxy- ω -nitrostyrol, $C_{10}H_{11}O_6N$, Bldg. aus Resorcyaldehyddimethyläther IX + Nitromethan in CH_3OH + KOH in

CH_3OH (Eiskühlung); goldgelbe Nadeln, aus A., F. 106,5°. — β -Nitro- α -methoxyäthyl-4,6-dimethoxybenzol, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}$, aus dem Nitrostyrol + Na-Methylatlg.; hellgelbe Prismen, aus A., F. 72°. — β -Methoxy- β -4,6-dimethoxyphenyläthylamin, $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$, aus dem Nitroäther in A. + 80%_{ig}. Essigsäure u. 3%_{ig}. Na-Amalgam bei 50°; farbloses Öl, Kp.₁₀ 163—164°; F. 32,5—33,5°. — Chloraurat, hellgelbe Prismen, aus 80%_{ig}. CH_3OH , F. 162°. — *N*-Phenylacetylderiv., $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}$ (X), Nadeln, aus 70%_{ig}. A., F. 95,5°. — *N*-Homopiperonylderiv., $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{N}$, Nadeln, aus 70%_{ig}. A., F. 133,5°. — *N*-Homoveratroylderiv., $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{O}_6\text{N}$, Nadeln, aus absol. A. + Lg., F. 85—86°. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 267. 601—09. Nov. 1929. Berlin, Univ. Pharmaz. Inst.)

BUSCH.

Ernst Späth und Oskar Schmidt, *Die Konstitution des Pseudobaptisins*. *Pseudobaptisin* wurde schon von GORTER (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 245 [1907]. 561) als Bestandteil von *Baptisia tinctoria* neben Cytisin, Baptisin u. Baptin gefunden. Vff. ermitteln die Konst. dieses Glucosids zu I; verd. Säuren spalten in je 1 Mol. *Pseudobaptigenin* (II), d-Glucose u. Rhamnose. II besitzt eine phenol. OH-Gruppe; mit Kalilauge entsteht daraus *Pseudobaptigenetin* (III) neben Ameisensäure; in Verb. III konnten 2 phenol. OH-Gruppen u. eine Carbonylgruppe nachgewiesen werden. Einw. von HNO_3 auf III lieferte Styphninsäure, KMnO_4 gab Piperonylsäure. Diese Ergebnisse u. die Analysenzahlen veranlassen Vff., für das *Pseudobaptigenin* die Formeln III u. IV in Erwägung zu ziehen; beide Prodd. wurden von Vff. synthetisiert, nach der Methode von HOESCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 48 [1915]. 1131) aus Piperonylcyanid bzw. Homopiperonylcyanid u. Resorcin durch Kondensation mittels Zinkchlorid u. Chlorwasserstoff in äth. Lsg. Nach der Synthese kommt dem *Baptigenin* die Formel III zu. Auf Grund theoret. Überlegungen u. der Ergebnisse der Synthese ergab sich für die Struktur des *Pseudobaptigenins* die Formel II. Daß in I die Zuckermoll. an der Phenolgruppe mit II verbunden sind, ist sicher; ungeklärt ist noch die Verknüpfungsstelle im Disaccharid u. dessen Aufbau aus den beiden Zuckern. Vff. weisen darauf hin, daß das *Pseudobaptisin* eines der seltenen natürlichen Isoflavone ist.



Versuche. *Pseudobaptisin*, $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_{14}$ (I), aus *Baptisin purum* Merk durch Ausziehen mit sd. W.; Krystalle aus W. Das Prod. sintert im Vakuum bei 140°, F. 148—150°; bei 180—210° wird das Prod. krystallin. F. 249—251° (Zers.); zwl. in k. W., ll. in h. W., zl. in Methylalkohol. $[\alpha]_D^{14} = -98,1^\circ$ (vgl. GORTER, l. c.). — *Pseudobaptigenin*, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_5$ (II), aus vorst. Verb. (I) durch Spaltung mittels verd. H_2SO_4 oder HCl auf dem W.-Bade neben Glucose u. Rhamnose; Umkrystallisieren aus Methylalkohol. F. 296—298° i. V.; opt. inakt.; ll. in NaOH; NaCl fällt die Verb. aus dieser Lsg. Verb. ist im Hochvakuum sublimierbar. Glucose wurde als Osazon u. Nitrophenylhydrazon identifiziert, die Menge durch Vergärung im LOHNSTEIN-App. bestimmt; Rhamnose wurde als p-Tolylydrazon identifiziert u. nach KRÜGER-TOLLENS-KRÖBER bestimmt. — *Monoäthyläther des Pseudobaptigenins*, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_5$, aus dem Natriumsalz der Verb. II u. Jodäthyl; F. 172°; im Hochvakuum destillierbar. — *Pseudobaptigenetin*, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_5$ (III), aus II durch Kochen mit 5%_{ig}. KOH, Ansäuern u. Extrahieren mit A. Nach Dest. im Hochvakuum wurde in h. Methylalkohol gel. u. mit h. W. ausgefällt. Durch mehrfaches Umlösen: Blättchen F. 151°; mit FeCl_3 Rotfärbung. Neben III entsteht bei der Spaltung Ameisensäure, die als Formaldehyd-Dimedon-Kondensationsprod. erfaßt wurde. — *Monomethyläther des Pseudobaptigenins*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_5$, aus III, in absol. Methylalkohol gel. u. äth. Diazomethanlg. durch 24-std. Stehenlassen. Krystalle aus w. Methylalkohol. F. 145°; l. in verd. KOH; durch CO_2 ausfällbar. — *Dimethyläther des Pseudobaptigenins*, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_5$, wie vorst. Verb., durch längere Einw. des in Methylalkohol gel. Diazomethans (8 Tage); Auf-

nehmen in W., Extrahieren mit Ä., Entfernen des Monoäthers mittels Lauge; Reinigung durch Hochvakuumdest.; zähfl. Prod., nicht krystallisierend; unl. in verd. Lauge. — *Monoäthyläther des Pseudobaptigenetins*, $C_{17}H_{16}O_5$, aus III in absol. alkoh. Lsg. u. Diazoäthan bei $1\frac{1}{2}$ -tägigem Stehen, oder aus dem Monoäthyläther von II durch Erhitzen mit KOH; Krystalle aus w. A. F. 129°. — *Oxim des Pseudobaptigenetins*, $C_{15}H_{13}O_5N$, aus III in alkoh. Lsg. u. überschüssigem Hydroxylamin am Rückflußkühler; bei Zusatz von W.: Krystalle; umkrystallisiert aus verd. A.: F. 206° (geringe Zers.). — *Abbauverss. mit III*; 1. mit rauchender HNO_3 (D. 1,5) unter W.-Kühlung; gelbe Krystalle; F. 179—180°. Styphninsäure; 2. mit $1\frac{1}{10}$ ig. $KMnO_4$ -Lsg. in alkal. Lsg.: Piperonylsäure, F. 226°. — *Synthese des Pseudobaptigenetins*: *Homopiperonylresacetophenon*, $C_{16}H_{14}O_5$ (IV), aus Piperonylakrylsäure (dargestellt aus Piperonal u. Malonsäure durch Kondensation mittels alkoh. Ammoniak), die mit Palladium-Tierkohle als Katalysator zu Piperonylpropionsäure reduziert wurde; diese wurde über das Chlorid u. Amid in das Nitril übergeführt u. nach HOESCH mit Resorcin zu Keton IV umgesetzt. Blättchen aus verd. A. F. 130°; Mischprobe mit Pseudobaptigenetin III starke Depression. — *Oxim des Homopiperonylresacetophenons*, $C_{16}H_{15}O_5N$, aus vorst. Verb. u. NH_2OH im Überschuß; F. 192—194°. — *Piperonylresacetophenon*, $C_{15}H_{12}O_5$ (III), aus Piperonal u. alkoh. Kalilauge wurde Piperonylalkohol dargestellt, dieser mittels trockener HCl, in Bzl. gel., in Piperonylchlorid übergeführt; Schütteln mit Cyankali in Acetonlsg. liefert Piperonylcyanid, F. 42°; Piperonylcyanid u. Resorcin wurden in Ä. gel. u. mittels HCl u. wasserfreiem $ZnCl_2$ unter Kühlung kondensiert. Rohprod. wird durch Dest. u. Umkrystallisieren aus Methylalkohol + W. gereinigt. F. 151°; ident. mit Pseudobaptigenetin. (Monatsh. Chem. 53/54. 454—70. Okt. 1929. Wien, Univ.)

A. HOFFMANN.

Kakuji Goto und Teruko Nakamura, Sinomenin und Disinomenin. XIII. Über die Reduktion des Bromsinomenins. (X. vgl. C. 1929. II. 1927.) GOTO (C. 1926. II. 2308) hat gezeigt, daß die Bromierung des Sinomenins zu 2 verschiedenen Bromderiv. führt. Diese besitzen folgende Eigg.: 1. *Bromsinomenin*, F. 153°, l. in k. A., $[\alpha]_D^{25} = -2,62^\circ$. *Hydrochlorid*, $[\alpha]_D^{25} = -30,19^\circ$. *Hydrobromid*, F. 110° (mit 3 H_2O), 231° (wasserfrei). *Jodmethylat*, F. 80°. *Semicarbazon*, F. 270° (Zers.). $FeCl_3$ -Rk. noch bei 1:1250; Diazork. 1:5000; K_3FeCy_6 -Rk. 1:100 000; $CH_2O-H_2SO_4$ -Rk. wie bei Sinomenin. — 2. *Isobromsinomenin*, F. 214°, unl. in h. A., $[\alpha]_D^{25} = +14,65^\circ$. *Hydrochlorid*, $[\alpha]_D^{25} = +51,79^\circ$. *Hydrobromid*, F. 229° (wasserfrei). *Jodmethylat*, F. 210—211°. *Semicarbazon* amorph. $FeCl_3$ -Rk. 1:400; Diazork. 1:800; keine K_3FeCy_6 -Rk.; $CH_2O-H_2SO_4$ -Rk. rotviolett. — Das Br nimmt wahrscheinlich Stellung 1 (p zum OH) ein, da die Diazork. stark vermindert ist, Bromsinomenin im Gegensatz zum Sinomenin nicht zu einem dimolekularen Prod. oxydierbar ist (vgl. C. 1929. II. 751) u. Disinomenin sich bei der Bromierung ganz anders verhält als Sinomenin. Im Isobromsinomenin dürfte der 3. Ring eine Veränderung erfahren haben (negative K_3FeCy_6 -Rk.). — Bromsinomenin liefert bei der Hydrierung seines Hydrochlorids mit Pd-Kohle das *Dihydroderiv.*, ferner *Dihydrosinomenin* u. etwas *Sinomenin*. Dasselbe *Bromdihydrosinomenin*, $C_{19}H_{24}O_4NBr$, entsteht durch Bromieren von Dihydrosinomenin in Eg. Dabei bildet sich kein Nd. Man alkalisiert mit K_2CO_3 u. extrahiert mit Chlf. Prismen, nach Auskochen mit viel A. F. 237° (Zers.), $[\alpha]_D^{24} = +102,4^\circ$ in Chlf. $FeCl_3$ -Rk. 1:1000; Diazork. 1:10 000; K_3FeCy_6 -Rk. 1:50 000; $CH_2O-H_2SO_4$ -Rk. gelblichbraun ohne Fluorescenz. *Hydrobromid*, Krystalle, F. 229—232° (Zers.). *Jodmethylat*, Prismen, F. 225° (Zers.). *Semicarbazon*, Prismen aus verd. CH_3OH , Zers. bei 250°. Bromdihydrosinomenin lieferte bei der katalyt. Hydrierung 63% Dihydrosinomenin. (Bull. chem. Soc. Japan 4. 195—97. Sept. 1929. Tokio, KITASATO-Inst.)

LINDENBAUM.

L. Marchlewski, Zur Kenntnis des Phylloerythrins. Das aus tier. Exkrementen mit Chlf. ausgezogene Phylloerythrin, ein Umwandlungsprod. des Chlorophylls, läßt sich von anhaftendem Chlf. u. Cl-haltigen Prodd. befreien, wenn man die Cl-haltigen Präparate in w. Pyridin löst u. die Lsg. in das vielfache Vol. von A. oder Eg. gießt. Die abgeschiedenen Nadeln werden wiederholt in derselben Weise umkrystallisiert. Diese gereinigten Präparate entsprechen der Zus. $C_{31}H_{31}N_4O_3$ oder $C_{33}H_{33}N_4O_3$. (Ztschr. physiol. Chem. 185. 8. 18/10. 1929. Krakau, Univ.)

GUGGENHEIM.

R. L. Shriner und Luther Ko, Einige Derivate des Cholesterins. Es wurde versucht, ein in W. l. Cholesterinderiv. zu gewinnen, das noch die antihämolyt. Wrkg. des Cholesterins zeigt. Insbesondere wurde das Verh. von Salzen von *Cholesterin-p-aminobenzoat* u. von *Dihydrocholesterin-p-aminobenzoat* untersucht. Das *p-Nitro-*

benzoat des Cholesterins wird durch die üblichen Reduktionsmittel nicht angegriffen; die Red. zur Aminoverb. gelang durch katalyt. Hydrierung. Beide Aminobenzoate waren unl. in W. u. verd. HCl. Auch die durch Einleiten von HCl in die äther. Lsgg. der Basen erhaltenen Hydrochloride waren unl. in W., so daß die hämol. Eigg. nicht untersucht werden konnten. Weder die Aminoverbb., noch ihre Hydrochloride zeigen eine lokalnästhet. Wrkng., was wohl auf ihre Unlöslichkeit zurückzuführen sein mag.

Versuche. *Cholesterin*, F. 149—150° aus A. (korr.), $[\alpha]_D^{25} = -39,25^\circ$ (in Chlf.). *Benzoat*, $C_{31}H_{50}O_2$, aus Cholesterin u. Benzoylchlorid bei 160°. Nadeln (aus Ä. + A.); F. 144—145° (korr.); $[\alpha]_D^{25} = -13,70^\circ$ (in Chlf.). *p-Nitrobenzoat*, $C_{34}H_{49}O_4N$, aus 5 g Cholesterin in 15 ccm Toluol u. 3,5 g p-Nitrobenzoylchlorid bei 165°. F. 188,8° bis 189,8° (korr.); $[\alpha]_D^{25} = -6,48^\circ$. *p-Aminobenzoat*, $C_{34}H_{51}O_2N$, erhalten durch Schütteln der p-Nitroverb. in Äthylacetat in Ggw. von Pt-Oxyd mit H_2 unter Druck. F. 237,4—238,5° (korr.); $[\alpha]_D^{25} = +3,61^\circ$ (in Chlf.); unl. in W. u. verd. HCl. Gibt beim Verseifen mit alkoh. KOH unverändertes Cholesterin. *Hydrochlorid des p-Aminobenzoats*, aus der p-Aminoverb. in A. u. trockenem HCl bei 0°. F. 210—211°; unl. in W. u. verd. HCl. — *Dihydrocholesterin*, $C_{27}H_{48}O$, erhalten durch katalyt. Red. von Cholesterin in Äthylacetat in Ggw. von Pt-Oxyd. F. 142—143° (korr.); $[\alpha]_D^{25} = +26,35^\circ$ in Chlf. u. $+31,30^\circ$ in Ä. Eine durch katalyt. Hydrierung von Cholesterin in Eg.-Lsg. hergestellte Dihydroverb. hatte $[\alpha]_D^{25} = +28,05^\circ$ (in Chlf.), F. 141—142° (korr.). *Benzoat*, $C_{34}H_{50}O_2$, Nadeln. F. 135,8—136,8° (korr.); $[\alpha]_D^{25} = +21,40^\circ$ (in Chlf.). *p-Nitrobenzoat*, $C_{34}H_{51}O_4N$. Gelbe Nadeln, F. 156,5—157,7° (korr.); $[\alpha]_D^{25} = +20,05^\circ$ (in Chlf.). *p-Aminobenzoat*, $C_{34}H_{53}O_2N$. Gelbes amorphes Pulver, unl. in W. u. verd. HCl. F. 191—192° (korr.); $[\alpha]_D^{25} = +26,55^\circ$ (in Chlf.). *Hydrochlorid des p-Aminobenzoats*. Amorph; unl. in W.; F. 182,5—184,5°. (Journ. biol. Chemistry 80. 1—8. 1928. Illinois, Chem. Lab. Univ.)

SCHÖNFELD.

Takeo Ito und Wolfgang Pauli, *Untersuchungen an elektrolytfreien Proteinen*. VIII. Mitt. *Freie Ladung und Neutralsalzbeziehungen reiner Proteine*. (VII. vgl. PAULI, C. 1929. II. 1415.) In reinen 0,5%igen Lsgg. wandern *Ovalbumin*, *Glutin* u. *Serumalbumin* im PAULI-LANDSTEINERSCHEN Überführungsapp. vorwiegend anod., *Pseudoglobulin* kathod. Ggw. von *KCl*, *NaCl*, *LiCl* in der Eiweißlsg. bis zur Konz. 0,2-n. ist nicht imstande, bei der angewandten Spannung den anod. Wanderungssinn von *Avalbumin* u. *Serumalbumin* erkennbar abzuschwächen oder auch nur eine doppel-sinnige Wanderung hervorzurufen; dagegen vermögen *BaCl_2*, *CaCl_2* u. *MgCl_2* in Konz. über 0,05-n. die rein anod. Wanderung zu unterdrücken u. in eine doppelsinnige zu verwandeln, jedoch keine Umkehr der Wanderung in eine überwiegend kathod. herbeizuführen. — *Glutin* zeigt schon in $\frac{1}{10}$ -n. Alkalichloridlsg. symmetr. doppelsinnige Elektrophorese; in Ggw. von Alkalichlorid beginnt doppelsinnige Wanderung bei Konz. von 8×10^{-4} -n., in 4×10^{-3} -n. *MeCl_2* bereits Umladung des Glutins (kathod. Überführung), die sich bis $\frac{1}{10}$ -n. *MeCl_2* nicht ändert. *MgSO_4* verhält sich dagegen gegen *Glutin* analog den Alkalichloriden, vermag jedoch schon in niedrigerer Konz. (0,05-n.) als diese, neben noch überwiegend anod. auch kathod., in $\frac{1}{10}$ -n. Lsg. gleichmäßig doppelsinnige Wanderung des Glutins hervorzurufen. *Ca(CSN)_2* unterdrückt die anod. Wanderung des Glutins schwächer als *CaCl_2*. — In 0,05-n. *KCl* ist die ursprünglich fast rein kathod. Wanderung des *Pseudoglobulins* in eine symmetr. doppelsinnige, in 0,00034-n. K_2SO_4 schon in eine überwiegend anod., in 0,00078-n. K_2SO_4 schon in eine rein anod. verwandelt; bei $K_3Fe(CN)_6$ bzw. $K_4Fe(CN)_6$ Umschlag der Elektrophorese in 5×10^{-3} bzw. $2,5 \times 10^{-3}$ -n. Konz. — Aus den Ergebnissen werden folgende Schlüsse gezogen: Die Lage des isoelekt. Punktes *I* eines Proteins gestattet nicht einmal eine sichere Voraussage seines Wanderungssinnes im reinen Zustande; auch über das Verh. gegen Neutralsalze läßt sich aus der Lage von *I* nichts sicheres voraussagen. Das Verhältnis $Q = p/n$ (p u. n = maximale Bindung positiver bzw. negativer Gruppen), das als annäherndes Maß des positiven Charakters des Proteins in den Punkten des Optimums betrachtet werden kann, ist weder für die Lage von *I* ausschlaggebend, noch für den Wanderungssinn des reinsten Proteins in einfacher Weise maßgebend. Dagegen scheint der Einfluß von Neutralsalzen auf die Kataphorese in gewissem Grade mit ihrem durch Q angezeigten elektrochem. Charakter zusammenzuhängen. Nur bei *Glutin* u. *Pseudoglobulin* mit $Q > 1$ außerordentliche Empfindlichkeit hinsichtlich ihrer Inaktivierung durch relativ niedrige Neutralsalzkonz. u. ihrer Umladbarkeit durch 2-wertige Ionen. Die weit größere elektrophoret. Empfindlichkeit des *Pseudoglobulins* mit kleinerem Q weist jedoch darauf hin, daß neben der Bedingung $Q > 1$ noch andere Umstände die Größe des Neutralsalzeffektes auf die freie Ladung des

Proteins bestimmen. — In der VII. Mitt. (l. c.) ist versehentlich die Zahl p der positiven Gruppen des Glutins zu 68×10^{-5} -n. statt 98×10^{-5} -n. angegeben. (Biochem. Ztschr. 213. 95—108. 23/9. 1929. Wien, Univ.) KRÜGER.

Hugo Magistris, Über die hämolytische Wirkung einiger Abbauprodukte des Lecithins, der Lecithide und Phosphatide. I. Mitt.: Produkte der intermediären Hydrolyse. Durch intermediäre — fermentative — Hydrolyse mittels Kobra- u. Bienengift wurden aus Eierlecithin, sowie aus anderen tier. u. pflanzlichen Lecithiden u. Phosphatiden sogen. Lysolecithine (Lysocithine) gewonnen. Sie wurden auf ihre hämolyt. Wrkg. geprüft u. z. T. chem. charakterisiert. Es ist wahrscheinlich, daß die hämolyt. Wrkg. abhängig ist von der Anwesenheit von Cholin im teilweise entfetteten Molekül, u. von der spezif. Bindung des Cholins in demselben, wofür eine Strukturformel angegeben wird. Bei teilweiser Abspaltung des Cholins vom Lysolecithin durch Ultraviolettbestrahlung verschwindet dessen hämolyt. Wrkg. allmählich. Die hämolyt. Wrkg. der dargestellten Präparate wird in einer Tabelle zusammengefaßt.

Experimentelles. Lysolecithin u. Lysocephalin aus Eiern. Herst. u. Trennung nach der etwas modifizierten Methode von LEVENE (C. 1924. I. 2273). Lysolecithin wurde aus h. Pyridin umkrystallisiert; feine hygroskop. Nadeln; ll. Chlf., Eg., Pyridin, Methanol, A., unl. Ä., PAe., Aceton; F. 261,5—262,5° (unscharf infolge Brüunung u. Gasentw.), sintert unterhalb 100°. Die Elementaranalyse u. Hydrolyse mit 5⁰/₁₀ig. H₂SO₄ geben Werte, die mit den für Palmitylglycerinphosphorsäurecholinester ber. übereinstimmen. — Lysocephalin war nur schwer rein darzustellen; flache Nadeln aus h. Chlf.; wl. in Eg. u. Pyridin, unl. in Ä., PAe., Aceton. Aus Pyridin umkrystallisiert F. 216,6°. Aus Cephalin (dargestellt nach LEVENE) mit Kobragift gewonnene Prodd. waren ebenfalls nicht rein, $[\alpha]_D^{20} = +1,46^{\circ}$, F. 210,5°; theoret. +2,0° u. 212 bis 213°. — Lysosphingomyelin. Nach LEVENE dargestelltes Sphingomyelin wurde in physiol. NaCl-Lsg. emulgiert, 24 Stdn. bei 37° mit Bienengift hydrolysiert, im Vakuum zur Trockne verdampft, mit sd. PAe., Kp. < 40°, extrahiert, verdampft, Ausbeute gering; mkr. Nadeln; abgespalten wurde in erster Linie Lignocerinsäure. — Pankreaslecithin, Gehirnlecithin u. Hodenlecithin lieferten Prodd., die chem. nicht näher untersucht wurden. — Wl. „natives“ Pflanzenphosphatid aus Ackererbsen, dargestellt aus filtrierten u. im Vakuum stark eingeengten Dialysaten durch Fällen mit ca. 5—6 Voll. A.-Methanolgemisch 1:1, rasches Filtrieren des hygroskop. grobflockigen weißen Nd., Lsg. in W., Fällen mit Methanol + Aceton, im Vakuum getrocknet, vermahlen, weißes glänzendes Pulver, bestehend aus Ölsäure, Palmitinsäure, 1 unbekanntes ungesätt. Säure, Glycerinphosphorsäure, Cholin, Glucose, 1 unbekanntes Kohlehydrat, welches mit Naphthoresorcin analog den Pentosen reagiert, Pektinstoffe. Außerdem wurden isoliert Acetaldehyd, freies Glycerin, Oxalsäure, Bernsteinsäure, NH₃; Spuren von Na, K, Ca, Mg, Fe. Daraus dargestellt. Lysolecithin, amorphe, gelbe M., ll. in W., fast unl. in Pyridin u. Eg., hämolyt. Wrkg. gering infolge Anwesenheit von „Verunreinigungen“; u. a. 4,32⁰/₁₀ reduzierender Substanz besonders als Glucose berechnet. — Wasserunl. Phosphatid aus Erbsen liefert ein zunächst wenig wirksames Lysolecithin, welches nach Extraktion im A. — Alkohololyse — stark an Wrkg. zunahm. — Pflanzenlecithide aus Hefen u. Möystaderbse lieferten mit Bienengift gespalten Prodd. von relativ geringer Wrkg., sie waren stark verunreinigt; Ggw. von chem. gebundenem Kohlehydrat. Sojabohnenlecithin enthielt u. a. auch Linolsäure u. Kolamin. Es war offenbar ein Gemisch aus lecithin- u. cephalinartiger Substanz u. liefert nach der Spaltung aus h. Eg. umkrystallisiert beim Erkalten ein dem n. Lysolecithin entsprechendes α -Lysolecithin. Aus den Mutterlaugen wurde β -Lysolecithin isoliert durch Auflösen (des Verdampfungsrückstandes?) in A.-Pyridinmischung u. Fällen mit Ä., stumpfe Platten, enthält u. a. ungesätt. Säuren; steht dem Lysocephalin nahe. — Durch Ultraviolettbestrahlung (3—4 Stdn.) wurde Cholin aus Lecithin abgespalten; in gleichem Umfang vermindert sich die Wrkg. der durch nachträgliche „Entfettung“ daraus gewonnenen Prodd. Analoge Verss. mit Lysolecithin waren nicht eindeutig. (Biochem. Ztschr. 210. 85—119. 12/7. 1929. Wien III., Chem. Lab. d. Rudolfstiftung.) ZEISSET.

Max Bergmann und Bernhard Jacobi, Über Verfestigung von Gelatine. Unter 60⁰/₁₀ig. A. auf das 3-fache ihrer Länge gedehnte, 2—3 Tage ungespannt an der Luft aufbewahrte Gelatinestreifen zeigten in der Dehnungsrichtung eine Reißfestigkeit von (Mittel aus 9 Bestst.) 9,3 kg/qmm (auffallend zackige Bruchfläche) bei einer Bruchdehnung unter 2—3⁰/₁₀, quer zur Dehnungsrichtung wurden 5 Werte zwischen 3,3 u. 4,2 kg/qmm gemessen (glatte Bruchfläche); bei der ungedehnten Gelatine (13⁰/₁₀ W.) betrug die Reißfestigkeit (8 Bestst.) 4,4 kg/qmm; Bruchdehnung ca. 10⁰/₁₀.

Unmittelbar vor dem Reißen wird bei der ungedehnten Gelatine der Film milchig-undurchsichtig. Gelatine läßt sich also durch Dehnung erheblich in der Zugrichtung verfestigen. (Kolloid-Ztschr. 49. 46. Sept. 1929. Dresden, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Lederforschung.)
KRÜGER.

A. Fodor und Chasuva Epstein, Untersuchungen über den Abbau der Gelatine mit Essigsäureanhydrid. Isolierung acetylierter Assoziate von partiell anhydrierten Polypeptiden. IV. Mitt. über den Abbau von Proteinen und ihrer Derivate. (III. vgl. C. 1929. I. 1572.) Die früheren Verss. wurden fortgesetzt. Zur Entfernung der Begleitstoffe, darunter auch N-haltiger Substanzen, wurde Gelatine 15 Tage lang der erschöpfenden Elektrodialyse zwischen einer Au-Netzanode u. einer Ag-Netzkathode unterworfen; mit A. gefällt u. mit A. u. Ä. nachgewaschen. Eine Fraktionierung fand dabei nicht statt. Beim Behandeln mit sd. Essigsäureanhydrid, sowie beim Verdauen mit Pankreatin oder 1% Pepsinlsg. in 1% HCl zeigten dialysierte u. nicht dialysierte Gelatine gleiches Verh. Frühere Befunde, daß Gelatine von sd. Essigsäureanhydrid stärker abgebaut wird als Gelatinepepton, sind in erster Linie auf das Intermicellarwasser der Gelatine (ca. 16%) zurückzuführen. Nahezu anhydrolyt. Abbau wird bei Verwendung von vorentwässelter Gelatine erzielt. — Gelatine wurde 20 Stdn. lang mit ca. 6—7 Voll. k. Essigsäureanhydrid aufgequollen; dekantiert, mit frischem Essigsäureanhydrid v. gel. u. 2 Stdn. lang erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte durch Verdampfen im Vakuum u. Aufnehmen des sirupösen Rückstandes in sd. A. Die Lsg. wurde mit Ä. gefällt, der Rückstand wurde derselben Behandlung weiter unterworfen, bzw. der mit sd. A. daraus isolierte Stoff. Die *v*-Werte (Amino-N: Gesamt-N) der einzelnen Fraktionen waren nahe bei $\frac{2}{3}$. Kleine Abweichungen sind auf sekundäre teilweise „Desassoziatio“ des ursprünglichen Tripeptidkomplexes zurückzuführen. Bei 3-maliger Behandlung von Prod. $v = \frac{2}{3}$ mit sd. Essigsäureanhydrid ging der *v*-Wert stufenweise auf $\frac{1}{2}$ zurück. Dies ist auch z. T. der Fall bei längerem Behandeln von größeren Gelatinemengen mit sd. Essigsäureanhydrid. Fraktion I u. II wurden in Chlf. gel., mit überschüssigem PAe. gefällt u. näher untersucht. Die C- u. H-Zahlen waren wenig charakterist., wie auch die spezif. Drehung u. das kryoskop. in wss. Lsg. bestimmte Mol.-Gew. (796 u. 819), $v \cong \frac{2}{3}$. Charakterist. waren die Acetylzahlen (12,68% — 24,22%) u. ihr Verhältnis zum Gesamt-N. Unter Berücksichtigung früherer Befunde (l. c.) wird folgende provisor. Deutung versucht: Grundkörper ist ein *Tripeptid*, vielleicht auch ein entsprechendes *Hexapeptid*. Es wird aufgebaut aus *Prolin* bzw. *Oxyprolin*, sowie aus *Glykokoll* u. *Alanin*, andere Bausteine sind noch nicht nachgewiesen worden. Prolin, bzw. Oxyprolin nehmen die Mitte der Tripeptid- bzw. Hexapeptidkette ein; u. das ursprünglich gebildete Tripeptidderiv. ist ein anhydritisiertes *Glycylprolylalanin*, bzw. *Glycylprolylalanin*. Vff. versuchten unter Berücksichtigung der analyt. erhaltenen Werte für die gereinigten u. für die nicht gereinigten Fraktionen I u. II „lediglich in ihrem Gerüst richtige“ *Strukturformeln* aufzustellen. Danach würde es sich um — „nicht unbedingt wahre molekulare“ — Assoziate folgender anhydrierter Stoffe handeln: *Acetylglycylprolylalanin*, *Glycyl-(acetyl)-oxyprolylalanin*, *Acetylglycyl-(acetyl)-oxyprolylalanin*, *Acetylprolylalanin*, *Acetyloxyprolylalanin* u. *Oxyprolylalanin*. An Hand von 3 Strukturformelbildern werden die Möglichkeiten der Acetolyse erörtert. Außerdem wird noch die Pepsinwrkg. kurz besprochen u. der Möglichkeit gedacht, daß Eiweißkörper aus anhydrierten Kernen u. davon ausgehenden Seitenketten aufgebaut sind, gemäß einer Ansicht von EMIL FISCHER. (Biochem. Ztschr. 210. 24—42. 12/7. 1929. Jerusalem, Hebr. Univ.)
ZEISSET.

E. Biochemie.

William Seifriz, Die Kontraktibilität des Protoplasmas. (Vgl. Amer. Naturalist 60. [1926]. 124.) Unter Bezugnahme auf die neueren Arbeiten über Struktur u. Eigg. von Metallen, Cellulose, Kautschuk u. anderen hochmolekularen Verbb. bespricht Vf. Charakter u. Anordnung der Struktureinheiten, auf denen die elast. Eigg. des *Protoplasmas*, seine Polarität u. Leitfähigkeit beruhen. Abbildungen zwischen Mikronadeln gedehnter Erythrocyten, Zellkerne u. anderer Protoplasmaegebilde zur Veranschaulichung der hohen Kontraktibilität im Original. (Amer. Naturalist 63. 410—34. Sept.—Okt. 1929. Univ. of Pennsylvania.)
KRÜGER.

H. Guillery, Gewebewachstum und Strahlung. Veranlaßt durch die Besprechung der Arbeiten von REITER u. GABOR durch BELAK u. HOUTERMANN'S (Naturwiss.

17 [1929]. Heft 21) legt Vf. die Schwierigkeiten bei der Klärung der Frage der mitogenet. Strahlen dar. (Naturwiss. 17. 651—52. 16/8. 1929. Greifswald, Univ.) KRÜGER.

Heinrich Genesius, *Über Stoffwechsellwirkungen mitogenetischer Strahlen*. Vorl. Mitt. Wurde eine Hefekultur 4 Stdn. in 5 mm Entfernung einer anderen Hefekultur gehalten, so stieg die anaerobe Gärung im Mittel um 8,8% an, während die Atmung in den meisten Fällen etwas vermindert wurde. (Biochem. Ztschr. 212. 240. 31/8. 1929. Berlin, I. Med. Unid.-Klinik, Charité.) KREBS.

E₁. Enzymchemie.

Otto Ambros und Anna Harteneck, *Über die Proteasen höherer Pflanzen. 14. Abhandlung über Pflanzenproteasen in der von R. Willstätter und Mitarbeitern begonnenen Untersuchungsreihe*. (13. vgl. GRASSMANN, C. 1929. I. 909.) Die bisherigen Beobachtungen an pflanzlichen Proteasen (vgl. C. 1926. I. 2359) hatten auf die Existenz zweier Typen gedeutet, von denen der eine (Papaintypus) als durch HCN aktivierbar, der andere (Kürbisprotease) als durch HCN hemmbar galt. Vff. zeigen, daß in allen Pflanzensäften usw. eine durch HCN hemmbare Dipeptidase (Optimum für Spaltung von *Alanylglycin* bei $p_H = 7,6$) vorhanden ist, auf deren Mitwrg. die scheinbare Hemmung bei „Kürbistypus“ bzw. den zwischen den beiden Typen liegenden Fermentkomplexen zurückzuführen ist. Je nach der Verteilung von Proteinase u. Dipeptidase in der Pflanze überwiegt ein durch HCN aktivierbarer oder ein durch HCN hemmbarer Komplex. Nach Abtrennung der Dipeptidase (was bei Fruchtsaft der *Carica papaya* u. von Kürbis, sowie bei Glycerinextrakten gekeimter Gerste durchgeführt ist) verbleibt eine durch HCN aktivierbare Proteinase (Gelatinespaltung). Diese allein vorhandene Proteinase ist also vom „Papaintypus“, was bei allen Materialien, auch beim Kürbis, festgestellt wurde. Die Proteinase ist an Tonerde adsorbierbar u. kann in der Elution ganz oder fast frei von Dipeptidase erhalten werden; die Dipeptidase ist schwerer adsorbierbar u. verbleibt in der Restlsg. Untersucht wurden Milchsäfte u. Fruchtsäfte von *Carica papaya*, *Bromelia sativa*, *Euphorbia abissinica*, *Ficus rostrata*, *Ficus bengalensis*, *Ficus carica*; Spargelpresssaft; Schalen- u. Fruchtsaft von Birne, Apfel, Pfirsich, Tomate, Gurke, Kürbis; Fruchtsaft von Pflaume, Trauben, Melone; Artischocke; Schwarzwurzel; gekeimte Gerste. (Ztschr. physiol. Chem. 184. 93—107. 10/9. 1929. Oppau, I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.) HESSE.

Otto Müllner, *Über den Einfluß von Formaldehyd auf verdünnte Malzextraktlösungen*. Während eine 2%/ig. Lsg. von diastat. Malzextrakt nach 3-tägigem Stehen noch unveränderte Diastasewrg. zeigte, war die nach POLLAK bestimmte Diastase bei Zusatz von 0,2% einer 40%/ig. Formalinlsg. nach einem Tag um 13,5%, nach 3 Tagen um 25% zurückgegangen. Bei Zusatz von 0,5% Formalin betrug die Schädigung nach einem Tag 23—45%, nach 2 Tagen 35—53%, nach 3 Tagen 41—59%. Diastaselsgg. können demnach nicht mit Formalin konserviert werden. Vf. sieht in seinen Verss. einen Beweis für die Unrichtigkeit der Angaben von WOKER (C. 1919. III. 780) über die Stärkespaltung durch Formaldehyd. (Biochem. Ztschr. 208. 354—56. 13/5. 1929. Fulnek [Mähren], HAMBURGER u. Co., G. m. b. H.) HESSE.

Kensuke Gyotoku, *Studien über die Lipase. I. Die Oxydation und die Hemmung der Lipasewirkung durch einige Gifte*. (Vgl. C. 1928. I. 2411.) Serumlipase und Leberlipase sind viel empfindlicher gegen Atoxyl als andere Lipasen. Auch Magenlipase ist nicht immer unempfindlich gegen Atoxyl; z. B. ist Magenlipase des Meerschweinchens ebenso empfindlich wie Leberlipase. Nicht selten findet man atoxylempfindliche Schweinemagenlipase. Beim Reinigen einer atoxylempfindlichen Organlipase wird diese weniger oder unempfindlich. Es scheint, daß das Verh. gegen das Gift nicht das Ferment, sondern die Begleitstoffe betrifft. Entgegen Angaben von RONA u. HAAS folgt auch die Hemmung der Nierenlipase durch Atoxyl den Gesetzen der Adsorptionsisotherme. Entgegen den Angaben der genannten Autoren kann die einmal vergiftete Lipase durch Dialyse nicht wieder wirksam gemacht werden. Nierenlipase wird ebenso wie Leberlipase durch Zusatz von Serum vor der Vergiftung geschützt. — Die Hemmung durch Natriumfluorid, die sofort nach Zusatz voll in Erscheinung tritt, folgt ebenfalls dem Gesetz der Adsorptionsisotherme. Die Vergiftung durch NaF ist bei kleinerem p_H deutlicher als bei größeren. Die Wrg. des Enzyms kann nicht wieder hergestellt werden. Lipase, welche gegen NaF empfindlich ist, wie z. B. Leberlipase, wird bei Reinigung weniger empfindlich; dagegen wird eine zunächst unempfindliche Lipase bei der Reinigung empfindlicher. Auch hier steht also die Giftwrg. im Zusammenhang mit den Begleitstoffen. Der Zusatz einer durch Hitze inaktivierten

Lipaselsg., welche gegen das Gift refraktär ist, schützt die andere empfindliche Lipase nicht vor Vergiftung. Wahrscheinlich verlieren die Begleitstoffe ihre etwaige Schutzwirkg. bei der Inaktivierung. — Entsprechende Verss. mit Cocain und Strychnin führten nicht zu so deutlichen Differenzen wie bei den oben genannten Giften. Auch diese Erscheinung dürfte ihre Ursache in den Begleitstoffen haben. (Proceed. Imp. Acad., Tokyo 4. 503—04. Okt. 1928.)

HESSE.

Kensuke Gyotoku und Shoichi Terashima, *Studien über die Lipase*. II. *Über die Bestimmungsmethode der Lipase im Duodenalinhalt*. (I. vgl. vorst. Ref.) Die Zerstörung der Lipase in verd. Duodenalsaft wird verhindert, wenn zur Verdünnung eine Mischung aus gleichen Teilen Glycerin u. 1%ig. Ammoniumphosphatlg. benutzt wird. Der Duodenalsaft wird sofort nach der Ausheberung auf das 5—10 fache verdünnt u. beim Gebrauch weiter auf das 100—800 fache verdünnt. Eine so verd. Lipaselsg. zeigt noch nach 24 Stdn. fast unveränderte Wirksamkeit. (Proceed. Imp. Acad., Tokyo 4. 505. Okt. 1928.)

HESSE.

Kensuke Gyotoku und Shoichi Terashima, *Studien über die Lipase*. III. *Die Lipase und der Eiweißkörper*. (II. vgl. vorst. Ref.) Untersucht wird die Frage, mit welchen Gruppen des Eiweißes *Organlipase* sowie *Amylase* und *Trypsin* verbunden sind bzw. von welchen Eiweißgruppen sie adsorbiert werden. Bei Filtration durch Chamberlandfilter passiert Amylase die Filter L_1 u. L_2 vollständig, Trypsin L_1 vollständig, aber L_2 nur wenig, während von Lipase auch durch L_1 nur wenig hindurchgeht. Danach ist Amylase mit Eiweißkörpern mit relativ kleineren Molekülen und die Lipase mit den größeren Molekülen in Verbindung. Alle drei Fermente passieren auch die dichtesten Berkefeldfilter vollständig. Die Serumlipase befindet sich fast vollständig bei den durch 60%ig. Sättigung mit Ammoniumsulfat fällbaren Eiweißkörpern. Das gleiche gilt für Pankreas- u. Magenlipase. — Das durch 20%ig. Sättigung mit Ammoniumsulfat gefällte Eiweiß (Pankreas, Blutserum, Magen) enthält nur wenig Lipase. Nach den Filtrationsverss. sollte sich Amylase hauptsächlich im Albuminanteil finden; es findet sich aber sehr viel Lipase im Globulinanteil. Teilt man das Serum-eiweiß durch 40—50%ig. Sättigung mit Ammoniumsulfat in seine beiden Fraktionen, so ist die Abnahme von Lipase und Amylase auffallend, vielleicht infolge Zerstörung der Fermente. Bei Fraktionierung des Eiweißes der Magenlipase von Kaninchen oder des Pankreassaftes vom Hund tritt diese Abnahme der Fermente bei 30—40%ig. Sättigung mit Ammoniumsulfat besonders deutlich auf. Blutserum, Pankreassaft, Magenlipaselsg. enthalten also nicht ganz die gleichen Eiweißkörper. (Proceed. Imp. Acad. Tokyo 4. 506. Okt. 1928.)

HESSE.

Kensuke Gyotoku und Shoichi Terashima, *Studien über die Lipase*. IV. *Die Lipase ist in zwei, jede für sich aber unwirksame Bestandteile trennbar*. (III. vgl. vorst. Ref.) Durch Chininzusatz können Magen- u. Pankreaslipase in zwei für sich unwirksame, bei Vereinigung dagegen stark wirksame Bestandteile getrennt werden. Die Wiederherst. der Lipasewrkg. erfolgt sofort nach Mischung der beiden Lsgg. Beide Bestandteile des Enzyms sind empfindlich gegen höhere Temp. Erhitzt man einen der beiden Bestandteile, so wird nach Zusammenbringen der beiden Bestandteile keine Lipasewrkg. beobachtet. Die beiden Bestandteile stehen in bestimmten Mengenverhältnissen zueinander. Beim getrennten Aufbewahren der Fraktionen erweisen sich diese als haltbarer als die nicht gespaltene ursprüngliche Fermentlg. Hinsichtlich der Empfindlichkeit gegen Chinin hat die eine Fraktion einen wesentlich größeren Einfluß als die andere Fraktion. Es wird angenommen, daß die eine Fraktion eine sehr geringfügig wirkende Lipase ist, während die andere Fraktion einen Aktivator darstellt. (Proceed. Imp. Acad., Tokyo 4. 508—09. Okt. 1928. Tokyo, Kais. Univ.) Hs.

Mary E. Collett und Miriam F. Clarke, *Über die Frage der Spezifität von intrazellulären Dehydrogenasen*. II. *Die Dehydrogenase des Frosch- und Fischmuskels*. (I. vgl. C. 1929. I. 911.) Nach einer zu einem der Vff. von T. THUNBERG geäußerten Vermutung ist es denkbar, daß mit Hilfe von Giften die Spezifität der Dehydrogenasen des Froschmuskels erwiesen werden kann. Beim Vorhandensein mehrerer Enzyme könnte der Toxizitätsgrad gewisser Gifte mit den verschiedenen Donatoren sich ändern; wenn aber nur ein einziges Enzym die verschiedenen Wrkgg. ausübt, so müßte der Toxizitätsgrad unverändert bleiben, sofern nicht das Gift mit dem Donator schneller als mit dem Enzym reagiert. Die hierüber angestellten Verss. zeigen, daß drei spezif. Dehydrogenasen, nämlich Citronensäure-, Glycerinphosphorsäure- und Milchsäure-Dehydrogenase, vorhanden sind. Die untersuchten Gifte (Na-Selenit, K-Arsenat, Phenol u. Na-Benzolat) zeigen wohl mit Fischmuskel bei verschiedenen Donatoren den gleichen

Toxizitätsgrad, geben aber mit Froschmuskel, ohne daß dies auf Rkk. zwischen Gift und Donator zurückzuführen ist, erhebliche Abweichungen. (Journ. biol. Chemistry **82**, 429—33. Mai 1929.) HESSE.

Mary E. Collett, Miriam F. Clarke und Joyce McGavran, *Über die Frage der Spezifität von intrazellulären Dehydrogenasen*. III. *Die Dehydrogenasen des Froschmuskels*. (II. vgl. vorst. Ref.) Aus der Tatsache, daß die Reaktionszeit beschleunigt wird, wenn ein zweiter Donator in optimaler Konz. hinzugefügt wird, wird geschlossen, daß im Froschmuskel für die untersuchten Donatoren fünf verschiedene spezif. Dehydrogenasen vorhanden sind: *Bernsteinsäure-, Citronensäure-, Apfelsäure-, Glycerinphosphorsäure- u. Milchsäuredehydrogenase*. (Journ. biol. Chemistry **82**, 435—37. Mai 1929. Cleveland, Western Reserve Univ.) HESSE.

M. Schechter, *Hexosediphosphatasen bei Hühnern mit Beinschwäche*. An Hühnern, welche im Verlauf anderweitiger Verss. Beinschwäche bekamen, wurde die Wrkg. von Material aus der Knochen-Knorpelgrenze der distalen Gelenkfläche von der Phalanx der 2. u. 3. Zehe auf *Natriumhexosediphosphat* untersucht. Dabei ergab sich in Übereinstimmung mit Verss. von DEMUTH (C. 1925. II. 1447) am menschlichen Säugling u. bei Hunden, daß bei Hühnern mit Beinschwäche das genannte Gewebe stärker auf Hexosediphosphat wirkt als bei gesunden Hühnern. (Biochem. Ztschr. **208**, 443—44 13/5. 1929. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Biologie.) HESSE.

H. J. Vonk und A. Heyn, *Das p_H-Optimum bei der Wirkung von Trypsin auf Fibrin*. (Vgl. C. 1929. II. 1175.) Entgegen den Verss. von WALDSCHMIDT-LEITZ (C. 1924. I. 1683) u. dessen Kritik der Verss. von RINGER (C. 1923. I. 975. 1926. II. 2316) wird das Optimum der Wrkg. von Trypsin bei p_H = 11,3 gefunden. Dieses Optimum hängt mit dem Quellungsgrad des Substrates zusammen. Auch bei längerer Verss.-Dauer wird entgegen den Befunden von RINGER (l. c.) eine Verschiebung des p_H-Optimums nicht beobachtet. Dagegen findet man bei längerer Verss.-Dauer ein zweites, weniger ausgeprägtes Optimum in der Nähe von p_H = 8, welches bei kurzen Verss.-Zeiten sich wegen der geringeren Wrkg. der Wahrnehmung entzogen hatte. Die Befunde wurden mit 3 unabhängigen Methoden erhalten: Colorimet. Vergleich der bei Einw. auf trockenes Spriblaufibrin entstandenen Farben; durch Formoltitration; durch Wägen des getrockneten Restes, der nach Verdauung einer gewogenen Menge Fibrin zurückbleibt. — Die Zunahme der Wrkg. im Gebiet von p_H = 4—8 ist wahrscheinlich dem Einfluß der [H⁺] auf den Zustand des Enzyms zuzuschreiben; bei höheren Werten ändert sich der Einfluß des p_H auf die Größe der Wrkg. vorwiegend durch Beeinflussung des Substrates. Für die hemmende Wrkg. der Galle im alkal. Milieu u. die fördernde Wrkg. im sauren Milieu sowie für die Abnahme der Wirksamkeit zwischen p_H = 8 u. 9 kann noch keine Erklärung gegeben werden. (Ztschr. physiol. Chem. **184**, 169—82. 20/9. 1929. Utrecht, Univ.) HESSE.

E₃. Pflanzenchemie.

E. C. Sherrard und E. F. Kurth, *Sequoyit, eine Cyclose aus Rotholz (Sequoia sempervirens)*. *Sequoyit* (vgl. C. 1928. II. 1105) läßt sich von *Pinit* durch Krystallisation aus verd. A. abtrennen; *Sequoyit* krystallisiert aus 50%_{ig}. A. leicht, *Pinit* aus 70%_{ig}. A. langsam. Weitere Reinigung des *Sequoyits* durch Erwärmen mit Baryt, Filtration, Umsetzung des Filtrats mit H₂SO₄, Eindampfen zum Sirup u. Zusatz von A. u. Umkrystallisieren aus A. u. W. Die Ausbeute schwankt zwischen Spuren u. 0,06%_{ig} des trockenen Kernholzes. Im Gegensatz zur früheren Auffassung hat *Sequoyit* die Zus. C₇H₁₄O₈ u. ist ein Monomethyläther des inakt. Inosits; Einw. von HJ gibt CH₃J u. *inakt. Inosit* (F. 224° [korr.], Hexaacetat, F. 215° [korr.]). Oxydation mit HNO₃ gibt Oxalsäure. — *Sequoyitpentaacetat*, C₁₇H₂₄O₁₁. Nadeln aus A., F. 198° (unkorr.), sublimiert oberhalb des F. L. in Ä., unl. in W. (Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 3139—41. Okt. Madison [Wisconsin, Forest Prod. Lab.]) OSTERTAG.

Norbert Fröschl und Julius Zellner, *Zur Kenntnis der Pilzharze*. Vff. haben einige der bisher kaum bearbeiteten *Pilzharze* einer orientierenden Unters. unterzogen. — *Lentinus squamosus* SCHROET. (syn. *lepideus* Fr.). Aus Steiermark; Substrat Fichtenholz. PAe.-Auszug gering; im verseifbaren Anteil Fettsäuren u. amorphe Harzsäuren; daneben wenig phlobaphenartige Substanz. Ä.-Auszug besteht überwiegend aus Harzstoffen. Mit alkoh. KOH verseift, ausgeäthert. Ä.-Lsg. ergab das bei Pilzen weit verbreitete Gemisch von *Ergosterin-Fungisterin*, aus A.-Essigester, F. 152—154°. Die wss.-alkal. Lsg. lieferte mit HCl amorphe Harzsäuren. Aus dem

in Ä. u. verd. Lauge unl. gallertigen Anteil wurde eine krystallin. Substanz isoliert, nkr. Nadelchen aus A., Bräunung bei 250°, F. 265°; LIEBERMANNsche Rk. olivbraun. Gehört offenbar zu den Resinolen u. wird *Lentinol* genannt. *Acetylderiv.*, F. 227—228°; LIEBERMANNsche Rk. gelb, später gelbrot. Analysen stimmen auf C₂₇H₄₁O₃ u. ein Triacetylderiv. Der A.-Extrakt des Pilzes enthält die Hauptmenge der Harzstoffe, amorph, aus Lsgg. gallertig ausfallend. Chlf. entzieht die selben weitere Mengen Lentinol. Die durch Verseifung erhaltenen Harzsäuren sind gallertig, nach Reinigung farbloses Gel, nach Eintrocknen u. Zerreiben gelbliches Pulver. LIEBERMANNsche Rk. rotgelb. Alkoh. Lsg. wird durch Pb-Acetat, nicht durch Ba-, Ca-, Mg-Acetat gefällt. — H y p h o l o m a fasciculare Huds. Aus Steiermark; Substrat Fichtenholz. Harz in Ä. l., braungelb, nicht spröde, auf W.-Bad schm. Verseift, ausgeathert. Ä.-Lsg. ergab wenig weißes Pulver aus Essigester, F. 173°. Die aus der alkal. Lsg. gefällten Harzsäuren sind amorph, braun; teilweise l. in Bzl. oder Essigester, braune Cholestolrk.; Hauptteil unl., phlobaphenartig, keine Cholestolrk., mit FeCl₃ braun. Ferner ließ sich etwas Buttersäure nachweisen. Die Hauptmenge des Harzes ist in Ä. u. Lauge unl., amorph, am besten l. in h. A. u. Eg., daraus gallertig oder faserig-klumpig ausfallend, nach Reinigung farblose Gallerte, nach Trocknen u. Zerreiben weißes Pulver, F. 148 bis 150°. LIEBERMANNsche Rk. rotbraun. — *Polyporus confluens* Fr. Aus dem Waldviertel; Substrat Fichtenwurzeln. Harz in PAe. l., tiefrotbraun, weich, leicht schm. Der größte Teil mit alkoh. Lauge verseifbar. Aus dem Unverseifbaren wurde *Ergosterin-Fungisterin*, F. 150—153°, isoliert. Harzsäuren (etwas Fettsäuren enthaltend) fest, zähe, tiefrotgelb, sl., nur teilweise l. in Soda u. NH₄OH; LIEBERMANNsche Rk. olivbraun. — *Polyporus pinicola* Fr. (syn. *Placodes unguilatus* Schff.). Über den Pilz selbst vgl. HARTMANN u. ZELNER (C. 1929. I. 543). Zuerst mit PAe. 1 Stde. schnell extrahiert, Extrakt wegen merklicher Mengen Fettsäuren verworfen, dann erschöpfend mit PAe. extrahiert (mehrere Wochen), wobei sich im Extrakt farblose, harte Krusten abschieden. Nach Reinigung aus Essigester (Kohle), A. u. wieder Essigester zu Sphäriten vereinigte Nadeln, bei 198° sinternd, bei 208,5° klar geschm., swl. in PAe., leichter in Ä., Bzl., zl. in Essigester, CH₃OH, A., l. in wss. Lauge u. konz. NH₄OH. LIEBERMANNsche Rk. purpurn, später braun, oliv, rot; HESSE-SALKOWSKische Rk. negativ; MOLESCHOTTsche Rk. schwach gelbrot; MACHSche Rk. rot. $[\alpha]_D^{20} = +35,70$ in A. Wird α -*Pinicolsäure* genannt. Die Extraktion wurde mit Bzl. fortgesetzt. Extrakt schied braunschwarze, gallertige Flocken aus, welche aus A. u. Essigester (Kohle) schließlich farblose, nadelige Krystalle lieferten, bei 265° unter Braunfärbung sinternd, F. 271°, unl. in PAe., sonst wl., von saurem Charakter. LIEBERMANNsche Rk. grün, schmutzigbraun, olivbraun; andere Farbbrkk. wenig charakterist. $[\alpha]_D^{20} = +23,40$ in A. Wird β -*Pinicolsäure* genannt. Beide Harzsäuren stimmen auf C₁₉H₃₀O₂. (Monatsh. Chem. 53/54. 146—52. Okt. 1929.) LB.

F. Pirrone, *Über die Farbstoffe im Zellsaft der Blumen*. Die Arbeit behandelt die Anthocyane, die nach den Unterss. von WILLSTÄTTER als Derivv. der 3 Typen, Pelargonidin, Cyanidin u. Delphinidin, anzusehen sind. WILLSTÄTTER konnte durch Alkalischmelze die Konst. der erwähnten Anthocyanidine bestimmen. Bei der großen Anzahl der in der Natur vorkommenden Anthocyane ist aber die Konst.-Best. durch Alkalischmelze nicht immer möglich. Besser gelingt es, nach der Methode von KARRER, durch Hydrolyse mit BaOH-W. in der Siedehitze die methylierten Prodd. zu zerlegen u. zur Krystallisation zu bringen. KARRER konnte auch in den Anthocyanen, die in der Natur als Glykoside auftreten, den Ort bestimmen, in dem das Zuckerradikal im Molekül haftet. Für die Konst.-Best. hat sich auch oxydativer Abbau mit H₂O₂ als aufschlußreich erwiesen. (Riv. Ital. Essenze Profumi 11. 182—85. 15/7. 1929.) WEISS.

E₄. Tierchemie.

Konrad Pohle, *Über die tiefen fermentativen Spaltprodukte der Muskeladenylsäure*. (Vgl. EMBDEN u. SCHMIDT, C. 1929. II. 434.) Nach kurzdauernder Exposition von Kaninchenmuskulatur bei 40° in NaHCO₃ läßt sich die *Muskeladenosinphosphorsäure* (*Adenylsäure*) u. ihr Desaminierungsprod., die *Inosinsäure*, nicht mehr nachweisen, dagegen die Pentoseverb. des Hypoxanthins = *Carnin*, daneben freies *Hypoxanthin* u. *Xanthin*. Zusatz von Adenylsäure zur exponierten Muskelsubstanz vermehrt die Menge des nachweisbaren Carnins u. der freien Purinbasen. Die Muskeladenylsäure kommt möglicherweise als Vorstufe für die Harnsäure u. als Quelle für Kreatin u. Pyrimidinderivv., insbesondere Thymin, in Betracht. Lactacidogen wird unter den wähen Vers.-Bedingungen vollständig abgebaut, dagegen kann als Abbauprod.

der Adenylphosphorsäure eine Pentosephosphorsäure auftreten (Ztschr. physiol. Chem. 185. 9—27. 18/10. 1929. Frankfurt, Univ.) GUGGENHEIM.

A. de Waele, *Cholesterin im Blut der Süßwassermuschel Anodonta cygnaea*. Aus der Süßwassermuschel *Anodonta cygnaea* wurde *Cholesterin* isoliert u. durch F., F. des Acetats u. chem. Eigg. identifiziert. Colorimetr. Best. im Blut ergab 4,5 mg/l, davon 3,6 mg im Plasma u. 0,9 mg in den Blutkörperchen. (Naturwetenschappelijk Tijdschr. 11. 154—57. 1929. Gent. Univ.) HERTER.

N. Tolkatschewskain, *Zur Kenntnis der Extraktivstoffe der Muskeln*. 28. Mitt. *Über die Extraktivstoffe des Hühnerfleisches*. (Vgl. C. 1927. I. 131.) Bei der Verarbeitung eines Extrakts von Hühnerfleisch nach dem von HOPPE-SEYLER u. THERFELDER im Handbuch d. physiol. u. pathol.-chem. Anal., 4. Aufl., S. 861 (1924), angegebenen Verf. wurde aus dem Filtrat der zweiten Barytfällung mit KBiJ_4 eine Base abgeschieden, die wahrscheinlich mit dem von ACKERMANN (C. 1929. II. 1169) beschriebenen *Anserin* ident. ist. Der KBiJ_4 -Nd. wurde mit PbO zers., das Pb mit H_2S entfernt, das Filtrat stark konz. u. bis zur Krystallisation eingedampft. Die abgeschiedenen Krystalle werden mit A. ausgezogen u. der in A. unl. Teil aus wenig W. + A. umkrystallisiert. Nadeln. $[\alpha]_{\text{D}}^{24} = +11,0^\circ$. Braune Färbung bei 232° , Aufschäumen bei 238° . Die Substanz verhält sich ähnlich wie *Anserin*, fällt jedoch zum Unterschied nicht mit HgSO_4 u. HOPKINS-Reagens. (Ztschr. physiol. Chem. 185. 28—32. 18/10. 1929. Moskau, I. Univ.) GUGGENHEIM.

Riyosei Koyama, *Untersuchungen über die Fette japanischer Vögel*. X. (IX. vgl. C. 1929. II. 1551.) Die Fette von *Merula eunomus* (TEMMINCK), *Merula pallida* (GMELIN), *Merula chrysolaus* (TEMMINCK) u. *Merula celaenops celaenops* (STEJNEGER) wurden untersucht. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 32. 255B—56B. Sept. 1929.) LINDENBAUM.

Zoltán Aszódi, *Über den Schwefelgehalt verschiedener Serunglobuline*. Der Schwefelgeh. des Globulins innerhalb verschiedener Individuen derselben Tierart variiert sehr stark. Am meisten findet sich bei dem Hunde. (Biochem. Ztschr. 212. 102—14. 31/8. 1929. Budapest, Physiolog.-chem. Inst.) PAAL.

R. Klement, *Die Zusammensetzung der Knochenstützsubstanz*. Entfernt man aus tier. Knochen nach GABRIEL (Ztschr. physiol. Chem. 18 [1894]. 281) die organ. Substanz durch Kochen mit Glycerin u. etwas KOH, so zeigt die zurückbleibende anorgan. Stützsubstanz folgende Zus.: Rinderknochen: Ca 36,65, PO_4 50,12, CO_3 7,58, H_2O 2,33, Cl 0,04, Na 0,81, K 0,15, Mg 0,63%; Menschenknochen: Ca 36,67, PO_4 50,05, CO_3 7,99, H_2O 2,46, Cl 0,01, Na 0,77, K 0,27, Mg 0,46%, wonach Ca: PO_4 : CO_3 = 1: 0,58: 0,14. Nimmt man an, daß K u. Na als Bicarbonat, Mg als Carbonat vorliegt, so verbleiben für Ca nur 2,22 bzw. 0,93% CO_3 , u. es ergibt sich nach Abzug des durch PO_4 gebundenen Ca ein Rest von 3,47 bzw. 4,40%, der sich als $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vorfinden muß. Hieraus ergibt sich für die Zus. der Rinderknochen: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 81,8, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 6,4, CaCO_3 3,7%; für Menschenknochen: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 81,7, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 8,1, CaCO_3 1,6%, woraus $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: $\text{Ca}(\text{OH})_2$: CaCO_3 = 3: 0,99: 0,4 bzw. 3: 1,2: 0,2. Mit CCl_4 entfettete Rinderknochen zeigten folgende Zus.: Ca 24,12, PO_4 32,29, CO_3 4,00, Na 0,62, K 0,08, Mg 0,36%, woraus $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 52,7, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 5,2, CaCO_3 2,3% u. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: $\text{Ca}(\text{OH})_2$: CaCO_3 = 3: 1,2: 0,4. Aus diesen Betrachtungen ergibt sich, daß bas. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ die Hauptmenge der Knochenstützsubstanz bildet u. daß CaCO_3 nur in geringer Menge beigemischt sein kann. Beim Schütteln von Knochenrückstand mit Leitfähigkeitswasser zeigen die nacheinander in Lsg. gegangenen Mengen von Ca, PO_4 u. CO_3 die Verhältnisse: 1: 0,26: 4,8, 1: 0,26: 3,2, 1: 0,28: 1,9 u. 1: 0,38: 1,8 u. nicht das konstante Verhältnis von 1: 0,6: 0,1, das zu erwarten ist, wenn die von WERNER (C. 1907. II. 1899) angenommene nebenst. Verb. vorhanden wäre. Die in Lsg. gegangene Menge von CO_3 , die wahrscheinlich an Mg u. Alkali gebunden ist, ist bedeutend größer als dieser Verb. entspricht, das Verhältnis Ca: PO_4 kleiner. Na u. Mg sind in den ersten Lsgg. mikrochem. nachweisbar. In den Lsgg. der Knochenasche, die durch Glühen von Knochen in einem mit CO_2 vermischten O-Strom gewonnen wurde, sind die Verhältnisse 1: 0,28: 8,6, 1: 0,54: 7,1, 1: 0,50: 2,5 u. 1: 0,48: 1,2. Die absol. Werte für CO_3 , Ca u. PO_4 sind kleiner als bei den Knochenrückständen, was sich durch die beim Glühen eines bas. carbonathaltigen Calciumphosphats zu erwartenden Veränderungen erklären läßt. Wenn man ein Phosphatgemisch mit CaCl_2 ausfällt, so erhält man bei $\text{pH} = 6,6$ —7,0 stets sekundäres CaHPO_4 , bei $\text{pH} = 7,35$ u. 7,65 entsteht zunächst $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, das sich aber im Kontakt mit der entstehenden freien Säure in

CaHPO₄ verwandelt. Wenn man aber durch Zutropfen von NaOH die Rk. bei p_H = 7,35 bis 7,65 konstant hält, d. h. die im Serum herrschenden Rk.-Bedingungen walten läßt, so erfolgt Abscheidung von bas. Ca-Phosphat, das etwas weniger bas. ist als das Phosphat des Knochenrückstandes, Ca:PO₄ = 1:0,63 statt 1:0,60. Diese Unterschiede erklären sich durch den langsameren Verlauf der Ca-Phosphatabscheidung u. die bessere Pufferung des Vorganges in den Gewebssäften. Sämtliche Tatsachen beweisen aber, daß die Knochensubstanz in der Hauptsache aus bas. Ca-Phosphat der Zus. 3 Ca₃(PO₄)₂ · Ca(OH)₂ besteht, dem Erdalkalicarbonat u. Alkalicarbonat beigemischt sind. (Ztschr. physiol. Chem. 184. 132—42. 10/9. 1929. Frankfurt a. M., Univ.) GUGGENHEIM.

E₆. Tierphysiologie.

Harold M. Teel und O. Watkins, *Die Wirkung von Extrakten, die das Wachstumsprinzip des Hypophysenvorderlappens enthalten auf die Blutzusammensetzung von Hunden*. Einige Stdn. nach der intraperitonealen Injektion von Wachstumshormon enthaltenden Extrakten (C. 1929. II. 1435) beginnt der Rest-N im Blut für mehrere Stdn. abzusinken. Die maximale Erniedrigung beträgt 20—30%; etwa 70% des Verlustes ist auf das Verschwinden von Harnstoff u. Aminosäuren zu setzen. Die relative Verteilung des Rest-N auf Blutkörperchen u. Plasma wird durch das Absinken nicht verändert. Der Verlust an Rest-N im Blut scheint nicht durch vermehrte Ausscheidung hervorgerufen, sondern ist wohl durch die Neubildung von Protoplasma veranlaßt. (Amer. Journ. Physiol. 89. 662—85. 1/8. 1929. Boston, Lab. for Surgic. Res. and The Departm. of Biochem., Harvard Med. School.) WADEHN.

Isidor Greenwald, *Die Verhinderung der Tetanie bei parathyreoidektomierten Hunden*. III. Ammoniumchlorid. (II. vgl. C. 1929. II. 1554.) Nach Verkömmerung von NH₄Cl-Lsg. an Hunde, denen die Nebenschilddrüsen entfernt sind, wird P, Na u. K vermehrt ausgeschieden. Gelegentlich wurde auch Ca vermehrt ausgeschieden. Im Serum waren die anorgan. Phosphate vermindert u. Ca mehrfach erhöht. Es ist zu vermuten, daß die unter der NH₄Cl-Wrkg. eintretenden Veränderungen eine Acidosis hervorrufen, die ihrerseits eine Herabminderung der Reflexerregbarkeit u. damit der Tetanie zur Folge hat. (Journ. biol. Chemistry 82. 717—25. Juni 1929. New York, Littauer Pneumonia Fond, New York Univ.) WADEHN.

P. V. Botchkareff und M. P. Danilova, *Der Calciumgehalt des Blutes von normalen und parathyreoidektomierten Hammeln*. Der Ca-Geh. des Blutes junger 1 bis 1½ Jahre alter Hammel wird durch die Entfernung der Schilddrüse u. der Nebenschilddrüsen nicht verändert u. ist im Durchschnitt 10 mg Ca in 100 ccm Blut. Die untersuchten Tiere gehörten der Karatehai-Rasse an. (Compt. rend. Acad. Sciences 189. 304—05. 5/8. 1929.) WADEHN.

J. P. Quigley, V. Johnson und E. I. Solomon, *Die Wirkung von Insulin auf die Motilität des Magendarmkanals*. I. *Wirkung auf den Magen des gesunden hungernden Menschen*. Nach subcutaner Injektion von 12—20 Einheiten Insulin beobachtete man 11—44 Stdn. lang im Hungerzustand Zunahme der Motilität des Magens. Der Tonus u. die Form der Kontraktionen änderte sich. Diese gesteigerte Motilität des Magens nach Insulin wird nicht gehemmt durch Rauchen, durch Brechneigung, durch psych. Erregung, durch körperliches Unbehagen, durch Sehen oder Riechen von Nahrung, durch Schlucken von indifferenten Stoffen. Sie wird gehemmt durch subcutane Injektion von Atropin oder Epinephrin. — Die Hungersensation nach Insulin läuft mit ihrer Intensität parallel der Anregung der Magenmotilität. Bei Brechneigung wurden keine antiperistalt. Bewegungen des Magens beobachtet. (Amer. Journ. Physiol. 90. 89—98. 1/9. 1929. Chicago, Univ., Physiol. Lab.) F. MÜLLER.

Erik Lundberg, *Die Behandlung des Diabetes mit Insulin*. Zur Feststellung der erforderlichen Insulinmenge bekommt Patient eine Gemüsekost mit Beigabe von wenigen g Brot, die man allmählich auf 25 g erhöht. Der Zucker im Harn wird täglich, der im Blut wöchentlich bestimmt. Zur Bekämpfung einer schwachen Azidose wird lieber Kohlehydratzufuhr erhöht als die Insulindose vermehrt. — Durch die genaue Beobachtung wird die Ernährung so geregelt, daß sie möglichst in häuslichen Verhältnissen weiter durchgeführt werden kann. (Acta med. Scandinavica 71. 29—37. 12/6. 1929.) F. MÜLLER.

Paul Freud, *Über Mastkuren mit innerlich verabreichtem Insulin*. Insulin, per os verabreicht, war als appetitanregendes u. Mastmittel bei Kindern u. Erwachsenen allen anderen bisher bekannten Behandlungsmethoden überlegen. (Wien. med. Wchschr. 79. 1171—75. 7/9. 1929. Wien, Zentralkrippenverein.) FRANK.

Robert Willvonseder, *Erfahrungen mit Pancrazym. Pancrazym* (Herst. RÖHM u. HAAS A.-G.), ein aus der Bauchspeicheldrüse hergestelltes Enzympräparat, leistete wertvolle Dienste bei Behandlung von Ulcus ventriculi u. duodeni u. anderen Magen-Darmstörungen. (Wien. med. Wchschr. 79. 1131. 24/8. 1929. Wien, Spital d. Barmberz. Brüder.) FRANK.

Bernhard Scharlau, *Über Veränderungen im roten Blutbild bei Gewerbestaub-inhalation im Tierexperiment.* Inhalationsverss. an Meerschweinchen u. Kaninchen mit Kontrolle des Blutbildes auf Polychromasie u. basophile Tüpfelung der Blutkörperchen. Es zeigte sich, daß Meerschweinchen infolge der Labilität des blutbildenden Systems auch nach Einatmung von Kohlen-, Tonschiefer- u. Zementstaub die für die menschliche Bleivergiftung charakterist. Basophilie der roten Blutkörperchen aufweisen. Kaninchen, die zu solchen Verss. die geeigneteren Tiere sind, reagierten bei diesen Inhalationen nur mit Polychromasie, besonders nach Thomasschlaekenstaub. Inhalation von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ wird von Meerschweinchen u. Kaninchen reaktionslos vertragen, ebenso Baumwollstaub von Kaninchen. (Arch. Hygiene 102. 133—53. Sept. 1929. Münster, Hygien. Inst.) SCHNITZER.

Léon Launoy und Pierre Nicolle, *Vergleich der Blutdrucksteigerung durch synthetisches r-, l- und racem-Ephedrin und natürliches Ephedrin.* (Vgl. auch C. 1929. I. 772.) Verss. an Kaninchen: Der blutdrucksteigernde Anteil ist das l-Ephedrin, wobei das synthet. Präparat dem natürlichen entspricht. Sie übertreffen das synthet. racem-Ephedrin an Wrkg. um das Doppelte. Schwach wirksam ist das d-Ephedrin, das kurz nach der Injektion eine je nach der Dosis kürzer oder länger dauernde Blutdrucksenkung zur Folge hat. (Compt. rend. Soc. Biol. 100. 334—37. 8/2. 1929) SCHNITZ.

E. W. Rockwood, R. G. Turner und J. J. Peiffner, *Ein bisher unentdeckter Bestandteil des Blutes.* Wenn man Blut von Menschen, Hunden oder Kaninchen der Säurehydrolyse aussetzt, so findet sich eine Arsenophosphorwolframsäure red. bisher unbekannte Substanz. Sie ist auch in Muskel, Niere u. Leber von Hunden u. Kaninchen vorhanden („Substanz Z“). Ihre Menge wurde für n. Blut u. für Blut bei Krankheiten bestimmt. Sie ist sicher nicht *Cystein*, *Cystin* oder *Thionein*. Sie gibt wie *Harnsäure* u. *Thionein* die typ. Blaufärbung bei der colorimetr. Best. Ihre Menge betrug beim gesunden Menschen im Durchschnitt 0,5 mg-%, ausgedrückt als Harnsäure, bei Kranken bis 1,2 mg-%. (Journ. biol. Chemistry 83. 289—97. Aug. 1929. Iowa City, Univ., Lab. of Biochem.) F. MÜLLER.

Stanley R. Benedict und Eleanor B. Newton, *Untersuchungen über die nicht-zuckerartigen reduzierenden Stoffe des Blutes und Harns. I. Glutathion und Thionein im Blut.* (Vgl. C. 1929. II. 1315.) Hammelblut enthält nur 1—4 mg-% *Thionein*. Es wird durch Wolframsäurefällung fast vollkommen entfernt. Wenn dann mit Silberlactat gefällt wurde, zeigte sich die Gesamtmenge an reduzierenden Substanzen, die nicht Traubenzucker waren, im Nd. Sie erwiesen sich als *Glutathion*. Die reduzierende Wrkg. gegenüber FOLIN-WU-Cu-Reagens entspricht 0,2 des Gewichts an Traubenzucker. Da *Glutathion* in Mengen zwischen 50 u. 100 mg-% im Blut vorkommt, darf man annehmen, daß der größte Teil der Red., die nicht von Traubenzucker ausgeht, ihm zur Last fällt. — Das isolierte *Glutathion* enthält 12,12% N gegenüber theoret. 11,29 u. 11,21% S gegenüber theoret. 12,9%. Es scheint, daß die dem *Glutathion* im allgemeinen zugeschriebene Formel noch nicht richtig ist. (Journ. biol. Chemistry 83. 361—65. Aug. 1929. New York City, Cornell Univ. Med. College, Dept. of Chem.) F. MÜLLER.

C. I. Reed, J. I. Payte und Robert W. Lackey, *Beeinflussung des Blutzuckers bei direkter Bestrahlung des Bluts am Lebenden.* (Vgl. C. 1926. II. 259.) Es wurde in Ä.-Narkose bei Hunden das Blut durch Bestrahlen der Halsarterie mittels Kohlenbogenlichts bestrahlt. Ein Einfluß auf den Blutzuckerstand war nicht feststellbar. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. 24. 11—13. 1926. Dallas, Baylor-Univ. med. School. Physiol. Dept. Sep.) F. MÜLLER.

A. Bickel und G. Nigmann, *Experimentelle Untersuchungen über das Verhalten des Blutzuckerspiegels nach peroraler Hefegabe.* In Ergänzung der Verss. KAUFMANNs (vgl. C. 1929. I. 3112), der durch die parenterale u. enterale Zufuhr von Hefeauflysaten u. Hefextrakten bei n. Hungerkaninchen eine vorübergehende Blutzuckersenkung erzielte, gelang es den Vff., bei n. Hungerkaninchen durch die perorale Zufuhr von 5 g des Trockenhefepulvers „Levurinose“ in einer Aufschwemmung in 100 ccm W. in der Regel eine sehr beträchtliche Blutzuckersenkung zu bewirken, die bald um die 4., bald um die 6. Stde. nach der Hefefütterung am stärksten war. Diese Zucker-

verminderung zeigt sich ebenso bei der Berechnung auf frisches Blut wie bei der Berechnung auf Bluttrockensubstanz. Nach der Gabe von 100 ccm W. ohne Hefezusatz bei sonst gleichen Versuchsbedingungen war keine derartige Wrkg. auf den Blutzucker festzustellen. Das Trockenhefepulver „*Levurinose*“ zeigt also nach diesen Ergebnissen eine insulinartige Wrkg. von nicht unbedeutendem Ausmaß, woraus sich die Möglichkeit der Regulierung des Kohlehydratstoffwechsels in antidiabet. Sinne durch die Verabreichung genügend großer Mengen einer geeigneten Trockenhefe ergibt. (Biochem. Ztschr. 203. 421—28. 9/12. 1928. Berlin, Patholog. Inst. d. Univ.) BARZ.

I. I. Nitzescu, *Einfluß von Ergotamin und Yohimbin auf den Blutzucker nach Aderlaß. Zur Kenntnis des Mechanismus der posthämorrhagischen Hyperglykämie.* Verss. an Hunden; die nach größeren Aderlässen sonst eintretende Erhöhung des Blutzuckers wird durch *Ergotamin* u. *Yohimbin* verhindert u. tritt nur bei sehr reichlichen Blutentnahmen (Entblutung) noch zutage. (Compt. rend. Soc. Biol. 100. 386—88. 8/2. 1929. Cluj.) SCHNITZER.

Victor Papilian und Mariette Jianu, *Versuche über Pilocarpinglykämie.* Verss. an Hunden, u. zwar n. u. nach Splanchnicusdurchschneidung. Bei n. Hunden steigt nach Pilocarpin der Blutzucker des arteriellen Blutes, während der des venösen Blutes sinkt. Nach Ausschaltung des Splanchnicus tritt die Glykämie nicht ein. (Compt. rend. Soc. Biol. 100. 379—80. 8/2. 1929. Cluj, Inst. d'anat.) SCHNITZER.

Louis D. Zeidberg, *Eine quantitative Bestimmung der Änderungen in der Hämoglobinkonzentration, im Volumen der roten Blutzellen und der Basophilie des Blutes von Kaninchenfüßchen in verschiedenen Stadien während des letzten Drittels der Schwangerschaft.* Während des 22. u. 32. Tages der Schwangerschaft wurde im Blut von Kaninchenfüßchen gefunden: 1. daß die Hämoglobinkonz. von im Durchschnitt etwa 8 g pro 100 ccm Blut bis 12 g, d. h. um etwa 50% zunimmt. 2. Daß das Vol. der Erythrocyten von 28 auf 42 Vol.-%, also gleichfalls um etwa 50% zunimmt, 3. daß die Anzahl der basophilen roten Blutzellen abnimmt von 28 auf 4%. (Amer. Journ. Physiol. 90. 172—83. 1/9. 1929. Rochester, Univ., School of Med. and Dent., Dept. of Anatomy.) F. MÜLLER.

L. Gózony und F. Hoffenreich, *Untersuchungen über die Natur der Serumhämolytase.* Der hämolyt. Ambozeptor verhielt sich gegenüber Fermentgiften (KCN) wie eine *Lipase*. Vff. extrahierten daher nach WILLSTÄTTER aus hämolyt. Immuns serum u. aus dem normalerweise für Kaninchenblut hämolyt. Entensersum eine gereinigte Substanz, die das gesamte hämolyt. Prinzip enthält. Pankreaslipase ist nicht hämolyt., dagegen hämolyisiert die bei der Fettspaltung entstehende Säure. Eine weitere Reinigung des Hämolytins ist möglich durch Adsorption des Hämolytins nach Aceton-Ä.-Extraktion mit Blutkörperchenlipoiden u. Cholesterin. Die Lipide werden danach mit Aceton u. Bzl. wieder entfernt u. man erhielt einen Nd., der 40 × stärker hämolyt. ist als die Ausgangssubstanz. Das Hämolytin wird daher als *Lipase* aufgefaßt. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. I. Abt. 113. 277—84. 30/7. 1929. Budapest, Bakt. Inst. d. Univ.) SCHNITZER.

Ch. Achard und A. Arcand, *Vergleichende Prüfung der Proteine im Blutserum und in den pathologischen Exsudaten.* Vergleichende Unterss. der Proteine des Blutplasmas u. der serösen Exsudate bei Pleuritis u. Ascites ergaben Verhältnisse von Serumprotein: Exsudatprotein zwischen 1,25 u. 1,76; bei 2 Herzaffektionen war das Verhältnis 2 u. 2,89. Die pleurit. Exsudate enthielten, wie das Blutplasma, gewöhnlich mehr Serumalbumin als Globulin. In einem Fall, wo der Globulingeh. höher war, enthielt auch das Blutplasma mehr Globulin. Das neben dem Albumin u. Globulin im Plasma enthaltene Myxoprotein — wie Globulin in Neutralsalzen I., in W. unl., S-Geh. 1,1%, P = 0 — fand sich sowohl im Plasma, wie in den Exsudaten gewöhnlich in geringerer Menge als das Globulin. Es gibt jedoch Fälle, wo das Blutserum bedeutend mehr Myxoprotein enthält als die Exsudate. Nach diesen Feststellungen stammen die Proteine der Exsudate größtenteils aus dem Plasma, zum geringen Teil vielleicht auch aus den serösen Häuten. Wenn das Myxoprotein mit dem Globulin bestimmt wird, so ist der Quotient Serumalbumin: Globulin im Blutserum bei gewissen schweren Krankheitszuständen oft invertiert, so daß der Globulingeh. größer erscheint als der Albumingeh. (Compt. rend. Acad. Sciences 189. 510—12. 7/10. 1929.) GUGGENHEIM.

Philip P. Murdick, *Weitere Reinigung von Diphtherie- und Tetanusantitoxin nach Konzentrierung durch Ammonsulfatfraktionierung.* Die durch Drittelsättigung mit Ammonsulfat konz. Heilsera wurden 7—9 Tage dialysiert, mit n. HCl auf pH = 5,4—5,6. eingestellt u. ums 5-fache mit W. verdünnt. Das im isoelekt. Punkt ausgefallene

Protein wird abgeschleudert, die Fl. mit Ammonsulfat gefällt, das Präzipitat dialysiert, 0,8% NaCl zugesetzt u. auf $p_H = 7,3$ mit Soda eingestellt. Der durchschnittliche Proteinverlust von 29% geht einher mit einer Steigerung der Wirksamkeit von 19 bis 31%, bezogen auf Antitoxingeh. pro Einheit N. Derartige Antikörperlsgg. zeichnen sich durch größere Stabilität u. geringere Viscosität aus; Lipoidanteile sind fast vollständig entfernt. (Journ. Immunology 17. 269—72. Sept. 1929. Albany, State dep. of health.)

SCHNITZER.

Chester A. Herrick und Frederick E. Emery, *Tonusveränderungen der glatten Muskulatur durch Toxine von Ascaris lumbricoides*. Die Verarbeitung der vom Schwein stammenden Spulwürmer erfolgte durch mehrfach wiederholte Zufügung von wenig W., das nach Abdunsten erneuert wurde u. schließlich Extraktion mit reichlich W., dann Einengung bis fast zur Trockne. Schließlich waren 4 g frischer Substanz in 1 ccm physiolog. NaCl-Lsg. enthalten. Ascarisextrakt steigert den Tonus des isolierten Dünndarms (Ratte, Katze, Meerschweinchen, Kaninchen) u. vermehrt die Zahl der Kontraktionen. Ebenso verhält sich der Uterus. Von frischem Gewebe ist die Haut am stärksten wirksam. Die Extrakte sind hamolyt. u. rufen auch beim lebenden Tier Darmerscheinungen hervor. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 35. 129—41. 1929. Febr. Wisconsin, Univ.)

SCHNITZER.

D. L. Harris, *Wutschutzimpfung mit getrocknetem Virus*. Virulenzabschwächung des Impfstoffes durch Trocknung im Vakuum, Behandlung je nach der Schwere des Bisses mit einem sehr stark abgeschwächten Virus, gefolgt von einem abgeschwächten aber virulenteren Virus. Bei sehr schweren Fällen wird die Zufuhr des schwachen Virus möglichst abgekürzt; gute Erfolge. Die Immunisierung von Hunden erfolgt durch 1. Injektion avirulenten Impfstoffs u. eine 2. Impfung mit abgeschwächtem lebendem Virus. (Amer. Journ. publ. Health 19. 980—85. Sept./Okt. 1929. St. Louis.)

SCHNITZ.

Bret Ratner und Helen Lee Gruehl, *Atmungsanaphylaxie (Asthma) und Rizinvergiftung, herbeigeführt durch Einatmen des Staubes von Ricinussamen*. Der Staub von Ricinussamen ruft bei Meerschweinchen Blutüberfüllung der Lungen hervor. Es macht anaphylakt. Rizin ist nicht die Ursache der Anaphylaxie. Man kann den Tod der Tiere durch Einatmen des Mehls infolge Rizinvergiftung erzielen und kann auch auf diesem Wege immunisieren. Außerdem kann man die Tiere sensibilisieren u. dann auch Asthma hervorrufen. Die gleichen Erscheinungen hat man bei Menschen, die gewerbsmäßig mit der Herst. der Ricinuspreßkuchen zu tun haben, beobachtet. (Amer. Journ. Hygiene 10. 236—44. Juli 1929.)

F. MÜLLER.

G. Tizzoni und G. de Angelis, *Immunität gegen Krebs durch Phenolautovaccine*. Phenolisiertes Material des EHRLICHSchen Adenocarcinoms ergibt einen Impfstoff, mit dem man empfindliche Versuchstiere immunisieren kann. Dauer der Immunität u. ihre Stärke sind schwankend. (Atti R. Accad. Scienze Torino [6] 9. 940—41. 1/7. 1929. Bologna, Inst. patol. gen.)

SCHNITZER.

Louis A. Shaw, Anne C. Messer und Soma Weiss, *Hautatmung beim Menschen*. I. Faktoren, die die Schnelligkeit der Kohlendioxidausscheidung und der Sauerstoffaufnahme beim Menschen beeinflussen. Es wurde die Gasausscheidung u. Aufnahme durch die Haut eines in einem Plethysmographen steckenden Organs bestimmt. Das Gas befand sich in dauernder Zirkulation. Die Temp. konnte beliebig variiert werden. Der Fehler der Analyse betrug für CO₂ 0,5 und für O₂ 1 cm. — Die Geschwindigkeit, in der CO₂ u. O₂ durch die Haut gehen, wird beeinflusst durch Temp.-Änderungen der der Haut zunächst liegenden Luftschicht, durch individuelle Momente u. durch jahreszeitliche Schwankungen. Es wurde keine krit. Temp. für die CO₂-Ausscheidung gefunden. Das Verhältnis von CO₂ zu O₂ für den Gaswechsel der Haut betrug zwischen 1,04 u. 1,94, im Durchschnitt 1,37. — Die Hautatmung betrug unter n. Verhältnissen ungefähr 1% der Lungenatmung. Wenn die CO₂-Spannung der Luft hoher wird, als die des Blutes, wird CO₂ durch die Haut resorbiert, wenn die O₂-Spannung der Luft niedriger wird als die des Blutes, wird O₂ durch die Haut abgegeben. — Die Geschwindigkeit der CO₂-Ausscheidung durch freigelegtes Muskelgewebe ist ungefähr 14-mal so groß als die der Haut. (Amer. Journ. Physiol. 90. 107—18. 1/9. 1929. Boston, Harvard School of Public Health, Dept. of Physiol., Thorndize chem. Lab. of the Boston City Hosp.)

F. MÜLLER.

P. J. Hanzlik, E. P. Talbot und E. E. Gibson, *Wiederholte Anwendung von Jodid und anderen Salzen. Vergleich der Wirkung auf Körpergewicht und Wachstum*. Durch fast 2 Jahre fortgesetzte Fütterungsverss. bei Ratten wurde gefunden, daß Zufuhr von etwa 1 mg NaJ pro Tag u. Tier in 0,01%ig. Lsg. das Wachstum steigert.

Es entspricht dies Verss. anderer Autoren an Schweinen u. mit Hefe. Dabei war die Kost teils vitaminreich, teils insuffizient. Die angewandte J-Menge entsprach der, die man bei Krankheiten des Menschen verordnet, ist aber größer als die, welche man zur Kropfprophylaxe in Form von jodiertem Speisesalz Kindern gibt. — Im Gegensatz dazu wurde die Zunahme von Körpergewicht u. Länge verlangsamt durch Rhodanid u. Mangansalze. Typ. Giftwrkg. wurde nach As u. Th beobachtet. (Arch. internal Med. 42. 579—90. 1928. St. Francisco, Stanford Univ. School of Med., Dept. of Pharmacol.) F. MÜLLER.

James A. Hayne, *Der endemische Kropf und seine Beziehung zum Jodgehalt der Nahrung*. Tabellen über Kropfvork. u. Jodgeh. der Nahrungsmittel in South Carolina. Gefunden in der Trockenmasse (in Billionstel) z. B. Ribbenbohnen (String beans) 429, Rüben 233, Karotten 135, Salat 754, reife Erbsen 197, Kartoffeln verschiedener Herkunft 87—544, Spinat 424, „Squash“ 1018, süße Kartoffeln 135, Tomaten 237, Spargeln 145, Weißkohl 504, Gurken 523. Bei Kartoffeln wurde eine Abhängigkeit des Jodgeh. von der Entfernung vom Meere nicht beobachtet. Der Jodgeh. der Trinkwasser in den verschiedenen Landteilen lag zwischen 0,39—6,53. (Amer. Journ. publ. Health 19. 1111—22. Okt. 1929. Columbia, State Health Office.) GROSZFELD.

William C. Geagley, *Jodiertes Kochsalz*. Zur Kropfbekämpfung in Michigan wird NaJO_3 u. KJO_3 benutzt. Verss. über das Verh. der J-Salze in den Gemischen beim Lagern. wurde folgendermaßen durchgeführt: 5 g des Salzgemischs werden in 25 ccm W. im Scheidetrichter gel., 5 ccm Phosphorsäure hinzugefügt u. genau 10 ccm CS_2 . Dann werden 20 ccm H_2O_2 zugesetzt u. nach Schütteln durch Watte filtriert. Colorimetr. Vergleich mit 2 Standardkontrollen mit 0,0221% KJO_3 . Lagerung bei 50% relativer Feuchtigkeit ist für die Erhaltung des J-Geh. am günstigsten. Nach Alkalisierung mit NaHCO_3 bleibt der J-Geh. konstant. Die Jodierung durch Zusatz von KJO_3 erwies sich als besonders günstig, da der Jodatgeh. weder beim Lagern, noch bei Licht, noch bei Wärme wesentlich abnahm. Der schädliche Einfluß von Licht u. Wärme wird gleichzeitig durch alkal. Rk. erheblich eingeschränkt. (Amer. Journ. publ. Health 19. 991—96. Sept.-Okt. 1929. Lansing, Mich., Dep. of Agriculture.) SCHNITZER.

A. Lorand, *Über den Einfluß der Ernährungsweise auf die Muskelkraft nach Beobachtungen an den Indianern Guatemalas*. Die bei den genannten Indianern beobachtete außerordentliche Muskelkraft u. Arbeitsdauer führt Vf. auf die besondere Ernährungsweise zurück. Trinkwasser wird stets warm getrunken. Die Kost ist fast ausschließlich vegetar., Grundnahrung Saubohnen, zu Brei zerkoht mit Butterzusat, dazu Maispeisen, Bananen, Kaffee, Schokolade, alles nach näher beschriebener besonderer Zubereitung. (Volksernährung 4. 307—10. 20/10. 1929. Karlsbad.) GROSZFELD.

B. Süßkind, *Kritische Betrachtungen zur Rohkosternährung des Gesunden*. Nach den Verss. des Vf. (vgl. C. 1929. I. 1018) an sich selbst hält er für den Erwachsenen eine tägliche Eiweißaufnahme von 45 g unzureichend, benötigt werden 70 g, davon 45 g biolog. hochwertig. (Volksernährung 4. 312—13. 20/10. 1929. Charlottenburg.) Gd.

R. Reuss, *Die therapeutische Verwendung der Frauenmilch*. Es wird einer ausgedehnten Verwendung von Frauenmilch in Verb. mit anderer Nahrung in der Pädiatrie das Wort geredet, vor allem empfiehlt Vf. bei tox. Enteritis der Säuglinge die Kombination Frauenmilch-Eiweißmilch. (Wien. klin. Wchschr. 42. 1183—86. 12/9. 1929. Wien, Kaiser Franz Josef-Spital.) FRANK.

Blythe Alfred Eagles und **Gerald J. Cox**, *Die Brauchbarkeit von Ergothionein als Supplementär-Futtermittel bei Histidinmangel*. Ergothionein wird bei jungen Ratten nicht in Histidin verwandelt u. vermag den Histidinbedarf wachsender Tiere nicht herabzusetzen. (Journ. biol. Chemistry 80. 249—53. 1928. Sterling-Lab. Yale Univ. New Haven u. Physiol.-Chem. Lab. Illinois Univ., Urbana.) SCHÖNFELD.

Howard D. Lightbody und **Marjorie B. Kenyon**, *Fütterungsversuche mit einem Diätmangel an Tyrosin*. Das Wachstum von Ratten war, im 12-Wochenvers., vom Tyrosingeh. der Nahrung unabhängig. (Journ. biol. Chemistry 80. 149—53. 1928. Kedzie Chem. Lab. Michigan State College, East Lansing.) SCHÖNFELD.

Minoru Matsuoka, *Über die Wirkung des Gallosterins*. Bei Nachprüfung der Ergebnisse von SHIMIZU, der gelbe Krystalle von *Vitamin-A-Choleinsäure* durch Addition von Vitamin-A an Desoxycholsäure erhalten hatte, wird gefunden, daß diesem als *Gallosterin* bezeichneten Präparat, welches ebenso wirksam als Vitamin-A sein soll, die Wrkg. des *Vitamin-A* nicht zukommt. (Bull. Inst. physical. chem. Res. [Abstracts], Tokyo 2. 89. Sept. 1929.) HESSE.

Oskar Ried, *Das Problem der Wirkung bestrahlter Substanzen, besonders bei Fetten, bei äußerer Anwendung*. Vf. fand, daß man die Photoaktivität der Fette bedeutend verstärken kann, wenn man ihnen vor der Bestrahlung verschiedene Substanzen, besonders Metalle oder Metallverb. zusetzt. Unter geeigneten Bedingungen sieht man nach Zusatz dieser Substanzen schon nach wenigen Minuten deutliche photoaktive Effekte. Verss. zeigten, daß diese Erhöhung Hand in Hand geht mit der biolog. Wrkg. solcher Fette. Auch mit gewissen organ. Substanzen, wie *Trypaflavin* u. *Chinin* kann eine Erhöhung des Bestrahlungseffektes bei Fetten erzielt werden, wenn man sie auf diese Weise ähnlich wie lebende Organismen „sensibilisieren.“ (Wien. klin. Wchschr. 42. 1105—07. 22/8. 1929.)

FRANK.

Otto Fürth, *Neue Fragestellungen auf dem Gebiete der physiologischen Chemie der Verdauung*. Fortbildungsvortrag. Übersichtsreferat. (Wien. klin. Wchschr. 42. 1077. Aug. 1929.)

FRANK.

Herbert Elias, *Ausnützung der Nahrungsmittel unter normalen und pathologischen Verhältnissen*. Fortbildungsvortrag in Form eines Übersichtsreferates. (Wien. klin. Wchschr. 42. 1052—55. 8/8. 1929.)

FRANK.

Hugh Maclean, W. J. Griffiths und T. A. Hughes, *Die Beziehung der Verdauungskraft des Magensaftes zur Sekretion von neutralem Chlorid während der Magenverdauung beim Menschen*. (Vgl. C. 1929 I. 721.). Beim Menschen nimmt nach Einnahme einer Probemahlzeit oder von verd. A. die pept. Wrkg. des Mageninhaltes immer mehr zu, bis mit Beendigung der Magensaftsekretion ein Maximum erreicht ist. — In Nüchternheit ist die pept. Wrkg. des Magensaftes im Vergleich zu der am Schluß der Magenverdauung hoch. — Pept. Wrkg. u. Acidität gehen nicht parallel. Die erste kann hoch sein, ohne daß HCl abgesondert wird. — Dagegen verläuft die pept. Wrkg. immer parallel der NaCl-Absonderung. Beide nehmen erst während der Verdauung fortschreitend zu. — Niedere NaCl-Konz. wirkt günstig auf die Pepsinverdauung von Eieralbumin, doch hat das weniger Bedeutung als die Rk. des Saftes. Die von den sezernierenden Drüsen in das Mageninnere abgesonderte Fl. enthält Cl in Form von neutralem Chlorid, das zusammen mit dem Ferment abgesondert wird. (Journ. Physiol. 67. 409—22. 25/6. 1929. Med. Unit. Labb. St. Thomas' Hosp.)

F. MÜLLER.

A. Bornstein, *Die Zersetzung von Eiweiß und Aminosäuren der Nahrung, gemessen am Ammoniak des Blutes*. In langfristigen Serienverss. wurde beobachtet, daß Glykokoll, Alanin, Asparagin u. Asparaginsäure schon wenige Minuten, nachdem sie ins Blut gelangt sind, NH₃ abspalten, u. daß das NH₃ bereits 1 Stde. nach der Injektion der Aminosäure seinen Höchstwert erreicht. Zeitlich etwas später fiel das Maximum der Harnstoffkr. Die Zers. der Aminosäuren im Organismus erfolgt also sehr rasch. Nach Fleischzufuhr wurde eine Erhöhung des NH₃-Geh. im arteriellen Blut nachgewiesen, meistens aber erst nach 5 Stdn. bald gefolgt von einer starken Harnstoffbldg. Im Gegensatz zu den Aminosäuren brauchen die Eiweißkörper also sehr lange bis zur Desamidierung. O₂-Verbrauch u. Blut-NH₃ verlaufen nicht parallel. (Biochem. Ztschr. 212. 137—48. 31/8. 1929. Hamburg, Pharmakolog. Inst. Krankenhaus St. Georg.)

PAAL.

C. Eykman, *Der Grundumsatz der Bewohner tropischer Länder*. Zur Grundumsatzbest. eignet sich die ältere Methodik nach ZUNTZ-GEPPERT ebensogut wie die neueste Apparatur, man muß sie nur fehlerfrei anwenden. Selbstverss. des Vfs. teils in Batavia, teils in Holland ergaben im ersten Fall im Mittel 239,7 ccm O₂ pro Minute, im 2. Fall 257,9 ccm pro Minute bei erheblich niedrigerer Zimmertemp. Der Unterschied der Außentemp. hat keinen Einfluß auf den Grundumsatz, wenn keine Kälteschauer stören. — Da die Resultate verschiedener Autoren voneinander abweichen, sollte man häufiger Europäer kurz nach ihrer Rückkehr aus den Tropen untersuchen. (Mededeel. Dienst Volksgezondheid Ned.-Indië 1928. 4 Seiten Sep.)

F. MÜLLER.

Frank P. Underhill und F. I. Peterman, *Untersuchungen über den Aluminium-Stoffwechsel*. II. Resorption und Ablagerung von Aluminium beim Hund. (I. vgl. C. 1930. I. 109.) Bei gesunden hungernden Hunden findet man im Blut u. in den Geweben Al. Etwas größere Mengen Al findet man nach Fütterung einer Kost, der kein Al hinzugesetzt ist. Daraus geht hervor, daß die n. Kost Al enthält. — Al wird schnell in kleinen Mengen resorbiert, wenn es einmalig dem Futter zugesetzt war. Es wird auch fortlaufend weiter resorbiert, wenn die Kost reich an Al ist. Wenn dies lange fortgesetzt wird, so nimmt die Resorption des Al allmählich ab u. damit nimmt auch Speicherung u. Ausschüttung von Al ab. — Das resorbierte Al zirkuliert im Blut u. wird vor allem gespeichert in Leber, Gehirn, Niere u. Schilddrüse. — Die Ausscheidung erfolgt haupt-

sächlich durch die Galle. (Amer. Journ. Physiol. 90. 15—39. 1/9. 1929. New Haven, Conn., Yale Univ. Dept. of Pharmacol. and Toxicol.) F. MÜLLER.

Frank P. Underhill und F. I. Peterman, *Untersuchungen über den Aluminiumstoffwechsel*. III. *Resorption und Ausscheidung von Aluminium beim gesunden Menschen*. (II. vgl. vorst. Ref.) Im Blut des gesunden Menschen kommt maximal 0,21 mg-% Al vor, es braucht aber überhaupt nicht vorhanden zu sein. Der Geh. des Blutes an Al schwankt beim gesunden Menschen zeitlich innerhalb enger Grenzen. Nach Einnahme Al-reicher Kost ist der Al-Geh. des Blutes meist nicht vermehrt, im Gegenteil, er nimmt eher mit der Zeit ab. — Der Harn des gesunden Menschen enthält manchmal geringe Mengen Al, oft auch keine. Nach Einnahme von Al-reichen Nahrungsmitteln nimmt im allgemeinen der Al-Geh. des Harns zu. — Selbst nach Einnahme von großen Mengen Al-reicher Nahrung übersteigt die Gesamtausscheidung in 24 Stdn. im Harn nicht 0,5 mg. (Amer. Journ. Physiol. 90. 40—51. 1/9. 1929.) F. MÜLLER.

Frank P. Underhill, F. I. Peterman und S. L. Steel, *Untersuchungen über den Aluminiumstoffwechsel*. IV. *Das Schicksal des intravenös injizierten Aluminiums*. (III. vgl. vorst. Ref.) Nach intravenöser Injektion von Al-Salzen in Mengen von 1—2 mg Al pro kg erscheint beim Hund Al prompt in Galle, Lymphe u. Harn. Soweit man es beurteilen kann, ist das auftretende Al nicht das, das etwa aus dem Blut verschwunden ist, denn dieses wird in den Geweben gespeichert. — Die Resorption des Al erfolgt auf dem Lymphwege, wenn man Hunde mit Al-reicher Nahrung füttert. Es wird ausgeschieden in allen Teilen des Magendarmkanals. Das ist sehr wahrscheinlich die Ursache, daß selbst nach Einnahme Al-reicher Kost das Blut nicht reicher an Al wird. — Al- u. P-Ausscheidung durch den Darm verlaufen unabhängig voneinander. (Amer. Journ. Physiol. 90. 52—61. 1/9. 1929.) F. MÜLLER.

Frank P. Underhill und F. I. Peterman, *Untersuchungen über den Aluminiumstoffwechsel*. V. *Die Beziehung des Lebensalters zur Menge des Aluminium in den Geweben des Hundes*. (IV. vgl. vorst. Ref.) Hundembryonen enthalten wenn überhaupt sehr wenig Al. Die Körpergewebe von neugeborenen Hunden enthalten mehr Al als Embryonen. Die Lungen eines 5 Monate alten Hündchens enthielten immer etwas Al. Werden die Tiere älter, so ist der Al-Geh. der Gewebe noch etwas größer, so daß die Lungen alter Hunde sehr Al-reich sind. Es besteht also in der Tat eine Beziehung zwischen Alter des Tieres u. Al-Speicherung in den Geweben. (Amer. Journ. Physiol. 90. 62—66. 1/9. 1929.) F. MÜLLER.

Frank P. Underhill, F. I. Peterman, E. G. Gross und A. C. Krause, *Untersuchungen über den Aluminiumstoffwechsel*. VI. *Das Vorkommen von Aluminium in der menschlichen Leber und Niere*. (V. vgl. vorst. Ref.) Im menschlichen Leichenmaterial wurde festgestellt: für Leber 0,17—1,17 mg-% Al, für Nieren 0,13—0,87 mg-%. Bei Kindern war die Al-Menge geringer. Es zeigte sich eine gewisse örtliche Verschiedenheit, indem z. B. in *Ann Arbor* der Al-Geh. bei dort Verstorbenen größer war u. in *New Haven* viel kleiner (Leber 0,83 gegen 0,29 mg-%, Niere 0,66 gegen 0,19 mg-%). Bei einer ausgesprochenen Fettleber war der Al-Geh. besonders groß, bei Tuberkulose niedrig. Beziehungen zwischen Arteriosclerose u. Al-Geh. in Leber u. Niere fanden sich nicht. (Amer. Journ. Physiol. 90. 67—71. 1/9. 1929.) F. MÜLLER.

Frank P. Underhill, F. I. Peterman, E. G. Gross und A. C. Krause, *Untersuchungen über den Aluminiumstoffwechsel*. VII. *Der Aluminiumgehalt einiger frischer Nahrungsmittel*. (VI. vgl. vorst. Ref.) Es wurden gefunden in frischer Substanz in mg-%: Zwiebeln 4,3, Kirschen 3,5, Lattich 1,2, geschälte Kartoffeln 0,97, geschälte Pfirsiche 0,88, Bohnen 0,63, Rüben 0,48, Erbsen 0,31, geschälte Orangen 0,09, Apfel 0,05, Wassermelonen 0,03, Eier 0,02, Milch 1,5, Mehl 1,7, Leber vom Rind 1,73, Leber vom Schwein 1,77. (Amer. Journ. Physiol. 90. 72—75. 1/9. 1929.) F. MÜLLER.

Frank P. Underhill, F. I. Peterman und Anthony Sperandio, *Untersuchungen über den Aluminiumstoffwechsel*. VIII. *Eine Mitteilung über die Giftwirkung nach subcutaner Injektion von Aluminiumsalzen*. (VII. vgl. vorst. Ref.) Bei Ratten, Meer-schweinchen u. Kaninchen wurden die patholog.-anatom. Veränderungen beobachtet, die nach subcutaner Injektion tödlicher Dosen von Al-Chlorid u. Al-Sulfat eintreten. Dosis letalis für Ratten 7—8 g Chlorid pro kg, Tod nach 1—3 Tagen. Meerschweinchen. 5—7 g pro kg, Kaninchen 7—8 g pro kg innerhalb 10 Tagen. Besonders hervorstechend sind die Veränderungen in Leber u. Niere, weniger in der Milz. In der Niere sind die gewundenen Tubuli, weniger die Gefäßschlingen verändert. In der Leber wurde zentrale Nekrose, gelegentlich mit Fettinfiltration beobachtet. (Amer. Journ. Physiol. 90. 76—82. 1/9. 1929.) F. MÜLLER.

A. St. G. Huggett, *Die Regulierung des Glykogens in der Placenta von Seiten der Mutter*. Am 21.—22. Tage der Schwangerschaft findet man beim Kaninchen ein Maximum an Glykogen in dem mütterlichen Bezirk, während der fötale nur minimale Spuren von Glykogen enthält. Die genaue Lokalisation in dem mütterlichen Bezirk ergibt, daß das Glykogen sich in den Decidua basalis, nicht im Chlorionanteil vorfindet. — Vergleichlich mit dem Leber- u. Muskelglykogen der Mutter, ist das Glykogen der Placenta prozent. bemerkenswert konstant. Auch Fütterung mit Kohlenhydrat oder Traubenzuckerinjektionen allein oder zugleich mit *Insulin* verändern das placentare Glykogen so gut wie gar nicht, während das der Leber u. Muskeln natürlich verschiedene Werte aufweist. — Durch Verff., die eine Verarmung der Leber der Mutter an Glykogen herbeiführen, ändert sich das placentare Glykogen gleichfalls nicht. — Nur durch *A.* oder *Amytal*, sowie durch wiederholte Injektionen von *Insulin* an aufeinanderfolgenden Tagen nimmt es ab. Auch bei künstlich auf chem. Wege herbeigeführtem Fieber oder Steigerung des Stoffwechsels, etwa durch Schilddrüsenfütterung, nimmt das placentare Glykogen etwas ab, jedoch lange nicht so stark wie das der Leber u. des Muskels des Muttertieres. — Das placentare Glykogen dürfte als Reserve für den Fötus oder für außerordentliche Fälle bei Störungen des Stoffwechsels in Anspruch genommen werden. — Alle diese Beobachtungen gelten aber nur für den genannten Termin der Schwangerschaft, nicht auch für das Ende, wenn der Glykogengehalt der Placenta stark abgesunken ist. (Journ. Physiol. 67. 360—71. 25/6. 1929. London, St. Thomas' Hosp.) F. MÜLLER.

Marcel Haendel und **A. Munilla**, *Studien über den Stoffwechsel des Herzmuskels*. I. Mitt. *Über das Herzglykogen*. Quantitative Glykogenstudien an Herzmuskel, Skelettmuskel u. Leber bei gleichzeitiger Blutzuckerkontrolle in Abhängigkeit verschiedener pharmakolog. Faktoren. (Method. wurde nicht mit fl. Luft gearbeitet.) Unter der Einw. von *Digitalis* soll das Herzglykogen wesentlich abnehmen im Gegensatz zum Muskel- u. Leberglykogen. Große Dosen Quabaine sollen das Allgemeinglykogen mobilisieren, kleinere Dosen das Herz- u. Leberglykogen vermindern. *Coffein* u. *Campher* vermindern bei starker Dosis alle Glykogenwerte, bei schwacher Dosis aber nicht das Herzglykogen. *Kaliumchlorid* soll keinen Einfluß haben auf das Herzglykogen im Gegensatz zum *Ca.* *Adrenalin* mobilisiert alles Glykogen, *Thyroxin* dagegen nicht das Herzglykogen. Auch *Insulin* ließ unter den gegebenen Versuchsbedingungen das Herzglykogen unbeeinflusst. (Biochem. Ztschr. 212. 35—46. 31/8. 1929. Montivideo [Uruguay], Lab. d. Medizin. Klinik.) PAAL.

O. Watkins, *Lactosestoffwechsel der Frauen*. Vf. untersuchte die Ausscheidung von Milchzucker im Harn n., schwangerer u. stillender Frauen. In der letzten Schwangerschaftsperiode wurde eine mehr oder weniger konstante Ausscheidung kleiner Lactosemengen beobachtet. In den letzten Tagen vor der Entbindung findet ein plötzliches Anwachsen der Lactoseausscheidung statt, die am Tage der Entbindung den Höchstbetrag erreicht. Nach der Entbindung nimmt die Zuckerausscheidung allmählich ab. Die Lactosetoleranz der Frauen während der intermenstrualen Periode ist dieselbe, wie bei n. Menschen u. beträgt 10 g. Menstruation bedingt eine Zunahme der Toleranz bis zu 20 g *Glucose*. Während der Schwangerschaft findet mitunter eine dreifache Steigerung der Lactosetoleranz statt. In der Lactationsperiode scheint die Lactosetoleranz unverändert zu sein. (Journ. biol. Chemistry 80. 33—66. 1928. Boston, Inst. f. biol. Chem. Harvard Medical School u. Huntington Memorial Hospital.) SCHÖNF.

Jinye Onizawa, *Untersuchungen über das Verhalten des Cholesterins im Tierkörper*. II. *Der Gehalt verschiedener Gewebe des normalen Kaninchens an freiem Cholesterin und an Cholesterinestern*. (I. vgl. C. 1929. I. 1485.) In allen untersuchten Geweben war das freie Cholesterin konstanter als die Menge der Ester. Nur in der Nebenniere wurden große Variationen des freien Cholesterins gefunden (um 80% des Wertes). Der Cholesterinestergehalt schwankte bei n. Gewebe sehr erheblich. Am meisten (6,5%) enthält die Nebenniere, dann folgt in großem Abstand Milz (0,09%), Leber (0,06%), Niere (0,05%). Am wenigsten enthält Gehirn, Lunge u. Herzmuskel (um 0,01%). — Im Blutplasma sind die Schwankungen des freien, wie des veresterten Cholesterins besonders hoch. (Journ. Biochemistry 10. 409—12. April. 1929. Tokio, Imp. Univ. Biochem. Inst.) F. MÜ.

Jinye Onizawa, *Untersuchungen über das Verhalten des Cholesterins im Tierkörper*. III. *Der Einfluß verschiedener, auf das autonome Nervensystem wirkender Gifte auf den Cholesteringehalt der Organe und Gewebe*. (II. vgl. vorst. Ref.) Untersucht wurden *Adrenalin*, *Ergotoxin*, *Pilocarpin* u. *Atropin*, teils allein, teils in Wechselwrgk. Nur die auf sympath. Nerven wirkenden Gifte haben einen deutlichen Einfluß auf den Geh. der Gewebe an freiem Cholesterin. So nimmt es in fast allen Geweben durch *Adrenalin*

zu. Diese Wrkg. fehlt, wenn man zuvor *Ergotoxin* einspritzt. Dieses selbst steigert auch den Cholesteringeh. der Gewebe ein wenig. — Solange *Ergotoxin* die sympath. Nerven reizt, bewirkt es Steigerung des Cholesterins. Sobald es sie lähmt, fehlt die Steigerung, u. *Adrenalin* kann dann auch nicht wirken. *Pilocarpin* u. *Atropin* beeinflussen den Geh. von Organen u. Blut an freiem Cholesterin nicht. (Journ. Biochemistry 10. 413—24. April 1929. Tokio, Imp. Univ. Biochem. Inst.) F. MÜLLER.

Jinye Onizawa, *Untersuchungen über das Verhalten des Cholesterins im Tierkörper*. IV. *Der Einfluß der Schilddrüse auf den Cholesteringehalt von Organen und Geweben*. (III. vgl. vorst. Ref.) Schilddrüsenexstirpation beim Kaninchen wirkt nur wenig auf den Geh. der Gewebe an freiem Cholesterin. Der Geh. an Cholesterinestern nimmt nur in den Nebennieren u. im Blutplasma zu u. bleibt in ihnen sogar auch nach *Adrenalininjektion* hoch. — Die Bldg. der Cholesterinester erfolgt wahrscheinlich in der Leber. Das Hormon der Schilddrüse hat irgendeinen, aber erheblichen Einfluß auf die Entstehung des freien Cholesterins aus den Estern. — Wenn durch Schilddrüsenexstirpation der O₂-Verbrauch abnimmt, sinkt auch der Geh. an freiem Cholesterin im Gehirn, Lunge u. Muskeln. (Journ. Biochemistry 10. 425—34. April 1929. Tokio, Imp. Inst. Biochem. Inst.) F. MÜLLER.

A. Loewy und L. Pincussen, *Über Veränderungen des Ionengehalts der Organe unter Bestrahlung und im Höhenklima*. Sowohl Strahlung, als auch stärkere Luftverdünnung bewirken eine absol. Zunahme des Ca der Organe u. eine absol. Abnahme des K. (Biochem. Ztschr. 212. 22—34. 31/8. 1929. Davos, Inst. f. Hochgebirgsphysiologie u. Tuberkuloseforschung, u. Berlin, Biolog.-chem. Inst. Urban-Krankenhaus.) PAAL.

K. Lohmann, *Über das Vorkommen und den Umsatz von Pyrophosphat in Zellen*. I. Mitt. *Nachweis und Isolierung des Pyrophosphats*. In frischer Muskulatur wurde eine neue P-Verb. aufgefunden, die bei etwa 7 Min. langer Hydrolyse in 1-n. HCl bei 100° in Orthophosphorsäure gespalten wird, u. die vorwiegend die Muttersubstanz der bei der Autolyse von frischer Muskulatur bei 40° auftretenden Orthophosphorsäure ist. Da die Aufspaltungsgeschwindigkeit dieser Verb. etwa 1000-mal größer ist als die des Lactacidogens, konnte sie nicht diese Hexosemonophosphorsäure sein. Die Verb. wurde zu 50—60% der indirekt bestimmten Menge als kristallisiertes *Na-Pyrophosphat* isoliert. Da jedoch die enzymat. Aufspaltung von zugesetztem Pyrophosphat gegenüber der der vorgebildeten leicht hydrolysierbaren P-Verb. Unterschiede zeigte, wird angenommen, daß die Verb. nicht als anorgan. Pyrophosphat im Muskel vorliegt, sondern in einer Art Adsorptionsverb. Außer aus *Frosch-* u. *Kaninchenmuskulatur* wurde die Verb. als Na₄P₂O₇ auch aus *Krebsmuskulatur* u. aus *Bäckerhefe* erhalten. — Die Best. dieser Substanz erfolgt durch die Zunahme von Orthophosphorsäure bei 7 Min. langer Hydrolyse in 1-n. HCl bei 100°. Die üblichen colorimetr. Methoden der PO₄'''-Best. werden durch die Anwesenheit der Pyrophosphatfraktion nicht gestört, auch nicht die gravimetr. Best. als Strychnin-Molybdän-Phosphorsäure nach EMBDEN. Bei Fällung der Orthophosphorsäure mit *NH₄-Molybdat* in HNO₃ wird in Ggw. etwa derselben Menge Pyrophosphorsäure 2% o-Phosphorsäure zu wenig gefunden. Mit Mg-Mixtur geht der größte Teil der Pyrophosphorsäure in den Nd., eine geringere Menge, etwa 7%, bei der Fällung als MgNH₄PO₄ mit Mg-Citrat. Für die Best. der Pyrophosphatfraktion neben Orthophosphorsäure, Hexosemonophosphorsäure u. Hexosediphosphorsäure wird eine Vorschrift angegeben, die auf der verschiedenen Aufspaltungsgeschwindigkeit dieser Verbb. in h. Säure beruht. — Die Isolierung der Verb. aus Wirbeltiermuskulatur, Wirbellosenmuskulatur u. aus Hefe beruht darauf, daß die eiweißfreien trichloressigsäuren Extrakte dieser Zellen mit Baryt neutralisiert u. die Pyrophosphatfraktion durch fraktionierte Fällung aus den angesäuerten Lsgg. als schwerer l. Ba-Salz isoliert wird. — Die *Aufspaltungsgeschwindigkeit* der Pyrophosphorsäure in 1/10-n. HCl bei 100° ist für $k = 1/(t_2 - t_1) \cdot \log(a - x_1)/(a - x_2) = 26 \cdot 10^{-3}$. — Die *Elektrotitration* der Pyrophosphorsäure ergab von den in der Literatur angegebenen abweichende Werte (vgl. Kurven im Original). Die Kurven der Pyrophosphorsäure u. der Orthophosphorsäure überschneiden sich bei etwa p_H 6,8; bei der Aufspaltung der letzteren erfolgt unterhalb p_H 6,8 eine Reaktionsverschiebung nach der alkal. Seite, oberhalb nach der sauren Seite. (Biochem. Ztschr. 202. 466—93 [1928]. Berlin-Dahlem, Kaiser Will.-Inst. f. Biologie.) LOHMANN.

K. Lohmann, *Über das Vorkommen und den Umsatz von Pyrophosphat in Zellen*. II. Mitt. *Die Menge der leicht hydrolysierbaren P-Verbindung in tierischen und pflanzlichen Zellen*. (I. vgl. vorst. Ref.) Es wird die Aufspaltungskurve der P-Verbb. in eiweißfreien Zellextrakten bei der Hydrolyse in 1-n. HCl bei 100° untersucht beim Frosch

u. Kaninchen von Skelettmuskulatur, Herzmuskel, glatter Muskulatur, Leber, Niere, Milz, Hoden, Gehirn, roten Blutkörperchen, von der Muskulatur des Krebses, der Holothurien, von Seeigeleiern, Bäcker- u. Bierhefe, von Bakterien, (Staph. pyogenes albus, Vibrio Metschnikoff, Azotobakter chroococcum), ferner bei Wurzelkeimen von Erbsen. In allen Extrakten wurde eine P-Fraktion gefunden, die bei der Hydrolyse in 7 Min. aufgespalten wird (vgl. Tabelle im Original). Eine Identifizierung als Pyrophosphatfraktion erfolgte bisher nur bei Vertebraten- u. Avertebratenmuskulatur u. bei Hefe. (Biochem. Ztschr. 203. 164—71. 9/12. 1928. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilh.-Inst. f. Biol.)

K. Lohmann, *Über das Vorkommen und den Umsatz von Pyrophosphat in Zellen.* III. Mitt. *Das physiologische Verhalten des Pyrophosphats.* (II. vgl. vorst. Ref.) Bei der Lagerung nicht irritierter Froshgastrocnemion in O₂ wird bis zu 20 Stdn. der Geh. an der *Pyrophosphatfraktion* nicht verändert; in N₂ wurde in dieser Zeit eine geringe Abnahme beobachtet. Die Pyrophosphatfraktion ist nicht diffusibel. Bei kurzer Reizung von Froshmuskeln mit Einzelschlägen wird kein P abgespalten; erst bei länger fortgesetzter Reizung, u. zwar bei isometr. nach etwa 200 eben maximalen Zuckungen, bei auxoton. nach etwa 400 (stets nach etwa $\frac{1}{3}$ der Ermüdung), findet eine mit fortschreitender Reizung zunehmende Abspaltung von Orthophosphorsäure statt, die fast ausschließlich aus dem Zerfall der Pyrophosphatfraktion stammt. Bei der Wärmestarre wird prakt. die gesamte Pyrophosphatfraktion gespalten neben einem geringen Teil der säurestabilen P-Verbb., bei der Chlf.-Starre findet neben der überwiegenden Pyrophosphatspaltung eine geringe Veresterung statt. — Bei der Autolyse von Froshmuskelfrei oder Froshmuskelsextrakt in bicarbonatalkal. KCl-Lsg. bei 40° wird die Pyrophosphatfraktion vollständig aufgespalten. Etwa 75% der bei 1—2-std. Autolyse zubehaltenen Orthophosphorsäure sind dabei auf den Zerfall der Pyrophosphatfraktion zu beziehen. Die restlichen 0,2—0,3 mg P₂O₅ pro g Muskel stammen z. T. aus der Spaltung des *Embdenschen Esters* (Lactacidogen), dessen Menge im Froshmuskel zu 0,1—0,2 mg P₂O₅ pro g. Muskel, im Kaninchenmuskel zu 0,7 mg P₂O₅ gefunden wurde. — Die enzymat. Spaltung der Pyrophosphatfraktion wird durch o-Phosphat stark gehemmt. — Atmung u. Kohlenhydratumsatz erwiesen sich als unabhängig von der Anwesenheit der Pyrophosphatfraktion. — Die Aufspaltung der vorgebildeten Verb. in frischem Froshmuskelsextrakt wird durch Fluorid in anderer Weise beeinflusst als die Aufspaltung von zugesetztem Pyrophosphat. — *Peroral* eingenommenes Pyrophosphat wird entgegen anderen Literaturangaben im Organismus aufgespalten u. als Orthophosphat im Harn ausgeschieden. (Biochem. Ztschr. 203. 172—207. 9/12. 1928. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilh.-Inst. f. Biologie.)

O. Meyerhof und **K. Lohmann**, *Notiz über die Extraktion von eisenhaltigem Pyrophosphat aus der Muskulatur.* (Vgl. vorst. Ref.) Die nach saurer Enteiweißung erhaltenen Ba-Salze der Pyrophosphatfraktion enthielten stets Fe. Es wurde festgestellt, daß dieses Fe erst bei der Einw. von Säuren aus den im Muskel vorhandenen Fe-Verbb. abgespalten wird. Die Menge des im Froshmuskel insgesamt vorhandenen Fe (nach Veraschung) beträgt pro g Trockensubstanz 0,065—0,09 mg Fe, u. zwar etwa die Hälfte wie im Warmblütermuskel; von dieser Menge werden ungefähr 10% durch Säuren abgespalten. Dieses dann an die Ba-Pyrophosphatfraktion gebundene Fe konnte erst nach Aufspaltung des Pyrophosphats bestimmt werden, da die Fe(CNS)₃-Rk. durch das Pyrophosphat gestört wird. (Biochem. Ztschr. 203. 208—11. 9/12. 1928. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilh.-Inst. f. Biologie.)

F. Weigert und **M. Nakashima**, *Farbentüchtigkeit künstlicher Netzhäute.* Als „künstliche Netzhäute“ bezeichnen Vff. *Schpurpur*-haltige Gelatineschichten auf Glas. An solchen Schichten werden mit dem empfindlichen dichrometr. Methoden nach Erregung mit einfarbigem polarisiertem Licht die photodichroit. Farbenanpassungseffekte untersucht. Der Schpurpur in den Gelatineschichten verhält sich vollkommen analog den bisher untersuchten lichtempfindlichen Farbstoffen u. den Photochloriden (vgl. C. 1929. II. 1628), wie aus den im Original wiedergegebenen Kurven ersichtlich ist. Besonders bemerkenswert ist ein ausgesprochen in Erscheinung tretender Effekt, der früher höchstens andeutungsweise beobachtet wurde: Die mit einfarbigem Licht erhaltenen dichrometr. Spitzen verändern im Dunkeln innerhalb weniger Stunden ihre Form vollkommen u. gehen in eine Nachwirkungskurve über, die sehr ähnlich der Weißkurve ist; nur die Rotkurven verändern sich nicht oder erst nach sehr starker Erregung.

Die beschriebenen Verss. stützen die WEIGERTSche Anpassungstheorie des Farben-

schens (C. 1922. I. 594). Auch der auffallende Übergang der Farbkurven nach Weiß hat sein physiolog. Analogon in den bekannten farblosen Nachwrkkg. bei Momentan-erregungen der Netzhaut, die bei Rotbelichtung ausbleiben. In den halbfl. Schzellen verlaufen die Nachwrkkg. in etwa $\frac{1}{5}$ sec., während sie bei der Unters. in festen Schichten auf ein bequem meßbares Tempo verzögert werden. Bei früheren Unters. konnten die Farbanpassungen wegen des schnellen Umschlages der Legg. in die Weißkurven nicht zur Beobachtung kommen. Das Nachwirkungsspektrum stimmt mit den bekannten Bleichungskurven des Schpurgurs überein. Außerdem konnte gezeigt werden, daß die Farbentüchtigkeit der künstlichen Netzhäute eine sehr gute ist. Ob sie vollkommen dem Farbensystem eines n. Trichromaten entspricht, ist noch nicht ganz sicher, doch zeigte ein Gelb, das durch Filtrieren von Weiß durch ein K_2CrO_4 -Filter erzeugt war, dieselbe dichromat. Spitze wie ein reines Gelb von 590 m μ . — In den beschriebenen Verss. scheint ein neues sinnphysiolog. Unters.-Mittel vorzuliegen. (Naturwiss. 17. 840—41. 25/10. 1929. Leipzig.) LESZYNSKI.

A. Bornstein und H. F. Roese, *Über Ammoniakbildung aus Aminosäuren in überlebenden Organen*. Es wurden Unterss. über die Abspaltung von NH_3 aus Aminosäuren in der überlebenden isolierten Leber, Lunge, Niere u. Muskel in Durchströmungsverss. angestellt. Von den Aminosäuren wurden verwandt Glykokoll, Alanin, Asparagin, das Na-Salz der Asparaginsäure u. Leucin. Unter den Bedingungen des Grundstoffwechsels bildeten Muskel, Leber u. Niere kein NH_3 . Bei Glykokollzusatz zu der Durchströmungsfl. ergab sich eine NH_3 -Zunahme in Lunge u. besonders in Leber, nicht dagegen im Muskel. Es wird daraus geschlossen, daß NH_3 nicht nur ein Prod. des Nucleinstoffwechsels sein kann, sondern zu einem Teil auch aus Desaminierungsprozessen der dargebotenen Aminosäuren resultiert, u. daß die Leber NH_3 im Stadium der Eiweißverarbeitung in beträchtlichem Maße zu bilden vermag. Ähnlich wie das Glykokoll verhält sich das Asparagin u. Alanin. Leucin scheint von der Leber weniger gut desaminiert zu werden. (Biochem. Ztschr. 212. 127—36. 31/8. 1929. Hamburg, Pharmakolog. Inst. St. Georg.) PAAL.

I. M. Rabinowitch, *Biochemische Befunde bei einem seltenen Fall von akuter gelber Leberatrophie mit besonderer Berücksichtigung des Ursprungs des Harnstoffs im Körper*. In einem in seiner Ursache ungeklärten Falle von schnell verlaufender gelber Atrophie der Leber, bei der das Organ nur 650 g wog u. 81,5% W. enthielt, wurde ein sehr dünner Harn ausgeschieden. Die Harnsekretion war im ganzen sehr spärlich u. führte schließlich zu Anurie, die aber merkwürdigerweise keine Vermehrung von Harnstoff im Blut bewirkte. Dieser Befund deutet darauf hin, daß der Harnstoff nur in der n. Leber, nicht auch in anderen Organen, gebildet wird. (Journ. biol. Chemistry 83. 333—35. Aug. 1929. Monreal, General Hosp. Dept. of Metabolism.) F. MÜ.

Werner Schulze, *Die Anwendung neuerer, mikrochemischer Elektrolytreaktionen auf das Verkalkungsproblem bei der Osteogenese*. Vf. verwendete Embryonen von Rind, Schwein, Schaf, Hühnern u. Mensch. Die einzelnen Embryonalteile wurden auf dem Gefriermikrotom frisch geschnitten u. die einzelnen Schnitte in gefrorenem Zustande in verschiedene Reagenzien gebracht. Es ergab sich, daß bei der Osteogenese die Osteoblasten die Aufgabe haben, durch Speicherung u. Abgabe von Ca, Phosphaten, K u. wahrscheinlich auch anderen Elektrolyten ein bestimmtes Ionenmilieu zu schaffen, das außerhalb der Zellen selbst den von den Osteoblasten abgesonderten Eiweißkörper mitsamt den angereicherten Ionen automat. festwerden läßt. Das eigentliche Festwerden findet ohne Mitwrkg. der Zellen in der Zwischensubstanz statt. Es handelt sich beim Festwerden der Knochengrundsubstanz um Zustandsveränderungen eines Kolloids, wenn das geeignete Ionen- u. sonstige Milieu entstanden ist, nicht um Ablagerung von Knochenerden, wie sie unter anderen Bedingungen im Körper als echte Verkalkung vorkommen können. (WILHELM ROUX' Arch. Entwicklungsmechanik Organismen. Abt. D. Ztschr. wiss. Biologie) 106. 62—74. 1925. Würzburg, Univ. Sep.) FRANK.

Folke Nord, Harry J. Deuel, jr., und James Evenden, *Tiercalorimetrie*. 37. Mitt. *Die spezifische dynamische Wirkung von Glycin, durch den Mund oder intravenös verabreicht, auf normale und adrenalectomisierte Hunde*. (Vgl. C. 1928. II. 1785.) Nach der Verabreichung von 10 mg Glycin, intravenös oder per os bei n. u. adrenalectomisierten Hunden wurde eine spezif. dynam. Wrkg. beobachtet. Die durchschnittliche Kalorienzunahme in der Stde. unterschied sich bei den adrenalectomisierten Hunden wenig vom n. Tier. Sie betrug 2,99 cal. bei Verabreichung durch den Mund u. 2,87 bei intravenöser Verabreichung gegen 3,26 u. 3,39 cal. beim n. Hund. Nach Adrenal-

ektomie war der Basenstoffwechsel der Hunde merklich gesteigert. (Journ. biol. Chemistry 80. 115—24. 1928. Stockholm u. New York, Physiol. Inst. Cornell Univ.) SCHÖNFELD.

Fuller Albright und Walter Bauer, *Die Wirkung von Natriumchlorid, Ammoniumchlorid und Natriumdicarbonat auf das totale Säure-Base-Gleichgewicht bei einem Falle von chronischer Nephritis mit Ödem.* Das Säure-Base-Gleichgewicht im Urin, die Gleichgewichte von gebundenen Basen, Ca u. P in Urin u. Fäces wurden bestimmt bei häufigen Unterss. der Serumelektrolyte u. einer gleichzeitigen Best. der Elektrolyte von Spinalfl. u. Blutserum. Die Unterss. wurden bei einer Patientin mit leichter chron. Nephritis mit Ödem ausgeführt, in 12 dreitägigen Perioden bei konstanter Nahrungsaufnahme, zur Best. der Wrkg. von NaCl, NH₄Cl u. NaHCO₃ in der Nahrung. (Journ. clin. Investigation 7. 465—86. 20/8. 1929. Boston, Massachusetts General Hospital.) WRESCHNER.

F. Seto, M. Nakano und S. Imamura, *Die Wirkung der Campher-carbonsäure-ester auf extirpiertes Froschherz.* Mit Bezug auf ältere Unterss. von BRÜHL u. GOTTLIEB (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35 [1902]. 3510) haben Vff. einige Campher-carbonsäure-ester dargestellt, um deren Reizwrkg. an Froschherzen zu prüfen. Neu sind: *n-Butylester*, C₁₅H₂₃O₃. Aus Säure u. Alkohol mit HCl-Gas. Kp.₈ 160—161°, D.²⁵ 1,023. — *n-Hexylester*, C₁₇H₂₅O₃, Kp.₆ 177—177,5°, D.²⁵ 0,994. Beide Ester sind farblose Öle u. geben mit FeCl₃ Farbbrk. — Die Ester wurden den nach dem STRAUBSchen Verf. extirpierten Herzen von *Rana nigromaculata* injiziert. Von den *Methyl-, Athyl- u. Propylestern* deren Löslichkeit in gesätt. Ringerlsg. fast dieselbe ist, übt der letztere die stärkste Giftwrkg. aus. In gleich starker Ringerlsg. nimmt die Giftigkeit der Ester mit steigender C-Zahl zu, indem der *n-Butylester* am stärksten wirkt. Der *Isoamylester* wirkt etwas schwächer u. der *n-Hexylester* kaum giftig. Bei den mit Chloralhydrat oder Chlf. gelähmten Froschherzen konnte keine Reizwrkg. festgestellt werden. (Journ. pharmac. Soc. Japan 49. 130—31. Sept. 1929.) LINDENBAUM.

F. J. Mayer, *Das Pernocton in der rhinolar yngologischen Chirurgie.* Vff. hält den Gebrauch von *Pernocton* zur Erzielung der Narkose bei rhinolar yngolog. Operationen für nicht ungefährlich. Das Präparat imponiert vor allem als sehr kräftiges Schlafmittel u. bedarf, falls die Dosierung unterhalb der Zone unberechenbarer Gefahren bleiben soll, der Unterstützung durch Inhalationsnarkose oder Lokalanästhesie. (Wien. klin. Wchschr. 42. 1194—97. 12/9. 1929. Wien, Allgem. Poliklin.) FRANK.

J. Régnier, *Messung der Wirksamkeit des Cocainchlorhydrats auf verschiedene Nervenstämmе.* (Vgl. C. 1929. II. 2907.) Unter dem Einfluß von Lokalanästhetica nimmt die Rheobase zu u. die Chronaxie nimmt ab. Das sieht man sowohl bei motor. Nerven, wie bei den sensiblen Fasern eines gemischten Nerven oder eines rein sensiblen Nervenstranges. Die Abnahme der Chronaxie betrug 1/10: für den sensiblen Teil des Ischiadicus des Frosches 27—63% bei Konz. von 0,005—0,06% Cocainchlorhydrat, 17—62% für den Lingualis des Hundes zwischen 0,015—0,3% Cocainchlorhydrat u. 42—71% für den motor. Ischiadicusteil des Frosches zwischen 0,10 u. 0,44% Cocainchlorhydrat. (Compt. rend. Acad. Sciences 189. 264—66. 29/7. 1929. Paris.) F. MÜLLER.

Karl Hochsinger, *Über eine Doppelverbindung von Chlorcalcium und Hexamethylentetramin „Calcihyd.“* Calcihyd., eine Doppelverb. von Calc. lactic. u. Hexamethylentetramin, wurde mit Erfolg bei Erkrankungen der Luftwege angewandt. (Wien. med. Wchschr. 79. 1159—60. 31/8. 1929.) FRANK.

K. Stehrer, *Die Verwendung des Transargans bei der Behandlung der Gonorrhöe.* *Transargan* bewährte sich als sehr gutes Desinfiziens bei gonorrhöischer Erkrankung der Harnröhrenschleimhaut. (Wien. med. Wchschr. 79. 1060—62. 10/8. 1929. Wien, Krankenb. Rudolfstiftung.) FRANK.

Oskar Nemetz, *„Clauden“ in der inneren Medizin.* „Clauden“, ein aus Lungengewebe hergestellter Organextrakt, bewährte sich als blustillendes Mittel. (Wien. klin. Wchschr. 42. 1050—51. 8/8. 1929. Wien, Spital d. Barmherz. Brüder.) FRANK.

Oskar Nemetz, *Digitaline „Nativelle“ und Ouabaine „Arnaud“.* Klin. Bericht über die in Frankreich viel verwendeten älteren Herzheilmittel „Nativelle“ u. *Oubaine „Arnaud“.* (Wien. med. Wchschr. 79. 1032—33. 3/8. 1929. Wien, Spital d. Barmherz. Brüder.) FRANK.

Kenzo Tamura und Gyokujo Kihara, *Die Herzwirkung von Japancampher.* II. Verhalten des Camphers im Körper und Wirkung seiner Zwischenprodukte. (I. vgl. C. 1928. I. 715.) Verss. am isolierten Frosch- u. Kaninchenherzen mit *Campher*, *p-Oxycampher* u. seinem Glykosid, *o-Oxycampher* u. seinem Glucosid u. den entsprechen-

den Glucuronsäuren. In keinem Falle war eine deutliche Wrkg. zu sehen, besonders nicht beim Wärmblüterherzen. Vf. nehmen an, daß ein unbekanntes Zwischenprod. die herzstimulierende Wrkg. ausübt. Sie schließen das besonders aus der Latenzzeit u. der Hemmungswrkg. des Chinins. (Proceed. Imp. Acad., Tokyo 5. 294—96. Juli 1929. Tokyo. Univ.) SCHNITZER.

Oskar Hübler, *Die postoperative Stuhlverhaltung und ihre Beeinflussung durch Peristaltin*. Zur Behandlung postoperativer Stuhlverhaltung empfiehlt Vf. auf Grund seiner klin. Verss. *Peristaltin* (Herst. Ciba), das ein injizierbares Anthrachinonderiv. neben einem Glykosidkomplex aus Cortex Rhamni Purstianae enthält. (Wien. klin. Wchschr. 42. 1076—77. 15/8. 1929. Wien, Wilhelminenspital.) FRANK.

Richard Fleischmann, *Über Otreon bei Hyperacidität*. Bei Bekämpfung der Hyperacidität bewährte sich das Präparat *Otreon*, welches einen Schaumentwickler enthält, der die neutralisierenden Bestandteile mit den sezernierenden Zellen in immigen Kontakt bringt u. durch seine Oberflächenaktivität die Abstumpfung der überschüssigen Säure begünstigt. (Wien. med. Wchschr. 79. 1032. 3/8. 1929.) FRANK.

A. Grabenhofer und P. Riediger, *Erfahrungen mit Adsorgan*. Klin. Bericht über günstige Wrkgg. des *Adsorgans* als adsorbierend u. zugleich entgiftend wirkendes Heilmittel. (Wien. med. Wchschr. 79. 1160. 31/8. 1929. Wien, St. Anna Kinder-spital.) FRANK.

A. Selinger, *Klinische Erfahrungen mit Adsorgan*. Klin. Bericht. (Wien. med. Wchschr. 79. 1160—61. 31/8. 1929. Wien, Krankenh. Wieden.) FRANK.

G. E. H. Verspikéj Mijnsen, *Behandlung der Malaria tropica durch Kombination Chinin-Plasmochin*. Bei einer Reihe von Kranken mit Malaria tropica mit Gameten im Blut wurde mit Plasmochin u. gleichzeitig mit Chinin behandelt. Auch hier wird das rasche Verschwinden der Gameten gerühmt. Nebenwrkgg. wurden nicht oder nur in unbedeutendem Maße beobachtet. Über die Wrkg. des Plasmochins bei Malaria tertiana kann Vf. ein endgültiges Urteil nicht abgeben. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 73. II. 3457—70. 27/7. 1929. Rotterdam, Krankenh. f. Schiffs- u. Tropenkrankheit.) SCHNITZER.

M. Omeljanowitsch-Pawlenko, *Biochemische Veränderungen im Blute bei chronischer Bleiintoxikation*. Blutunterss. bei Pb-Arbeitern zeigten in allen Fällen einen erhöhten Geh. an indirektem (hämolyt.) *Bilirubin* u. Retention von *Indican* bei positiver Xanthoproteinrk. als Zeichen einer Nierenstörung. Im Anfang der Pb-Einw. findet sich Vermehrung des Cholesterins. Während der Pb-Kolik sinkt die Alkalireserve, während Rest-N u. Bilirubingeh. ansteigen. (Ztschr. Hyg., Infekt.-Krankh. 110. 348—54. 24/7. 1929. Moskau, Obuch-Inst.) SCHNITZER.

G. Hultkvist, *Todesfälle durch Vergiftung mit Acetylsalicylsäure*. Man kennt Fälle, bei denen nach 70 g *Aspirin*, andere nach etwa 20 g der Tod eintrat. Es wird ein Vergiftungsfall beschrieben, bei dem 50 g Acetylsalicylsäure als Pulver genommen wurde. Nach 5 Stdn. traten Beangstigungen auf. Trotz Magenspülung traten Krämpfe ein, der Puls wurde schlecht u. am nächsten Tage starb Patient an Herzstillstand. Ein Mann nahm 50 g Acetylsalicylsäure u. starb auch am nächsten Tage daran trotz Behandlung. — Der Befund ist verschieden u. uncharakterist.: oft Blutungen im Magen, gelegentlich braune Verfärbung der Muskeln. Jedenfalls darf man danach diese Stoffe nicht als absolut unschädlich ansehen. (Acta med. Scandinavica 71. 165—69. 12/6. 1928. Stockholm.) F. MÜLLER.

Ludwig Schmidt-Kehl und Cecile Waskewitsch, *Die Atmungsfunktion des Blutes bei chronischer und bei akuter Anilinvergiftung*. Subcutane Anilinvergiftung bei Kaninchen durch Injektion von 33—440 mg frisch dest. Anilin gel. in Olivenöl. Morpholog. Blutunterss., Hämoglobinbest. nach SAHLI, Best. der Sauerstoffkapazität nach VAN SLYKE. Bei chron. Anilinvergiftung bindet das Hämoglobin des Kaninchens mehr O₂. Bei akuter Vergiftung ist die Sauerstoffkapazität zunächst herabgesetzt, später wieder erhöht. Im Selbstvers. (Resorption des Anilins durch die Haut) ist eine mehrtägige Herabsetzung der Sauerstoffkapazität gefunden worden. (Arch. Hygiene 102. 192—201. Sept. 1929. Würzburg, Hyg. Inst.) SCHNITZER.

Richard Erhardt, *Beitrag zur klinischen Untersuchung der Kaffeevergiftung*. Beim Menschen ist das *Kaffein* u. der *Kaffee* ein Hirngift, beim Tier ein Gift für das verlängerte Mark. Es werden die psych. Veränderungen beschrieben, die nach dem Genuß von Kaffee auftreten. Diese sollen darin bestehen, daß die unangenehmen Empfindungen oder Erinnerungen beseitigt werden, also im Prinzip ebenso wie nach Alkohol oder Nicotin! Vf. warnt vor dem Kaffeegenuß u. führt die bekannten durch

Kaffee hervorgerufenen Störungen bei bestimmten Krankheiten an. (Acta med. Scandinavica 71. 94—114. 12/6. 1929.) F. MÜLLER.

W. F. Wenner und **E. W. Blanchard**, *Die Wirkung der Acidose bei der Strychninvergiftung*. Wenn man Hunden vor Injektion tödlicher Dosen Strychnin Stoffe gibt, die Acidose hervorbringen, so sterben die Tiere nicht, während die Kontrolltiere innerhalb $1\frac{1}{2}$ Stdn. sterben. Umgekehrt stieg die Giftigkeit des Strychnins, wenn die pH im Blut größer wurde, u. der Tod trat schneller ein. Die Acidose wurde erzeugt durch Urannitrat oder Natriumtartrat, oder NH_4Cl oder CO_2 . (Amer. Journ. Physiol. 90. 83—88. 1/9. 1929. State Univ. of Iowa, Zoolog. Lab.) F. MÜLLER.

Fauconnet, *Chemische, aseptische Nekrose infolge von Verletzungen mit Tintenstift (Methylviolett)*. Hinweis auf die Gefährlichkeit u. schwierige Heilbarkeit derartiger Verwundungen. Empfehlung, das Methylviolett durch unschädliche Farbstoffe, z. B. Methylenblau zu ersetzen. (Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene 20. 215—16. 1929. Bern, Eidg. Gesundheitsamt.) GROSZFIELD.

Hidekatsu Fujiwara, *Über den Argininstoffwechsel bei Tuberkulose und Carcinom*. (Vgl. C. 1928. I. 375.) Werden Mäuse mit dem EHRlich'schen Carcinom geimpft, so zeigen die Nieren schon nach 5—10 Tagen, wenn der Tumor erst das Gewicht von wenigen $\frac{1}{10}$ g besitzt, ein deutliches Absinken des Arginasewertes. Der Arginasegehalt sinkt proportional mit der Entw. des Tumors vom n. Wert von 312 Arginaseeinheiten (A.E.) bis auf 65 A.E. 24 Tage nach der Impfung, wenn der Tumor 2 g erreicht hat. Schon die früheren Entw.-Stadien des Tumors wirken sich also auf den Gesamtstoffwechsel aus. In einem Fall zeigte sich nach 5 Tagen ein vorübergehender Anstieg des Arginasewertes. Die Arginasewerte der Lebern verhalten sich nicht so spezif. Einzelne Individuen zeigten auffallend niedrige Leberwerte u. Abwesenheit von Arginase in den Nieren. Bei tuberkulösen Meerschweinchen, bei welchen der Arginasegehalt der Leber, Nieren, Milz in Zeiträumen von je 1 Woche durch 92 Tage verfolgt wurde, sinken die Werte der Leber von 3800 A.E. beim n. Tier auf 1200 nach 92 Tagen, die Nierenwerte von 21 auf 8 A.E. Die Milzwerte steigen bis auf etwa 30 A.E., die Werte der Muskulatur von 0 auf 3,6. Setzt man den Anfangswert der n. Tiere = 100, so sinken die Gesamtwerte nach 92 Tagen bis auf 60 ab. Der Tuberkelbacillus baut fast kein Arginin ab, kann also von sich aus den Arginasegehalt nicht beeinflussen. Der schon früher mitgeteilte Unterschied des Arginasegehalts von männlichen u. weiblichen Tieren konnte bestätigt werden. (Ztschr. physiol. Chem. 185. 1—7. 18/10. 1929. Heidelberg, Physiolog. Inst.) GUGGENHEIM.

W. A. Collier, *Zur experimentellen Therapie der Tumoren. II. Die Wirksamkeit einiger Bleisalze auf Mäuse Tumoren*. (I. vgl. C. 1929. I. 2554.) Von 15 wenig giftigen (dosis tolerata 5 mg pro 20 g Maus) Bleisalzen hatte *Pb. tannic.*, *ozalic.*, *malic.* u. *citric.* einen geringen, aber deutlichen Einfluß auf den Impfkrebs der Maus u. *Pb. formic.* eine stärkere Wrkg., die in 35,3% sogar zur Heilung führte. Dieses Präparat hatte auch den höchsten Pb-Geh. (Ztschr. Hyg., Infekt.-Krankh. 110. 236—238. 24/7. 1929. Berlin, Inst. „R. KOCH“.) SCHNITZER.

F. Pharmazie. Desinfektion.

Johannes Becker, *Die elektroosmotische Wasserreinigung in der pharmazeutischen Praxis*. (Vgl. C. 1929. II. 468.) Beschreibung einer Apparatur zur elektroosmot. Reinigung von Wasser mit etwa 5 l Stundenleistung. Der mehrzellige App. arbeitet nach dem Durchflußprinzip, das gereinigte W. entspricht den Anforderungen des D. A.-B. an dest. W. Rentabilitätsberechnung. (Pharmaz. Ztg. 74. 1402—03. 30/10. 1929.) HERTER.

Paul Walther, *Die Ampullenherstellung in der Apotheke*. Beschreibung u. Abbildung des Ampullenabschneiders u. Vakuum-Füllapparats „Atmos“ (Sauerstoff-Centrale, Berlin NW 6, Karlstr. 20 a) u. seiner Zuschmelzeinrichtung. (Apoth.-Ztg. 44. 1299—1301. 16/10. 1929.) HERTER.

—, *Pilulae Blaudii*. Das für manche Menschen schädliche K_2CO_3 wird durch ein Gemisch gleicher Teile $NaHCO_3$ u. $Na_2CO_3 \cdot 10 H_2O$ ersetzt, das bei Ggw. des Zuckers mit kristallisiertem $FeSO_4$ u. W. umgesetzt wird. Durch Zusatz von 10% Glycerin kann man Oxydation der M. zurückhalten. Der Ansatz ist haltbar. (Pharmaz. Ztg. 74. 1403—04. 30/10. 1929.) HERTER.

F. Cavara und **A. Chistoni**, *Über den Morphingehalt des Opiums aus Kreuzungen von Papaver somniferum L.* Vorl. Mitt. Viele Verss., die in verschiedenen Teilen Europas

u. Asiens ausgeführt wurden, haben gezeigt, daß der alte Glaube, die wirksamen Prinzipien der Arzneipflanzen würden qualitativ u. quantitativ geringer, wenn sie aus ihrem Heimatland oder den Gegenden, wo sie seit alten Zeiten wachsen, verpflanzt werden, der Begründung entbehrt. Im Gegenteil hat sich bei in Europa angebaute Mohn der Morphingeh. bedeutend steigern lassen. — Vf. hat im Botan. Garten zu Neapel durch Verbesserung der Wachstumsbedingungen u. sorgfältige Auswahl der Pflanzen die Morphinausbeute von 5,46% auf 10—11% beim weißen Mohn, u. von 12 auf 14% beim dunkelroten Mohn steigern können. Darauf wurden Kreuzungen der beiden Arten gezüchtet, die einen Morphingeh. zwischen 9,46 bis 17,63% (vgl. C. 1926. I. 2930) ergaben. Aus einer Tabelle im Original ist zu sehen, daß bei diesen Kreuzungen auch in den folgenden Generationen der hohe Morphingeh. erhalten bleibt. Ferner ist die schädliche Einw. des Regens während oder nach dem Einschnitt in die Kapseln auf den Morphingeh. zu erkennen. (Rend. Accad. Scienze fisiche, mat., Napoli [4] 35. 31—34. April 1929. Neapel.)

FIEDLER.

W. Peyer und **K. Rosenthal**, *Über Tubera Jalapae und Radix Scammoniae sowie deren Harze und Glykoside*. Die mkr. Bilder von *Tubera Jalapae* u. *Radix Scammoniae* werden beschrieben, Angaben über das mit mehreren Lösungsm. Extrahierbare tabellar. zusammengestellt. Die Löslichkeit der Harze aus beiden Drogen in 11 Mitteln, ihre SZ. u. VZ. werden angegeben, schließlich Vorschriften zur Darst. des in Ä. unl. Glucosids *Convovulin* $C_{54}H_{90}O_{77}$, F. 152° u. des in Ä. l. Glucosids *Jalapin* $C_{24}H_{36}O_{16}$, F. 128° (Apoth.-Ztg. 44. 1329—32. 23/10. 1929. Wissensch. Abt. d. Firma CAESAR & LORETZ.)

HERTER.

G. Groenhoff, *Einfluß von Licht auf getrocknetes Pepsin*. 9 Monate dem Licht ausgesetztes Pepsin hatte ca. 20% an Wirksamkeit eingebüßt, gleichviel, ob es ungetrocknet oder eine Woche über P_2O_5 oder CaO getrocknet war, verglichen mit einer im Dunkeln aufbewahrten, nicht getrockneten Probe desselben Pepsins. (Pharmac. Weekbl. 66. 986—87. 26/10. 1929. Utrecht, Pharm. Lab. d. Univ.)

HERTER.

E. Lortz, *Über Drogen, welche Phloroglucotannine oder ähnliche Gerbstoffe enthalten, und Rotfärbung der verholzten Elemente in diesen durch starke Säuren*. Verholzte Pflanzenelemente, die sich mit Phloroglucin-HCl rot färben u. die Vanillin-HCl-Rk. auf Gerbstoffe geben, färben sich mit starken Säuren, am besten 25%ig. HCl oder 60%ig. H_2SO_4 rot, mit Ausnahme von Samen *Strophanti grati*. Zellen, die die erste, aber nicht die zweite Rk. geben, färben sich mit Säuren grün, Samen *Strophanti* wieder ausgenommen. Tabellar. Zusammenstellung der Rk. von Drogen mit den beiden Reagenzien, HCl u. H_2SO_4 . (Apoth.-Ztg. 44. 1342—45. 26/10. 1929. Braunschweig, Pharmaz. Inst., pharmakognost. Abt. d. Techn. Hochsch.)

HERTER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, *Darstellung von Guanidinverbindungen aus heteromono- oder -polycycl. Basen mit wenigstens einer NH-Gruppe als Ringglied durch Erhitzen eines Salzes der Base mit Cyanamid*. Die Prodd. bilden in W. l. Neutralsalze u. sind therapeut. wertvoll. — In dem Beispiel werden aufeinander einwirken gelassen α -Pipicolin (α -Methylpiperidin) u. Cyanamid, ebenso Tetrahydrochinaldin oder d-Coniin, die die entsprechenden Guanylverb. geben, z. B. *Guanylpiperidin*, *Guanyl- α,α',γ -trimethylpiperidin*, *Guanyldecahydrochinaldin*. *p*-Aminophenylguajacoläther wird erhalten durch Red. der entsprechenden Nitroverb. mit Fe u. HCl. Durch Zusammenschmelzen von *Nicotinsäurechlorid* mit *p*-Aminophenylguajacoläther wird *Nicotyl-2'-methoxy-4-phenoxyanilid* erhalten; in analoger Weise wird der *Nicotyl-p-aminobenzoensäureäthylester* hergestellt. Es wird noch die katalyt. Hydrierung einiger Verb. beschrieben, z. B. von *Nicotyl-p-aminobenzoensäureäthylester* zu *Nipicotyl-p-aminobenzoensäureäthylester* oder von *Dihydrocollidindicarbonsäureester* zu α,α',γ -*Trimethylpiperidin- β,β' -dicarbonsäurediäthylester*, oder von *Nicotylidiäthylamid* zu *Nipicotylidiäthylamid*, oder von *Nicotyl-2'-methoxy-4-phenoxyanilid* zu *Nipicotyl-2-methoxy-4-phenoxyanilid*. (E. P. 316 195 vom 24/7. 1929, Auszug veröff. 18/9. 1929. Prior. 24/7. 1928.)

M. F. MÜLLER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, übert. von: **Max Hartmann**, Basel, Schweiz, *Herstellung physiologisch wirksamer Stoffe*. (A. P. 1 690 932 vom 14/4. 1924, ausg. 6/11. 1928. Schw. Prior. 8/5. 1923. — C. 1926. II. 1666 [D. R. P. 430 770].)

ALTPETER.

Ida Jane Pearson, Stanmore, Neusüdwaales, *Salbe, besonders für Haarbehandlung*. Die Salbe besteht aus 75% *Petroleum*, 20% gepulverter *Borsäure* u. 5% *weißem Präcipitat*. (Aust. P. 13 907/28 vom 18/6. 1928, ausg. 14/5. 1929.)

SCHÜTZ.

Johanna Brandes, Frankfurt a. M., *Herstellung eines Desinfektionsmittels und Genußmittels* unter Verwendung von Calcium lacticum oder dilacticum u. wss. oder reiner Milchsäure, dad. gek., daß Calcium lacticum oder dilacticum mit wss. oder reiner Milchsäure unter Zuführung von Luft zu einer Paste verrieben wird. — Das Mittel kann in Tuben verpackt u. leicht dosiert werden. (D. R. P. 484 385 Kl. 30i vom 16/8. 1925, ausg. 14/10. 1929.)
KÜHLING.

Nicola D'Angelo, Disinfezione della cute con l'acido iodrico. Aversa: R. Catoggio 1929. (24 S.) 8°.

G. Analyse. Laboratorium.

Steinbrück, *Die Entfernung des störenden Schaumes bei der Vakuumdestillation*. Empfehlung des an jede Apparatur äußerlich anzusetzenden Geräts der Dr. REINHOLD KUMMER G. m. b. H., Berlin-Steglitz. (Pharmaz. Zentralhalle 70. 666—67. 17/10. 1929. Berlin, Charité-Apotheke.)
HERTER.

Franz Fehér, *Das Viscosimeter nach Ing. B. Marschalkó*. Der App. besteht im Prinzip — unter Belastung eines Ringspaltes — aus zwei, koaxial angeordneten Metallzylindern, deren Ringspalt die zu prüfende Fl. enthält. Wird der Außenzylinder bei konstanter Temp. mit konstanter Winkelgeschwindigkeit in Drehung versetzt, dann wird die Bewegung durch Reibungskraft auf die Fl. u. durch Vermittlung der inneren Reibung der Flüssigkeitsteilchen auf den Innenzylinder übertragen. Diesem hält eine in entgegengesetztem Sinne wirkende Bremskraft das Gleichgewicht. — Bei bekannter Apparatkonstante u. konstanter Winkelgeschwindigkeit ist der absolute Schlüpfriktionswert unmittelbar dem Drehmomente proportional. — Mit einem entsprechend bemessenen u. mit Temperaturgradeinteilung versehenen Stromregler kann man jede beliebige Temp. ohne Probieren mit zufriedenstellender Pünktlichkeit einstellen. (Petroleum 25. No. 41. Motorenbetrieb u. Maschinenschmier. 2. 8—9. 9/10. 1929.) TYPKE.

A. Friedrich, *Zentrifugenröhrchen mit abnehmbarer Kappe*. Bei der Sammlung eines Nd. am Boden eines Zentrifugenröhrchens erlebt man oft, daß der Nd. an den Wandungen festklebt u. nur unter Verlust in die Spitze gebracht werden kann. Es werden Zentrifugenröhrchen aus 2 Teilen beschrieben. Der unterste Teil besteht aus einer Art Kappe mit Schliff, die auf einer Mikrowage gewogen werden kann. Die beiden Teile werden durch Glaskitt, wenn nötig, verkittet. (Mikrochemie. Pregl-Festschrift. 1929. 103—05. [Wien u. Leipzig, Emil Haim & Co.] Wien, Inst. angew. med. Chem.)
F. MÜLLER.

J. D. Bernal, *Ein Universal-Röntgenphotogoniometer*. III. (II. vgl. C. 1928. II. 2172.) Ausführliche Beschreibung des früher erwähnten neuen Universal-Röntgenphotogoniometers u. seine Anwendung. (Journ. scient. Instruments 6. 314—18. Okt. 1929.)
KLEVER.

J. H. Williams und **S. K. Allison**, *Beschreibung eines Röntgenstrahlenspektrometers mit zwei Krystallen*. Es wird ein Ionisierungsspektrograph besonders hoher Präzision beschrieben, bei dem zum Unterschied gegen die bisher übliche Anordnung (vgl. W. EHRENBURG u. H. MARK, C. 1927. II. 377) der zweite Krystall mit Teilkreis u. Ionisierungskammer um die Achse des ersten meßbar gedreht werden kann. (Journ. opt. Soc. America 18. 473—78. Juni 1929. Berkeley-California, University of California.)
WAGNER.

G. Scheibe, *Über Anwendungsmöglichkeiten und Grenzen der Emissionsspektralanalyse*. Bericht über die Methoden zur quantitativen u. qualitativen Emissionsspektralanalyse. (Ztschr. angew. Chem. 42. 1017—22. 26/10. 1929. Erlangen.)
LOR.

Alice M. Vieweg, **C. W. Gartlein** und **R. C. Gibbs**, *Die Anwendung hintereinander geschalteter Selbstinduktionen und Vakuumfunken zu deren Spektroskopie*. Bei der Unters. des Cd I-Spektrums zur Erkennung der Ionisationsstufe des Trägers erweist es sich als vorteilhaft, eine Selbstinduktion mit der Vakuum-Funkenstrecke in Reihe zu schalten. Durch diese werden Linien, die zu höherer Ionisationsstufe gehören, geschwächt, die zu niederer gehören, verstärkt. (Physical Rev. [2] 33. 287. Febr. 1929. Cornell Univ. Vortrag auf d. Tag. d. Amer. Physik. Ges. 27.—31/12. 1928.)
EISENSCHITZ.

M. J. Buerger und **A. H. Huntsinger**, *Eine breite monochromatische Lichtquelle*. Vff. erhitzen einen mit der zur Herst. von monochromat. Licht geeigneten Substanz getränkten Pt-Draht mit dem Bunsenbrenner. (Amer. Mineralogist 14. 329—31. Sept. 1929. Massachusetts Inst. of Technol.)
ENSZLIN.

Kurt Götze, *Die Analysen-Ultra-Lampe nach Dr.-Ing. F. W. Müller*. Die neue Analysenultralampe mit Spezialkohlen von Dr. Ing. F. W. MÜLLER, Essen (C. 1928 I. 1439) hat sich bei allen Unterss. auf dem Textilgebiet ausgezeichnet bewährt. Die von WERDER u. ZÄCH (vgl. C. 1928. I. 1917) vorgenommene vergleichende Prüfung der Analysenultralampe mit Kohlen nach MÜLLER u. der Quecksilberquarzlampe nach HANAU (C. 1929. I. 415) führte zu Ergebnissen, die den Beobachtungen des Vf. widersprechen. Die Entw. großer Hitze beim Arbeiten mit der Analysenultralampe mit Kohlen stört nicht, weil sie durch eine geeignete Vorr. nach oben abgeführt wird. Ein Zerspringen des Filterglases wurde nicht beobachtet. Die Intensität der Kohlenlampe ist ganz bedeutend stärker als die der Hanauer Lampe, so daß man eine viel größere Fläche auf einmal der ultravioletten Strahlung aussetzen kann. Das Spektrum der Kohlenlampe ist nahezu kontinuierlich, während das der Hanauer Lampe große Lücken aufweist, so daß gewisse Körper, die im Licht der Kohlenlampe fluorescieren, im Ultraviolettlicht des Quarzbrenners dunkel bleiben. Die schwache Rotstrahlung der Kohlenlampe wird durch Vorschalten eines weiteren Ultraviolettfilters fast restlos ausgeschaltet. (Chem.-Ztg. 53. 824—25. 23/10. 1929. Krefeld.) JUNG.

Howard W. Robinson, *Der Einfluß von Neutralsalzen auf den p_H von Phosphatpuffergemischen*. Die Veränderung Δp_H des p_H von Phosphatpuffern durch NaCl, K_2SO_4 , KCl, KBr, LiCl u. von Acetatpuffern durch NaCl wird für verschiedene Gesamt-Phosphat- bzw. Acetatkonz., verschiedenes Verhältnis Na_2HPO_4/KH_2PO_4 u. verschiedene Salzkonz. mittels der H-Elektrode elektrometr. bestimmt. Δp_H nimmt in der Reihenfolge $K < Na < Li$ zu; Chloride u. Bromide geben prakt. denselben Effekt, bei K_2SO_4 Abweichung. Die Neutralsalzwrgk. ist eine Funktion der Ionenstärke u. Verd. von Pufferlsgg. mit Neutralsalzzsgg. statt mit W., um die Veränderung von μ möglichst herabzudrücken, stabilisiert p_H . Die für 38° u. für die CULLENSCHE Eichung modifizierte COHNsche Gleichung (C. 1927. I. 2042) $p_H = 7,15 + \log [Na_2HPO_4]/[KH_2PO_4] - 1,5 \sqrt{\mu}/(1 + 1,5 \sqrt{\mu})$ gilt in neutralsalzfreien Pufferlsgg. für PO_4 -Konz. bis $1/15$ -mol. mit einer Genauigkeit von $\pm 0,01 p_H$. Bei Ggw. von Neutralsalzen tritt ein additives Korrekionsgebiet $-\Delta Y$ auf der rechten Seite hinzu, das durch die Gleichungen: $\Delta Y_{NaCl} = 0,333 \sqrt{\mu_{NaCl}} - 0,04$; $\Delta Y_{KCl} = 0,150 \sqrt{\mu_{KCl}}$ gegeben ist. Die graph. Ermittlung des wahren p_H einer Phosphatpufferlsg. bei Verdünnung oder Zusatz von NaCl für prakt. biolog. Zwecke wird beschrieben. (Journ. biol. Chemistry 82. 775—802. Juni 1929. Nashville, Vanderbilt Univ., School of Med.) KRÜGER.

Samuel E. Hill, *Die Anwendbarkeit der Glaselektrode in Ammoniumchloridpuffern*. Bei Gelegenheit einer physiolog. Unters. war es notwendig, die p_H -Werte von 0,5 mol. Ammoniumsalzlsgg. von ca. $p_H = 5,0$ bis 9,6 genau zu bestimmen. Colorimetr. Methoden waren wegen der hohen Salzkonz. nicht genau genug, besonders nicht auf der alkal. Seite. Die Chinhydronelektrode konnte nicht angewendet werden wegen der Oxydation von Chinhydron in alkal. Lsgg., die H-Elektrode war nicht verwendbar wegen der vergiftenden Wrgk. von NH_3 . Vf. untersuchte deshalb die Anwendbarkeit der Glaselektrode u. fand, daß dieselbe ohne merklichen Fehler zur p_H -Messung von NH_3 oder NH_4Cl Puffern verwendet werden kann, daß aber Korrekturen angebracht werden müssen bei $p_H > 8,6$, wenn Na-Ionen in der unbekanntem Lsg. vorhanden sind. Die Korrekturen werden für Werte von $p_H = 8,6$ —9,4 angegeben. (Journ. gen. Physiol. 12. 813—19. 20/7. 1929. Princeton, Univ.) WRESCHNER.

D. A. Mac Innes und **Malcolm Dole**, *Ein Glaselektrodenapparat zur Messung der p_H -Werte sehr kleiner Flüssigkeitsmengen*. Es wird ein Glaselektrodenapp. beschrieben, mit dem p_H -Messungen an zwei Tropfen (ca. 0,14 ccm) einer Lsg. ausgeführt werden können. Mit Hilfe dieses App. konnten die p_H -Änderungen verfolgt werden, die durch Eindringen eines Farbstoffes im Zellsaft von *Nitella* hervorgerufen wurden. Mit der üblichen H-Elektrode konnten diese Messungen nicht ausgeführt werden, da sowohl der Zellsaft wie der Farbstoff vergiftende Wrgk. auf die Elektrode ausübten. (Journ. gen. Physiol. 12. 805—11. 20/7. 1929. Rockefeller Inst.) WRESCHNER.

Louis Maricq, *Die elektrometrische Titration der Jodmercurate*. (Vgl. C. 1928. II. 1016.) Das Anion HgJ_4^{2-} läßt sich sehr genau elektrometr. mit $HgCl_2$ titrieren. Es verhält sich genau wie $2 J^-$. Überschub von KJ, Ggw. von HNO_3 , H_2SO_4 oder beiden bis 0,8-n., HCl bis 0,05-n. stört nicht. Apparatur vgl. l. c. (Bull. Soc. chim. Belg. 38. 259—64. Aug.-Sept. 1929. Brüssel, Univ.) HERTER.

I. M. Kolthoff und Tohru Kameda, *Die Messung der Wasserstoffionenkonzentration in ungepufferten Lösungen. I. Die adsorbierenden Eigenschaften von platinisiertem Platin*. Es ist bekannt, daß elektrometr. pH-Messungen in ungepufferten Lsgg. schwierig sind; die Potentialwerte stellen sich sehr langsam ein u. sind nur schlecht reproduzierbar. Ferner erhält man z. B. bei Zn-Salzlsgg. eine höhere $[H^+]$ als etwa durch colorimetr. Messungen. Dieses Verh. konnte nach den Unters. von FRUMKIN u. DONDE (C. 1927. II. 2271) damit zusammenhängen, daß Pt-Schwarz aus einer Neutralsalzlsg. Alkali adsorbiert, wenn H_2 durchgeleitet wird; das erwartete entgegengesetzte Verh. in O_2 -Atmosphäre — d. h. also Zunahme der Alkalität einer Neutralsalzlsg. — konnten diese Autoren allerdings nicht beobachten. — In Wiederholung u. Erweiterung dieser Verss. stellten Vf. zunächst fest, daß eine KCl-Lsg. sauer wird, wenn sie in H_2 -Atm. mit einem platinisierten Pt-Blech in Berührung kommt; das absorbierte Alkali ließ sich in H_2 -Atm. durch mehrere Portionen Waschwasser wieder quantitativ herauslösen. Bei $ZnSO_4$ -Lsgg. treten grundsätzlich die gleichen Erscheinungen auf, aber viel stärker. Bei NH_4Cl - u. $N(CH_3)_3HCl$ -Lsgg. ergaben sich andere Erscheinungen, wenn in O_2 -Atm. gearbeitet wurde: Die Lsgg. wurden sauer, u. zwar mit Fortdauer des Vers. immer mehr. Wusch man in H_2 in W., so war das erste Waschwasser sauer, die nächsten alkal. Erklärung: Es bildet sich mit O_2 $H_2Pt(OH)_6$, dies gibt mit $2NH_4^+$ $(NH_4)_2Pt(OH)_6$ (unl.) + $2H^+$; außerdem wird (näheres s. unten) HCl adsorbiert. Beim Waschen in H_2 wird zunächst die adsorbierte Salzsäure abgegeben u. dann gemäß $(NH_4)_2Pt(OH)_6 + 2H_2 \rightarrow Pt + 6H_2O + 2NH_3$ Ammoniak. — Zu einer quantitativen Verfolgung der Verhältnisse wurden HCl- u. NaOH-Lsg. verschiedener Konz. untersucht. HCl wurde aus 0,0005—0,01-n. Lsgg. in H_2 -Atm. auch nicht spurenweise adsorbiert, wohl aber in O_2 -Atm. H^+ u. Cl⁻-Ionen werden in äquivalentem Verhältnis aufgenommen. Mit steigender HCl-Konz. steigt die absolute u. fällt die relative adsorbierte Menge (22—30/o). — Wesentlich stärker ist die Adsorption von NaOH, die in H_2 -Atm. eintritt. Die adsorbierte Menge zeigt mit steigender Konz. ein Maximum bei etwa 0,0007-n. Lsg. NaCl-Zusatz erhöht die Adsorption, das Maximum wird aber flacher u. verschwindet bei größeren Zusätzen ganz. — Die Adsorption von NaOH in O_2 -Atm. steigt, wie die in NH_4Cl beobachtete, mit der Zeit. Es handelt sich aber offenbar nicht um wahre Adsorption, sondern — wie beim NH_4Cl — um Bldg. von $H_2Pt(OH)_6$ u. Neutralisation von NaOH durch diese Säure. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 2888—2900. Okt. 1929. Minneapolis [Minnesota], Univ.)

KLEMM.

A. J. Salle, *Mikroelektrode und Gefäß zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration von Blutstoffen, Blut und anderen biologischen Flüssigkeiten*. Es wird eine Mikroelektrode u. ein Elektrodengefäß beschrieben, mit denen leicht u. schnell ein Kontaktminimum zwischen der Lsg. u. der Elektrode hergestellt werden kann. Es braucht nicht geschüttelt zu werden. H_2 strömt dauernd durch das Gefäß, ohne in der Fl. Blasen zu bilden. Nur wenige Tropfen der zu untersuchenden Fl. sind erforderlich. Die Ablesungen können sehr schnell gemacht werden, ehe ein Verlust von CO_2 oder O_2 eintritt. Eine genaue Beschreibung u. Zeichnung des App. ist der Arbeit beigegeben. (Journ. biol. Chemistry 83. 765—72. Sept. 1929. Berkeley, Californ., Univ.)

WRESCHNER.

H. Löffler, *Gasheizwertkontrolle*. (Ztschr. kompr. flüss. Gase 28. 17—20. — C. 1929. II. 1182.)

W. A. ROTH.

Elemente und anorganische Verbindungen.

J. Casares Gil, *Über den Nachweis von Fluor in Mineralwässern*. Zum F-Nachweis wird die Bldg. von SiF_4 aus dem Fluorid, SiO_2 u. H_2SO_4 in einem Porzellantiegel verwendet, bei einem Tropfen W. an der Unterseite einer aufgelegten Glasplatte bildet sich ein Nd. oder Rand von SiO_2 , kleine F-Mengen werden mit $BaCl_2$ mkr. identifiziert. Für die Analyse von Mineralwässern, bei denen allerdings F' in Ggw. von Ca^{++} u. Mg^{++} nicht zu erwarten ist, wird Eindampfen von 500 ccm mit etwas $BaCl_2$ u. Glaspulver (im Konzentrat mit Essigsäure CO_2 vertreiben), Auswaschen des Rückstandes mit W. u. dann obige Probe empfohlen. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 27. Techn. Teil 141—43. Juli/Aug. 1929. Madrid, Pharm. Fak., Lab. f. chem. Analyse.) R. K. MÜLLER.

Theodore E. Friedemann und Arthur I. Kendall, *Die Bestimmung von Kohle und Kohlendioxyd*. Es wird ein App. beschrieben, in dem auf feuchtem Wege durch Chromsäure, Schwefelsäure u. Phosphorsäure die Zerstörung der organ. Substanzen bewirkt wird. Er ist mit einem CO_2 -kondensierenden Rohr verbunden. CO_2 wird in

0,5-n. NaOH absorbiert u. bei Ggw. eines Überschusses von BaCl_2 mit 0,5-n. HCl titriert. Auch schwer oxydierbare Substanzen wie Essigsäure u. Fette wurden ohne Zusatz von Katalysatoren leicht u. vollkommen zerstört. (Journ. biol. Chemistry 82. 45—55. April 1929. Chicago, Northwestern Univ. Med. School, Dept. of Res. Bacteriol.)

F. MÜLLER.

Hellmut Fischer, *Über den Nachweis von Schwermetallen mit Hilfe von „Dithizon“ (Diphenylthiocarbazon)*. Dithizon liefert mit einer Reihe von Schwermetallen Verbb., die sich zum qualitativen u. vielleicht auch zum quantitativen Nachweis der Schwermetalle eignen. Die Verbb. lösen sich z. T. leicht in organ. Lösungsm.; die Lsgg. sind lebhaft gefärbt. Es handelt sich um Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Tl (?), Sn, Pb, Mn u. die Metalle der 8. Gruppe des Period. Systems. Die Farbrrk. treten beim Schütteln einer sehr verd. (lebhaft grün gefärbten) Lsg. von Dithizon in CS_2 oder CCl_4 mit wss., annähernd neutralisierten Lsgg. der Metallsalze auf. Es lassen sich noch leicht Metallmengen von $\frac{1}{1000}$ mg/ccm nachweisen. Einige der nachweisbaren Metalle sind auch bei großem Überschuß der übrigen Metalle durch die ungestörte Farbrrk. aufzufinden. Folgende Farben treten auf:

Au gelb	Hg orangerot	Metalle der 8. Gruppe
Ag rotbraun	Cd himbeerrot	violette Färbungen.
Cu braunschwarz	Zn purpurrot	

Durch Ausführung der Rkk. bei Ggw. von KCN oder in rein wss. Lsg. bieten sich Unterscheidungsmöglichkeiten für die nicht spezif. nachweisbaren Metalle. (Ztschr. angew. Chem. 42. 1025—27. 26/10. 1929. Berlin-Siemensstadt.)

LORENZ.

Ludwig Moser und Wilhel Reif, *Die Bestimmung und Trennung seltener Metalle von anderen Metallen*. (XVI. Mitt.) *Die Trennung des Thalliums von den drei- und vierwertigen Metallen*. (XV. vgl. C. 1929. I. 3015.) In Fortsetzung der Unters. der quantitativen Analyse des Tl (vgl. C. 1927. I. 2345) wird nunmehr auch die Trennung des Tl von den Sesquioxiden u. den vierwertigen Metallen (Ti, Zr, Th) durchgeführt. Da die Tanninfällung der Begleiter des Tl, wie Cr u. Al, wegen Adsorption des Tl ungeeignet ist, wurde die Hydrolyse mit NH_4NO_2 nach SCHIRM (Chem.-Ztg. 33. [1909] 877) in der von MOSER u. SINGER (C. 1928. I. 727) verbesserten Form herangezogen, wobei sich dichte, Tl nicht adsorbierende Ndd. ergaben, so daß meist einmalige Fällung genügte. — Tl-Al-Trennung. Neutralisation der sauren bis 0,3 g Al_2O_3 enthaltenden Lsg. der Sulfate mit Soda, Zusatz von 20 ccm 7%ig. NH_4NO_2 -Lsg., Erwärmen auf 40°. Erhalten im schwachen Sd. nach Zugabe von 20 ccm CH_3OH (Unschädlichmachung der HNO_2 durch Veresterung). Nach vollständiger Fällung h. durch Papierfilter filtrieren, Waschen mit NH_4NO_2 -haltigem W., Trocknen, Glühen u. Wägen als Al_2O_3 . Diese Fällung des Al eignet sich auch zur Best. des Metalles allein. In dem auf 100—200 ccm eingeeengten Filtrat Fällung des Tl nach Zusatz von NH_3 mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, dessen Menge 2% der Lsg. betragen soll. Abkühlen, Zusatz von 10 ccm 50%ig. A., Dekantation nach 12 std. Stehen durch einen Glassintertiegel mit 1%ig. K_2CrO_4 -Lsg., Filtration u. Waschen mit 50%ig. A. bis zur Farblosigkeit des Filtrates. Trocknen des Nd. bei 120° u. Wägen als Tl_2CrO_4 . Beleganalysen. — Tl-Cr-Trennung. Wie beim Al durch Hydrolyse mit NH_4NO_2 auch zur Einzelbest. von Cr geeignet. Kleine Mengen von Tl können, wie auch beim Al, vorerst als sulfosalicylsaurer Lsg. in Ggw. von NH_3 als Tl_2CrO_4 gefällt werden. Beleganalysen. — Tl-Fe-Trennung. Hydrolyse mit Nitrit wie vorst.; Abscheidung geringer Mengen von Tl vorerst als Chromat. Beleganalysen. — Tl-Th-Trennung. Fällung als $\text{Th}(\text{OH})_3$ durch Hydrolyse mit Nitrit, die zwecks Verdichtung des Nd. dadurch verlangsamt wird, daß der Zusatz von NH_4NO_2 zur k. Lsg. erfolgt u. dann erst nach vorsichtigem Erwärmen CH_3OH zugefügt wird. Beleganalysen. — Tl-Ti-Trennung. Wie beim Th. Beleganalysen. — Tl-Ce-Trennung. Wegen zu langer Dauer der Hydrolyse Fällung von Ce(III)-Ion aus der Lsg. der Sulfate bei 60° mit einem geringen Überschuß von Oxyssäure (oder mit Ammonoxalat u. H_2SO_4). Da aber der Nd. nicht ganz unl. ist, kann dieses Verf. nicht als vollkommen exakt gelten. Nach 12std. Stehen Filtrieren, h. Waschen, Trocknen, Glühen im Pt-Tiegel u. Wägen als CeO_2 . In dem auf 200 ccm eingeeengten Filtrat Fällung des Tl in ammoniakal. Lsg. als Chromat. Beleganalysen. — Tl-Mo-Trennung. Wegen Bldg. von wl. Tl_2MoO_4 in saurer Lsg., das aber in h. starkem NH_3 l. ist, muß vorerst das Tl als Chromat. aus ammoniakal. Lsg. gefällt werden. Beleganalysen. — Tl-W-Trennung. Wegen Bldg. von schwer l. Tl_2WO_4 vorerst Fällung des Tl wie beim Mo als Chromat. Beleganalysen. — Tl-V-Trennung. Da der in einer Alkalimetavanadatlg. mit Tl(I)-Ion ent-

stehende Nd. in NH_3 unl. ist, wird er bei 40° mit einem geringen Überschuß konz. Weinsäurelsg. (Komplexsalzbdg. des V) gelöst (vgl. BARBIERI, Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [5] 23. [1914] 47), worauf man so viel NH_3 zufügt, daß die Fl. deutlich danach riecht u. die rote Färbung je nach der V-Menge nach Farblos bis Blau umschlägt; dann Fällung des Tl als Chromat in k. Lsg. Beleganalysen. Übersicht über die Trennungen des Tl von anderen Metallen auf Grund der Untersp. von MOSER u. Mitarbeitern. (Monatsh. Chem. 52. 343—50. Okt. 1929. Wien, Techn. Hochsch.) HERZOG.

Ludwig Moser und Wilhelm Blaustein, *Die Bestimmung und Trennung seltener Metalle von anderen Metallen.* (XVII. Mitt.) *Die Fällung des Wolframs mit Tannin und Antipyrin, seine Trennung von den drei- und vierwertigen Metallen, vom Zinn und von der Kieselsäure.* (XVI. vgl. vorst. Ref.) Nach einer Übersicht über die gravimetr. Best.-Methoden wird die Fällung des W mit Tannin beschrieben, deren Vollständigkeit durch Zusatz von Antipyrin (I) (vgl. CRONZEL bzw. CORMINBOEUF, Ann. Chim. analyt. Chim. appl. 7 [1902]. 373, 452) erreicht wird. Die schwach ammoniakal. bis zu 0,15 g WO_3 enthaltende, auf 150—250 ccm verd. Wolframatlsg. wird nach Zusatz von 2—3 ccm H_2SO_4 u. 5—8 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ auf je 100 ccm zum Sd. erhitzt, mit der 3—4 fachen Menge (auf WO_3 bezogen) einer 10%ig. Tanninlsg. versetzt u. die Fl. 5—10 Min. im schwachen Sd. erhalten. Nach Abkühlung auf Zimmertemp. wird unter Rühren mit einer 10%ig. Lsg. von I (1—1,5 g I entsprechend) versetzt, wodurch die erste braune Fällung noch durch einen weißen Tannin-Antipyrinnd. vermehrt wird. Filtrieren durch Weißbandfilter (farbloses Filtrat), k. waschen mit einer Lsg. von 5 ccm konz. H_2SO_4 , 50 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ u. 2 g I im l., Trocknen u. Überführen in WO_3 durch Glühen. Bei nicht rein gelber Farbe des Rückstandes wird mit wenig starkem NH_3 u. NH_4NO_3 vorsichtig abgeraucht. Beleganalysen. Die Methode eignet sich zur Trennung des W von den Sesqui- u. Monoxyden. — W-Fe-Trennung. Diese bisher umständliche oder unvollkommene Trennung wird so bewerkstelligt, daß die auf 200—300 ccm verd., $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ u. FeCl_3 enthaltende Lsg. für je 100 ccm mit 4 bis 5 g konz. H_2SO_4 u. 10 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ versetzt u. nach Erhitzen zum Sd. mit der 3 bis 4 fachen Menge 10%ig. Tanninlsg. gefällt wird. Nach kurzem Aufkochen u. Absetzen auf dem W.-Bad wird k. mit einer 10%ig. Lsg. von I versetzt, 5—10 Min. gerührt, der noch etwas Fe enthaltende Nd. in h. NH_3 gelöst u. mit überschüssiger verd. H_2SO_4 die WO_3 -Tanninverb. ausgeflockt. Nach Erhitzen zum Sd. Zusatz von etwas H_2SO_4 u. Tanninlsg. u. Fällung mit I wie beim reinen W. Best. des Fe im Filtrat (eventuell aliquoter Teil) mit Tannin nach MOSER u. SINGER (C. 1928. I. 727) nach Neutralisation mit NH_3 u. Zusatz von etwas H_2O_2 , wenig Eg. u. 30 g Ammonacetat in Siedehitze. Waschen des Nd. mit NH_4NO_3 -haltigem W. bis zum Verschwinden von SO_4^{--} u. Überführung durch Abrauchen mit HNO_3 u. Glühen in Fe_2O_3 . Beleganalysen. — W-Al-Trennung. Wie bei der W-Fe-Scheidung, doch genügt bei Abwesenheit größerer Mengen fixer Alkaliionen einfache Fällung. Beleganalysen. — W-Cr-Trennung. Arbeitsweise wie bei der W-Fe-Trennung, zweimalige Fällung. Best. des Cr im Filtrat nach MOSER u. SINGER (l. c.). Beleganalysen. — W-Mn-Trennung. Einmalige Fällung des W mit Tannin-I. Fällung des Mn im Filtrat (500—800 ccm) nach MURMANN (Monatsh. Chem. 19 [1898] 405) nach Neutralisation mit NH_3 mit überschüssigem frischem $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ u. 3 ccm einer k. gesätt. HgCl_2 -Lsg. unter Rühren, Filtrieren durch Weißbandfilter, Waschen mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -haltigem W., Trocknen, Verglühen zu Mn_2O_4 und zweimaliges langsames Abrauchen mit 2 Teilen NH_4Cl u. einen Teil $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ im Tiegel-luftbad; dann Überführung durch schwache Rotglut in MnSO_4 , das im geschlossenen Wägelchen gewogen wird. Beleganalysen. — W-Zn-Trennung. Einmalige Fällung mit Tannin-I. Abscheidung des Zn im Filtrat mit H_2S , Trocknen u. starkes Glühen des ZnS zur Entfernung organ. Substanzen u. folgende Behandlung bei schwacher Rotglut mit H_2S . Beleganalysen. — W-Ni-Trennung. Fällung des W. mit Tannin-I u. Best. des Ni im Filtrat nach FRESSENIUS durch Stellung auf schwache Acidität mit NH_3 , Übersätt. mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ u. Einleiten von H_2S . Filtrieren von NiS nach mehrstündigem Stehen durch ein dichtes Filter, Zurückbringen ins Fällungsgefäß, Lösen in h. Königswasser, Filtration von Filterschleim u. S (Nachwaschen) u. Fällung des Ni aus schwach ammoniakal., mit Eg. angesäuert Lsg. mit 1%ig. alkoh. Dimethylglyoximlsg. Beleganalysen. — W-Co-Trennung. Fällung des W wie vorhin, des Co im Filtrat nach FRESSENIUS wie beim Ni. Der mit H_2S -haltigem W. gewaschene Nd. von CoS wird mit dem Filter im Porzellantiegel verglüht; die Oxyde des Co werden in Königswasserlsg. im Becherglas mit H_2SO_4 bis zum

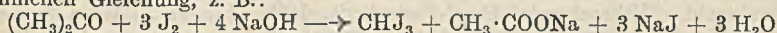
Entweichen von SO_3 -Dämpfen erhitzt. Best. des Co durch Elektrolyse dieser verd., ammoniakal. gemachten u. mit etwas $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ versetzten Lsg. Beleganalysen. — **W - S n - T r e n n u n g.** Nach Besprechung der vorliegenden Methoden u. der Schwierigkeit der Trennung dieser Metalle (beide bilden l. Sulfosalze, kolloidale Sn- u. W-Säuren neigen zur Bldg. von Heteropolysäuren) wird eine auf dem Verf. von ARNOLD (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 88 [1914]. 74) der (vorübergehenden) Bindung des W mit Weinsäure als Komplexsalz beruhende Methode ausgearbeitet. Versetzen der Lsg. von Na_2WO_4 u. SnCl_4 mit 1 Mol. Weinsäure je Mol. WO_3 , Verd. auf 500 cem u. Einleiten von H_2S (45 Min.) in die k., schwach saure (ca. 1-n. HCl) Fl. Filtrieren durch Weißbandfilter nach Stehen über Nacht, Auswaschen von Cl mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -haltigem W., Veraschen des vorgetrockneten, von SnS_2 befreiten Filters mit kleiner Flamme, Abrauchen mit HNO_3 u. Glühen von Asche u. Nd. im bedeckten, dann offenen Tiegel, schließlich über dem Gebläse. Reste von gebildetem Sulfat werden durch Abrauchen mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ u. Glühen entfernt. Eventuell Extraktion von Alkaliionen aus dem SnO_2 mit W. Zerstörung der Weinsäure in dem durch Kochen von H_2S befreiten Filtrat zwecks Best. des W durch Kochen nach Zusatz von $1/15$ -n. FeCl_3 -Lsg. ($1/15$ der vorhandenen Weinsäure), 30%ig. H_2O_2 (wiederholt) u. 3 cem konz. H_2SO_4 . Die Fl., aus der sich WO_3 abgeschieden hat, wird mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ u. Tanninlg. versetzt, mit NH_3 übersätt. u. aufgekocht. Nach Abkühlen, Versetzen mit H_2SO_4 , Erhitzen zum Sd. u. Absetzenlassen der WO_3 -Tanninverb. am W.-Bade. Nach Erkalten Zusatz von I, usw. Beleganalysen. — **W - SiO₂ - T r e n n u n g.** Diese beruht auf der Beobachtung, daß kolloidale SiO_2 durch Tannin u. I nicht gefällt wird. Erhitzen des Gemisches der Salze von SiO_2 u. WO_3 mit H_2SO_4 bis zum Entweichen von SO_3 -Dämpfen (Entfernung der schädlichen HNO_3), Verd. auf 200 cem, Zusatz von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ u. Fällung der sd., schon WO_3 enthaltenden Fl. mit Tannin; Fällung des Restes von W k. mit I. Bei 0,1 g WO_3 übersteigenden Mengen ist die Fällung schon das erste Mal quantitativ, bei Mengen unter 0,05 g WO_3 ist der WO_3 -Nd. stets durch adsorbierte SiO_2 verunreinigt, was eine Folge der Abhängigkeit der Fällungsgeschwindigkeit des W von der zu fallenden Menge ist. In letzterem Falle ist der WO_3 -Nd. in verd. h. NH_3 unter Rühren zu lösen (W.-Bad) u. die Lsg. ein zweites Mal nach Ansäuern mit H_2SO_4 u. Zusatz von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ mit wenig Tannin zu fällen. Wegen der Schwierigkeit der Zerstörung der organischen Substanz im Filtrat empfiehlt es sich, in einer anderen Probe $\text{SiO}_2 + \text{WO}_3$ zu ermitteln u. aus der Differenz SiO_2 zu berechnen. (Monatsh. Chem. 52. 351—64. Okt. 1929. Wien, Techn. Hochsch.) HERZOG.

J. Bodnár, *Über die Bestimmung kleinster Quecksilbermengen. Bemerkungen zu den Mitteilungen von R. THILENIUS u. R. WINZER (C. 1929. II. 196) u. A. STOCK u. W. ZIMMERMANN (C. 1929. II. 1330).* Der Vf. verweist auf die von ihm veröffentlichte Ultramikromethode zur Best. des Hg (vgl. C. 1929. I. 2450). (Ztschr. angew. Chem. 42. 826. 10/8. 1929. Debrecen, Univ., Mediz.-chem. Inst.) BLOCH.

José Beato, *Schnellmethode zur Analyse von Lagermetallen.* Vf. findet nach dem Verf. von OESTERHELD u. HONEGGER (Helv. chim. Acta 2 [1919]. 398) zu niedrige Werte für Sn in Lagermetallen. Auch die bisher vorgeschlagenen Änderungen des Verf. werden geprüft. Bei der Titration des Sb wird ein schärferer Umschlag erzielt, wenn man bei 70—80° titriert. Es wird zunächst eine Modifikation des Verf. untersucht, wobei wie bisher Sb durch Titration mit KBrO_3 gegen Methylorange u. Pb als PbSO_4 bestimmt wird, während in einer besonderen Probe die Summe der gemeinsam durch Behandlung der Legierung mit HNO_3 gewonnenen Oxyde von Sn u. Sb bestimmt u. Sn daraus u. aus dem bekannten Sb-Wert rechner. ermittelt wird. Diese Methode weist jedoch einige Fehlerquellen auf. Bessere Ergebnisse werden erzielt durch die Rückkehr zur Titration des Sn im Filtrat von PbSO_4 , wobei jedoch Al als Red.-Mittel verwendet wird: 500 cem des Filtrats werden mit 50 cem HCl (D. 1,19) u. 0,5 g Al versetzt. Nach dessen Auflösung werden noch ein zweites u. drittes Mal je 0,5 g Al zugegeben, u. so rasch erhitzt, daß vor völliger Lsg. des Al der Kp. erreicht wird; es wird weiter erhitzt, bis das abgeschiedene Sn vollkommen gel. ist, mit W. abgekühlt, 2 g KHCO_3 , 5 cem 2-n. KJ-Lsg. u. Stärke zugegeben u. mit $1/10$ -n. KBrO_3 -Lsg. titriert. Die zu titrierende Lsg. soll nicht mehr als 0,2 g Sn enthalten. Fe stört bei der Titration nicht, dagegen werden in Ggw. größerer Mengen Sb u. Cu zu niedrige Werte erhalten, durch längeres Kochen kann dem begegnet werden. Der Ersatz von KJ + Stärkelsg. durch organ. Indicatoren (Indigocarmin, Methylenblau) bietet anscheinend keine Vorteile. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 27. Techn. Teil 171—90. Juli/Aug. 1929. Madrid, Lab. d. Generaldirektion d. Zölle.) R. K. MÜLLER.

Organische Substanzen.

W. H. Hatcher und W. H. Mueller, *Die jodometrische Bestimmung organischer Verbindungen*. Um die für genaue quantitative Ergebnisse notwendigen Bedingungen bei jodometr. Bestst. festzustellen, haben Vf. nach der Methode von MESSINGER Ber. Dtsch. chem. Ges. **21** [1888]. 3366) die Einw. von Na-Hypoiodit auf Aceton, Formaldehyd, Acetaldehyd u. Brenztraubensäure, insbesondere den Einfluß der Reihenfolge der Reagentien u. der Alkalität, untersucht. Dabei wurde folgendermaßen verfahren: Standardlsgg. von NaOH, J u. der zu untersuchenden Verb. wurden in wechselnder Reihenfolge (Aceton, NaOH, J; Aceton, J, NaOH u. J, NaOH, Aceton) unter Schütteln zusammengebracht u. die Mischungen eine Stde. lang in verschlossener Flasche bei 20° stehen gelassen, darauf mit verd. H₂SO₄ schwach angesäuert u. schnell mit 1/5-n. Na-Thiosulfat titriert. Bei allen Verss. wurde ein 100%_{ig}. Überschuß an J unter variierenden Mengen NaOH angewandt. — Es zeigte sich, daß die Ggw. von OH-Ionen in großem Überschuß für jede quantitative Rk. unerläßlich war. Quantitative Resultate wurden jedoch nur mit CH₂O u. Brenztraubensäure erhalten. Die enolisierende Wrkg. von NaOH auf Aceton war ohne Bedeutung, während der Einfluß der Reihenfolge der Zugabe sehr bemerkenswert war, jedoch schwer zu erklären ist. Die Ggw. oder Abwesenheit von Jodoform als Rk.-Prod. schien keine Rolle zu spielen. Beim Formaldehyd wirkte Na-Hypoiodit nur als oxydierendes, bei den übrigen zugleich als jodierendes Agens, wobei das OH-Ion die Rk. sichtlich beschleunigte. Es ist sehr wahrscheinlich, daß bei wechselnder Alkalität die Rkk. so beeinflußt werden können, daß verschiedene Mengen von Endprodd. gebildet werden, die in der allgemein angenommenen Gleichung, z. B.:



nicht zum Ausdruck kommen. (Trans. Roy. Soc. Canada [3] **23**. Sect. III. 35—44. Jan. 1929. Montreal, Mc Gill Univ.)

POETSCH.

Ewald Urbschat, *Über ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung organischer Arsinsäuren*. Die Methode beruht auf der Red. der Arsinsäuren durch HJ-haltige H₂PO₂ zu unl. *Arsenoverbb.*, die, in großer Verdünnung u. in der Kälte erzeugt, nephelometr. bestimmt werden können. Durch Zusatz von Tanninlsg. u. Schütteln wird Ausflockung der Arsenoverb. vor vollständigem Ablauf der Red. verhindert. Ferner bietet der Tanninzusatz den Vorteil, daß dadurch die die nephelometr. Ablesung störende Eigenfärbung der Arsenoverb. stark unterdrückt wird. Die Best. wurde an der 2-Oxypyridin-5-arsinsäure ausgeführt, deren Arsenoverb. das auch in Säuren unl. 2,2'-Dioxy-5,5'-arsenopyridin ist. — Will man im Harn Arsinsäuren bestimmen, so muß man diese zunächst durch Red. mit H₃PO₂, HCl u. KJ-Lsg. als Arsenoverb. abscheiden, diese abfiltrieren u. waschen. Letztere wird dann durch H₂O₂ wieder oxydiert, u. in der sich daraus ergebenden Arsinsäurelsg. erfolgt deren Best. in der oben angegebenen Weise. (Biochem. Ztschr. **203**. 223—25. 9/12. 1928. Berlin, Landwirtschaftl. Hochsch., Chem. Inst.)

BARZ.

Stig Veibel, *Anwendung von Semicarbazonen auf die Bestimmung von Ketonen*. Vf. geht ein auf die Unterschiede in der Methodik bei der Mikromethode zur Best. von Semicarbazonen u. ihre Anwendung zur Best. von Ketonen von HOBSON (C. 1929. II. 917) u. bei dem sehr ähnlichen Verf. zur Best. von Aldehyden u. Ketonen von ihm selbst (C. 1928. I. 385). (Journ. chem. Soc., London 1929. 2423—24. Okt. Kopenhagen, Univ.)

BEHRLE.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Josef Kisser, *Die Bedeutung der Methoden der botanischen Mikrotechnik für die pflanzliche Mikrochemie und Histochemie*. (Mikrochemie. Prgl.-Festschrift. 1929. 178 bis 91. [Wien u. Leipzig, Emil Haim & Co.] Wien, Pflanzenphysiol. Inst.) F. MÜ.

Frank P. Underhill und F. I. Peterman, *Untersuchungen über den Aluminiumstoffwechsel*. I. Methode zur Bestimmung kleiner Aluminiummengen im biologischen Material. (Vgl. auch C. 1930. I. 93) Bekanntlich besteht eine Kontroverse darüber, ob Vorhandensein von Al-Verbb. in der Nahrung schädlich oder unschädlich ist. Die verwendete Methode beruht darauf, daß *Alizarin* in Ggw. von Al einen rotgefärbten Lack bildet. Die Asche von Blut oder Gewebe wird in 5 ccm 10%_{ig}. H₂SO₄ gel. u. auf 50 ccm aufgefüllt. Zur Entfernung von Fe werden 2 Portionen von je 5 ccm im Scheidetrichter mit 0,1—1 ccm einer 60%_{ig}. Ammoniumrhodanidlsg. versetzt, das gebildete Eisenrhodanid durch Ä.-Ausschüttelung entfernt (2 × 10 ccm u. mehrmals 5 ccm). Darauf werden 5 ccm

der klaren ungefarbten Lsg. mit 2,5 ccm eines Gemischs von 4 Teilen *Glycerin* u. 1 Teil 10%ig. *Citronensäure* + 1 Tropfen 0,5%ig. Lsg. von *Alizarinrot S* versetzt. Gleichzeitig wird die Standardlsg. ebenso behandelt, dann wird mittels Durchleitens von NH_3 neutralisiert, bis das erste Anzeichen von schwachen Gelbrosa auftritt, nun 0,5 ccm der gleichen Alizarinlsg. zugesetzt, gemischt u. 0,2 ccm konz. NH_3 zugetan. Man wäscht mit etwas dest. W. nach u. läßt 24 Stdn. stehen. Zum Schluß wird 0,5 ccm Eisessig zugesetzt, darauf auf 25 ccm mit dest. W. aufgefüllt u. im Colorimeter verglichen. Von Blut wurden bis zu 20 ccm gebraucht, für eine Einzelbest. genügen schon 2 ccm. Von Gewebe wurde nach Trocknen bei 110° während 2 Tage 1 g verwendet. Das entspricht 3—5 g Originalsubstanz. Von Galle wurden 0,1—1 g verwandt. Die Veraschung erfolgte in Quarzriegeln bei nur schwacher Rotglut. Als Standard wurden Lsgg. gebraucht, die 0,001 mg Al pro ccm enthielten. Nur selten wurde die doppelte Menge benötigt u. verd. mit so schwach durch H_2SO_4 angesäuertem W., wie etwa die Probe enthielt. — Die Genauigkeit beträgt zwischen 0,005—0,0005 mg Al, mitunter sogar 0,00025 mg Al. Das gleiche Verf. wurde für die Nahrung angewandt. (Amer. Journ. Physiol. **90.** 1—14. 1/9. 1929. New Haven, Conn., Yale Univ., Dep. of Pharmacol. and Toxicol.)

F. MÜLLER.

Paul Kimmelstiel, *Eine Mikromethode zur Bestimmung der Cerebroside*. Das Nachweisverf. basiert auf der Abspaltung von Zucker aus Cerebrosiden. (Best. des Zuckers nach HAGEDORN-JENSEN.) Es wird mit h. A. extrahiert, der eingedampfte Extrakt mit HCl hydrolysiert, neutralisiert, die reduzierende Substanz bestimmt u. auch im Extrakt vor Hydrolyse dieselbe Best. gemacht. Der Cerebrosidzucker ergibt sich aus der Differenz dieser beiden Werte u. liefert, mit 4,6 multipliziert, die Menge an Cerebrosid. (Mikrochemie. Pregl-Festschrift. 1929. 165—77. [Wien u. Leipzig, Emil Haim & Co.] Breslau, Chem. Abtlg. Physiol. Inst.)

F. MÜLLER.

Louis Maricq, *Potentiometrische Bestimmung von Morphin mit einem Jodo-mercuratreagens*. (Bull. Soc. chim. Belg. **38.** 265—75. Aug.-Sept. 1929. — C. 1929. II. 1951.)

HERTER.

Hans v. Euler, Harry Hellström und Margarete Rydbom, *Bestimmung kleiner Mengen von Carotinoiden*. Carotin u. ähnliche Stoffe haben nahe Verwandtschaft zur Wrkg. des A-Vitamins. Das reinste, kristallisierte Carotin vom F. 182° wirkt noch in Tagesdosen von 0,01 mg deutlich im Sinne von A-Vitamin auf Ratten. — Die hierbei notwendige Best. kleinster Carotinmengen wurde colorimetr. durchgeführt. Durch Einschaltung geeigneter Lichtfilter wird der Unterschied im Farbenton gesteigert. Bei der vergleichenden Unters., teils biolog., teils colorimetr., von Tränen wurde in einem Komitee der Hygieneabteilung des Völkerbundes festgestellt, daß beide Verff. das gleiche Resultat liefern. Es wird die Blaufärbung durch SbCl_3 für Carotin als Standard zugrunde gelegt. — Das verwendete Colorimeter enthielt ein HÜFNER-Prisma u. Farbenfilter nach LOVBOND der Firma Tintometer Ltd., Salisbury. Davon wurden rote u. gelbe Filter kombiniert. Die blaue Färbung der Chlf.-Lsg. ändert sich sehr schnell, so daß die Messung in wenigen Sek. durchgeführt werden muß. (Mikrochemie, Pregl-Festschrift 1929. 69—76. Stockholm, Biochem. Inst. [Wien u. Leipzig, EMIL HAIM & Co.])

F. MÜLLER.

N. Bezsonoff, *Zwei Bemerkungen über die Farbenreaktionen der Vitamine*. Eine äquimol. Mischung von FeCl_3 u. Kaliumferricyanid gibt eine blaue Färbung bei Ggw. von mehrwertigen Phenolen, von Phloroglucin u. einem einwertigen Phenol, von bestimmten Alkaloiden u. auch von B-Vitamin. Die Rk. ist also nicht spezif. für B-Vitamin. Es muß in jedem Falle nachgewiesen werden, daß selbst Spuren von Hydrochinon, Brenzcatechin oder ähnlichem fehlen. Das gilt auch für die Rk. mit Molybdänphosphorsäure. — Das antineurit. Vitamin, das sehr hitzeempfindlich ist u. auch durch Alkali zerstört wird, scheint die genannten Farbenrkk. zu geben, doch sind beide nicht sehr konstant. Es müssen die genauen Umstände ganz scharf definiert werden, wenn man aus einer Farbenrk. Schlüsse auf das Vorhandensein bestimmter Vitamine ziehen will. (Bull. Soc. Chim. biol. **11.** 294—307. März 1929. Paris.)

F. MÜLLER.

Homer L. Bryant, *Eine Ferricyanidmethode zur Bestimmung der im Blut vorhandenen reduzierenden Stoffe*. Es wird eine Kombination der Blutzuckerbest. im Blutfiltrat nach FOLIN-WU mit der HAGEDORN-JENSEN-Methode empfohlen. Dabei wird das Ferricyanid festgestellt, indem dieses durch Zinksulfat ausgefällt wird. Das K-Zinksalz ist unl. in Essigsäure. Die nichtreduzierte Menge Ferricyanid wird dann durch KJ in Essigsäurelsg. reduziert u. die freiwerdende J_2 -Menge durch Titrieren mit Thiosulfat bestimmt. Diese Technik ist besonders empfehlenswert bei Blutzucker-

bestst. von Wirbellosen oder kaltblütigen Wirbeltieren. — Die Genauigkeit wurde durch Vergleich mit der SHAFER-HARTMANN-Methode festgestellt. Die neue Methode gibt regelmäßig höhere Werte für reduzierende Substanzen. Man bestimmt also nicht nur Traubenzucker, sondern auch andere reduzierende Stoffe. (Journ. Lab. clin. Med. 14. 1082—86. 3/9. 1929. New York City, Columbia Univ., Coll. of Phys. and Surgeons, Dept. of Physiol.) F. MÜLLER.

William B. Rose und **Charles J. Stucky**, *Eine Mikromethode zur Bestimmung der Chloride im Blut*. Modifikation der Methode nach VAN SLYKE für kleine Mengen. $\frac{1}{10}$ ccm Blut wird in Mikropipette abgemessen, nach mehrfachem Auswaschen wird eine AgNO_3 -Lsg., von der 1 ccm 1 mg NaCl entspricht, zugesetzt. Da diese Lsg. mit konz. HNO_3 hergestellt ist, zerstört sie beim Erwärmen die Eiweißkörper u. AgCl koaguliert beim Erhitzen. Es wird dann mit Rhodankalium u. mit Eisenaun als Indicator titriert. (Mikrochemie, Pregl-Festschrift 1929. 300—01. [Wien u. Leipzig, EMIL HAIM & Co.]. New Haven, Yale Univ. Physiol. chem. Inst.) F. MÜLLER.

Russell L. Haden und **Thomas G. Orr**, *Eine Bemerkung über eine Farbenänderung, die man bei Bestimmungen des Chlorgehaltes im Blut beobachtet nach Verlegung des oberen Abschnittes des Magendarmkanals*. Wenn bei Hunden eine Verengerung im oberen Teil des Magendarmtrakts herbeigeführt ist, sieht man bei der Cl-Best. im Phosphorwolframsäurefiltrat des Blutes keinen rein weißen AgCl-Nd. wie sonst. Vielmehr geht der Nd. dann oft unter dem Einfluß des Lichtes über in Purpurrot bis Braun. Eine Beziehung zum Anstieg des Nichteiß-N oder des Cl-Geh. oder zur Schwere der Vergiftungserscheinungen fand sich nicht. — Wenn man die Best. im Plasma machte, trat diese Farbenveränderung nicht auf, während bei ausgewaschenen Blutzellen die Verfärbung sich zeigte. Die wirkliche Ursache der Erscheinung konnte nicht festgestellt werden. (Journ. Lab. clin. Med. 14. 1037—38. 3/9. 1929. Kansas City, Univ. of Kansas Med. School.) F. MÜLLER.

L. Pincussen und **W. Roman**, *Eine Methode zur quantitativen mikrochemischen Bestimmung des Silbers in Blut und Organen*. Die Methode zur Best. des Cl in organ. Stoffen durch das Gewicht des AgCl bietet bei der mikrochem. Best. Schwierigkeiten, wenn es sich um organ. Substanzen handelt. Es wird die Best. mit $\frac{1}{1000}$ -n. Rhodan-ammonlsg. empfohlen. Blut oder Organ werden mit konz. HNO_3 u. einigen Tropfen *Perhydrol* unter vorsichtigem Erhitzen u. Zusatz einiger Tropfen verd. HCl eine Stde. auf dem Sandbad erhitzt. Nach Zusatz von W. wird zentrifugiert u. so lange gewaschen, bis das Waschwasser Cl-frei ist. Dann wird 1 ccm konz. NH_3 u. 10 ccm kochende 25% ig. Traubenzuckerlsg. zugesetzt. Nach Zentrifugieren wird in HNO_3 gel. u. titriert (Mikrochemie, Pregl-Festschrift 1929. 296—99. [Wien u. Leipzig, EMIL HAIM & Co.]. Berlin, Biol. Chem. Inst. Am Urban.) F. MÜLLER.

Stanley R. Benedict und **Eleanor B. Newton**, *Die Verwendung von Molybdän-säure als Fällungsmittel für die Eiweißkörper des Blutes*. Molybdän-säure (reinstes Prod. NH_3 -frei) wird zunächst einmal weiter gereinigt: 25 g + 125 ccm n. NaOH zum Kochen erhitzt, filtriert, mit 100 ccm kochendem W. gewaschen, auf 500 verd., 1 Teil davon wird mit der gleichen Menge 0,4-n. H_2SO_4 gemischt. Diese Mischung dient zur Fällung der Bluteiweißkörper: 1 Teil Blut, 7 Teile W., 2 Teile des Reagens. Die Menge Filtrat ist etwas größer als bei Wolframsäurefällung. Beide Fällungen geben die gleichen Werte für *Blutzucker*, *Kreatinin* u. *Harnstoff*, dagegen sind die *Rest-N*-Werte bei Molybdän-säurefällung um 6—7 mg-% größer. In dem Molybdän-säurefiltrat kann man neben dem Nicht-Eiweiß-N des Blutes, auch *Thionein* bestimmen. Dieses gibt dieselbe Farbrk. wie Harnsäure u. erhöht dadurch scheinend den Harnsäurewert. (Journ. biol. Chemistry 82. 5—10. April 1929. New York City, Cornell Univ. Med. College, Dept. of Chem.) F. MÜLLER.

Jeanette Allen Behre und **Stanley R. Benedict**, *Das Vorkommen und die Bestimmung von Thionein (Ergothionein) im menschlichen Blut*. (Vgl. vorst. Ref.) Zur Best. von *Thionein* im Molybdän-säurefiltrat werden 5 ccm mit 7 ccm einer Silberlactatlsg. gefällt, zentrifugiert, die obenstehende Fl. möglichst vollständig entfernt, der Nd. mit 1 ccm 10% ig. NaCl in 0,1-n. HCl entsprechend dem Vorgehen nach FOLIN-WU für Harn-säure zersetzt. Nach Zentrifugieren kann die Fl. zur Best. der Harnsäure benutzt werden. Das Ungel. wird mit möglichst wenig 5% NaCN-Lsg. gel. (etwa 6 Tropfen). Nach Zusatz von 5 ccm W. u. 0,5 ccm Harnsäurereagens sowie 2 ccm 2% NaOH wird kurz zentrifugiert u. schnell im Colorimeter abgelesen. Ist die *Thionein*-Menge sehr hoch, so nimmt man 10 ccm u. entsprechend die doppelten Mengen. Als Standard dient *Thionein*-Lsg. mit 0,075, 0,1 u. 0,15 mg in 5 ccm, die genau so behandelt werden wie die zu unter-

suchende Lsg. — Die so gefundene Menge an *Thionein* betrug in 100 ccm menschlichen Blutes zwischen 4 u. 13 mg. — Nachdem jetzt NaOH an Stelle von NaCN benutzt wird, um die Färbung herzustellen, kann *Glutathion* nicht mehr stören, wie Zusatz davon selbst bei größeren Mengen ergab. (Journ. biol. Chemistry 82. 11—15. April 1929. New York City, Cornell Univ. Med. College, Dept. of Chem.) F. MÜLLER.

Stanley R. Benedict und **Eleanor B. Newton**, *Die Verwendung von Wolframsäure als Fällungsmittel für Bluteiweißstoffe*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Eiweißkörper wurden durch folgende Lsg. gefällt: 10 g reine ammoniakfreie Molybdänsäure wird mit 50 ccm n. NaOH 1—2 Min. gekocht, nach Zusatz von 150 W. u. Abkühlen gemischt mit 80 g wolframsaurem Na, das in etwa 600 W. gel. ist, darauf auf 1 l aufgefüllt. Zur Fällung wird 0,62-n. H_2SO_4 gebraucht u. das Blut wie üblich im Verhältnis 1:7 verd., dann werden je 1 Vol. des Fällungsmittels u. 1 Vol. der H_2SO_4 zugesetzt. Bei diesem Vorgehen blieben alle nicht-eiweißartigen Bestandteile des Blutes unverändert in Lsg. — Sind Spuren Bluteiweiß im Filtrat vorhanden, so reduzieren diese ein wenig u. können zu Störungen bei der Zuckerbest. Anlaß geben. — Die Werte für *Thionein* sind nicht ganz sicher, die für *Zucker*, *Nicht-Eiweiß-N* u. *Kreatinin* bei Wolframsäurefällung u. Molybdän-Wolframsäurefällung fast genau gleich, für Harnsäure bei direkter Best. fast immer bei der Wolframsäurefällung niedriger als bei Wolframmolybdänfällung. Bei der indirekten Best. sind die Unterschiede für beide Fällungsmethoden sehr gering. Der Geh. an *Glutathion* ist meist gleich bei beiden Fällungsmethoden. (Journ. biol. Chemistry 83. 357—60. Aug. 1929. New York City, Cornell Univ., Med. School, Dept. of Chem.) F. MÜLLER.

Adolfo Gonzalez, *Colorimetrische Methode zur Bestimmung der Phenole in Seren*. Für den Phenolgeh. von Seren bestehen in den Vereinigten Staaten gesetzlich festgelegte Höchstgrenzen, in den meisten anderen Ländern nicht. Eine Best. von genügender Genauigkeit kann durch die Rk. mit NH_3 (D. 0,910) u. gesätt. Br-W. ausgeführt werden, die entstehende Blaufärbung wird mit Hilfe von Vergleichslsg. colorimetr. ausgewertet. Die vorausgehende Koagulation des Serums wird zweckmäßig mit absol. A. (5 Min. bei 65—70°) vorgenommen, nicht mit Säuren, da sonst leicht undefinierte Phenolmengen vom Koagulat adsorbiert werden. Bei der Best. von Phenol kann die Färbung nach $\frac{1}{2}$ Stde. gemessen werden, bei Trikesol am folgenden Tag. Die Auswertungen bei verschiedenen Seren zeigen mit den biolog. Unters. insofern gute Übereinstimmung, als bei allen Fällen, in denen das Serum auf weiße Ratten tödlich wirkte, mehr als 0,55% Phenol im Serum gefunden wurden. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 27. Techn. Teil 219—26. Juli/Aug. 1929. Madrid, Militär. Hygiene-Inst.) R. K. MÜLLER.

F. Klein und **J. Melka**, *Colorimetrische quantitative Bestimmung der Milchsäure im Magensaft*. Beschreibung einer Methode zur colorimetr. quantitativen Best. der Milchsäure im Magensaft, bestehend in einer Modifikation der bekannten qualitativen Prüfungsmethode nach UFFELMANN. Bzgl. Einzelheiten vgl. Original. (Wien. med. Wehchr. 79. 1053. 10/8. 1929.) FRANK.

L. Gózony und **F. Hoffenreich**, *Ein neues Verfahren zur gleichzeitigen Bestimmung von Pepsin und Lipase im Magensaft*. (Vgl. C. 1929. I. 1720.) Das Verf. zur gleichzeitigen Best. von *Pepsin* u. *Lipase* beruht darauf, daß man Magensaft zunächst auf Monobutyryl einwirken läßt, dann Casein zusetzt, feststellt, in welchem Röhrchen noch Casein durch die freierwirdende Buttersäure ausgefällt wird, u. dann sämtliches Casein mit Säure ausfällt u. dieses nun der Pepsinwrkg. unterwirft. Zu dem Verf. muß das Magensaftfiltrat zunächst auf $p_H = 5,6$ (Indicator Bromkresolpurpur) gebracht u. dann auf das Doppelte mit physiologischer NaCl-Lsg. verd. werden. Zur Herst. der Caseinlsg. werden 0,2 g Casein in 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH gelöst, etwas weniger $\frac{1}{10}$ -n. HCl zugefügt u. mit physiolog. NaCl-Lsg. auf 100 ccm aufgefüllt; man gibt dann 0,5% Essigsäure tropfenweise hinzu, bis die Lsg. stark opalesziert; das p_H beträgt jetzt 5,6. Zur Ausführung der Best. wird in einer Reihe von Reagenzgläsern mit je $\frac{1}{2}$ ccm von steigenden Magensaftverdünnungen $\frac{1}{2}$ ccm gesättigte Monobutyrylinslg. (unbedingt in physiolog. NaCl-Lsg.) gegeben. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde bei 37° setzt man $\frac{1}{2}$ ccm Natriumcaseinatlg. zu und ermittelt die größte Verdünnung, bei der noch Trübung bemerkbar ist. Zur Best. der Pepsinwrkg. fällt man das Casein mit einem Tropfen $\frac{1}{10}$ -n. HCl, hält 1 Stunde bei 37° u. 12 Stdn. bei Zimmertemperatur. (Biochem. Ztschr. 208. 259—61. 13/5. 1929. Budapest, Péter-Pázmány-Univ.) HESSE.

P. Szendrő und **G. Fleischer**, *Über eine quantitative Mikrobestimmung des Arsens in Leichteilen*. Die Methode von WINTERSTEINER (C. 1926. II. 3065) erwies sich

als am geeignetesten. Cu muß mikrochem., wenn nötig, zuvor entfernt werden. Fe wird, wenn vorhanden, colorimetr. bestimmt u. abgerechnet. (Mikrochemie, Pregl-Festschrift 1929. 323—28. [Wien u. Leipzig, EMIL HAIN & Co.] Wien, Tierärztl. Hochsch., Med. chem. Inst.) F. MÜLLER.

A. v. Lingelsheim, *Zur Beurteilung des Rhizoma Iridis D. A.-B. 6.* Die im Arzneibuch angegebene Rk. mit Vanillin-HCl gibt von allen *Iris*-Arten nur *J. Pseudocorus L.*, die als Verfälschung der officinellen Ware nicht in Betracht kommt. Grund für das Auftreten der Rotfarbung ist die Ggw. größerer Gerbstoffmengen, wahrscheinlich von Phloroglucotannoidcharakter. — Wichtig ist, besonders bei brenzlichem Geruch der Droge, die Prüfung, ob etwa verkleisterte Stärkekörner auf unzulässig hohe Temp. beim Trocknen schließen lassen. (Apoth.-Ztg. 44. 1314—15. 19/10. 1929. Breslau.) HERTER.

Edward Swallow, *Australisches Sandelholzöl im Vergleich mit dem officinellen.* Da austral. Sandelholzöl (von *Santalum spicatum*) 90—96% Santalol enthält, befürwortet Vf. die Zulassung dieses Öls zur Pharmakopöe der U. S. A. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 18. 684—86. Juli 1929.) HARMS.

Joseph L. Mayer, *Prüfung von Leinsamenmehl auf nichtflüchtige, ätherlösliche Extraktivstoffe.* Die amerikan. Pharmakopöe schreibt vor, daß Leinsamen-Mehl mindestens 30% Ä.-Extrakt haben soll. Um diesen zu bestimmen, ist kontinuierliche Extraktion (SOXHLET) erforderlich. Andere Methoden haben sich nach Vf. nicht bewährt. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 18. 683—84. Juli 1929. New York, Louis K. Liggett Comp.) HARMS.

Frank Clowes and J. Bernard Coleman, *Elementary analytical chemistry: qualitative and quantitative.* Rev. by F. Arnall and F. N. Appleyard. 11 th ed. London: Churchill 1929. (246 S.) 8°. 6 s. net.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

F. Noack, *Eine neue wirkungsvolle und billige Kältemischung.* Sie besteht aus NH_4Cl , Na_2CO_3 u. W., u. zwar erreicht man mit dem Mischungsverhältnis 1:1,5:3 die beste Wrkg., einen Temp.-Abfall bis zu 31°. Diese Kältemischung besitzt gegenüber den schon bekannten Mischungen gleicher Wrkg. den Vorzug der Billigkeit. (Vgl. auch D. R. P. 463 792; C. 1928. II. 1245.) (Warme-Kälte-Technik 31. Nr. 11. 10—11. 15/6. 1929. Berlin-Schlachtensee.) BARZ.

Deutsche Luftfilter Bauges. m. b. H., Berlin-Halensee, *Anlage zur selbsttätigen Umlagerung, Reinigung und Benetzung von Füllkörpern in Filteranlagen*, dad. gek., daß an die Filter ein Reinigungs- u. Benetzungsapp. angeschlossen ist, der mit der Filterkammer durch Saug- u. Druckförderleitungen zwecks Umlagerung der Filterkörper verbunden ist. (D. R. P. 472 324 Kl. 50 e vom 25/3. 1927, ausg. 26/2. 1929.) JOH.

Klein, Schanzlin & Becker Akt.-Ges., Frankenthal, Pfalz, *Abdichtungseinrichtung für Vakuumumpfen* zur Erzeugung hoher Luftleeren, 1. dad. gek., daß die Stopfbüchsen unter Vakuum gehalten werden. — 2. Mehrstufige Vakuumpumpe nach 1., dad. gek., daß die Stopfbüchsen der Kolben u. Schieberstangen mit eingebauten Laternen versehen sind, welche durch Leitungen mit dem unter Vakuum gehaltenen Druckraum des Zylinders erster Stufe in Verb. stehen. (D. R. P. 471 951 Kl. 27 b vom 24/9. 1927, ausg. 22/2. 1929.) JOHOW.

Metallgesellschaft A. G. (Erfinder: **Arno Nätcher** und **Franz Seipp**), Frankfurt a. M. *Vorrichtung zur elektrischen Abscheidung von Schwefelkörpern aus während der elektrischen Behandlung kreisend bewegten Gasen* für das Verf. nach D. R. P. 469 780, dad. gek., daß die in den Spiralgängen eingebauten Sprühelektroden in ihrem Abstand zu den die Niederschlagsflächen bildenden Spiralwänden verstellbar angeordnet sind. (D. R. P. 480 847 Kl. 12 e vom 4/9. 1926, ausg. 9/8. 1929. Zus. zu D. R. P. 469 780 Kl. 12 e; C. 1929. I. 1385.) HORN.

Soc. de Recherches et d'Exploitations Pétrolifères, Paris, *Verfahren zur Abscheidung oder Wiedergewinnung von Gasen und Dämpfen durch adsorbierende Festkörper* dad. gek., daß das aus einem Adsorbierender austretende Dampfgemisch von neuem

überhitzt u. zur Regeneration eines zweiten Adsorbierers verwendet wird. (Holl. P. 19981 vom 28/5. 1926, ausg. 15/6. 1929.) HORN.

Walther Mathesius Hans Mathesius, Charlottenburg, *Reinigen der Abgase von Gbläseöfen*. Ein Teil des in den Gasen enthaltenen Staubes wird durch elektr. Gasreinigung u. der restliche Teil durch Naßbehandlung entfernt. Zum Zwecke der Naßreinigung wird den Gasen W.-Nebel, zweckmäßig bei Temp. unterhalb 40°, beigemischt u. die Mischung einer Zentrifugalbehandlung unterworfen. (A. P. 1728 130 vom 30/12. 1925, ausg. 10/9. 1929. D. Prior. 3/1. 1925.) HORN.

Metallgas. A.-G. (Erfinder: **Friedrich Paul Kerschbaum**), Frankfurt a. M., *Zerlegen von Gasgemischen* u. dgl., die neben mehr oder weniger adsorbierbaren Bestandteilen Stoffe enthalten, die in Berührung mit dem Adsorbens den Adsorptionsvorgang störende chem. Umsetzungen erfahren, dad. gek., daß die die Adsorptionsleistung störenden chem. Rkk. im wesentlichen unterdrückt werden durch Herabsetzung der Temp., bei der der Adsorptionsvorgang stattfindet, in der Weise, daß die Grenzen der Arbeitstemp. bedingt werden durch die Natur der Stoffe, die die Adsorption gefährden können. Das Verf. ist besonders geeignet zum Gewinnen von Leichtöldampfanteilen aus Schwelgasen mittels Aktivkohle. (D. R. P. 481 127 Kl. 12e vom 29/6. 1923, ausg. 19/8. 1929.) HORN.

Gesellschaft für Industriegasverwertung m. b. H., Berlin-Britz, *Druckgefäß für schwer verflüssigbare Gase* um welches sehr poröses anorganisches Isolationsmaterial so lose gelagert ist daß die Isolationsmasse möglichst nur ihr Eigengewicht trägt, dad. gek. daß zwischen der Isolationsmasse Träger für dieselbe aus Geweben unverbrennbarer Zellstofferzeugnisse oder anorgan. Wärmeisolatoren angeordnet sind. Man verwendet z. B. eine wechselweise Lagerung von Schlackenwolle u. Kieselgur, so daß die allerdings minder geeignete Schlackenwolle den Träger der feinporenen Kieselgur bildet. (D. R. P. 479 985 Kl. 17 g vom 28/12. 1926, ausg. 25/7. 1929.) HORN.

Charles Collard, Frankreich, *Verdampfer*. In dem Heizkörper eines stehenden Verdampfers erhalten ein oder mehrere Heizrohre einen größeren Durchmesser. Von diesen führt ein Rohr zu einem unterhalb des Verdampfers befindlichen Thermosiphon und wieder zum Verdampfer zurück. Das Eindampfgut fällt durch die weiten Rohre in den Thermosiphon, wird dort auf Verdampfertemp. erhitzt, hochgetrieben u. durch das Heizbündel gepreßt in dem es die zum Verdampfen erforderliche Wärme erhält. (F. P. 662 260 vom 3/2. 1928, ausg. 5/8. 1929.) JOHOW.

Swenson Evaporator Co., V. St. A., *Verdampfer*. Das Eindampfgut wird durch eine Umlaufpumpe mit einer Anfangsgeschwindigkeit von 1,50 m/sec. in das Heizröhrenbündel gepreßt, in dem infolge der Heizwrkg. sich die Geschwindigkeit weiter erhöht. In dem langen u. schmalen Rohrbündel wird der Heizdampf dem Eindampfgut entgegengeführt. (F. P. 657 389 vom 31/5. 1928, ausg. 22/5. 1929.) JOHOW.

Ferdinand Sichel Komm.-Ges., Hannover-Linden, *Herstellung einer Wärmeschutzmasse* aus Kieselgur, Asbestfasern u. dgl. u. Kaltquellstärke, 1. dad. gek., daß der als Bindemittel verwendeten Kaltquellstärke bei ihrer Herst. mehr oder weniger verseifte Harze oder Fettsäuren zugesetzt werden. — 2. gek. durch einen weiteren Zusatz von KW-stoffen, wie Paraffin, zu der Kaltquellstärke. — Das Bindemittel wird in Mengen von 1 bis 2% der Gesamtmasse verwendet. (D. R. P. 484 555 Kl. 80b vom 17/4. 1927, ausg. 17/10. 1929.) KÜHLING.

Platen-Munters Refrigerating System Aktiebolag, Stockholm, *Verfahren zum Betriebe von Absorptionskälteapparaten*, bei denen zur Kondensierung von aus dem Kocher mit den ausgetriebenen Kältemitteldämpfen mitgeführten Absorptionsflüssigkeitsdämpfen ein Verdampfungsvorgang benutzt wird, dad. gek., daß die bei diesem Verdampfungsvorgang gebildeten Dämpfe zur Förderung der Absorptionslösung benutzt werden. (D. R. P. 481 665 Kl. 17a vom 22/12. 1927, ausg. 5/9. 1929.) HORN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Durchführung von Reaktionen bei hohen Drucken und Temperaturen*. Verwendung doppelwandiger Gefäße, deren eine oder beide Wände aus C-haltigen oder C-freien Spezialstählen bestehen, wie V₂A-Stahl, Legierungen von Fe mit Cr u. Ni, mit Cr u. V, mit Cr u. W. Das Verf. ist besonders wichtig für Rkk. in Ggw. von H₂ oder H₂-haltigen Gasen. (F. P. 659 582 vom 28/8. 1928, ausg. 1/7. 1929. D. Prior. 30/8. 1927.) NAUMANN.

II. Gewerbehygiene; Rettungswesen.

J. J. Plzak, *Der Gesundheitsfaktor in Papierfabriken*. Unterss. über den Einfluß von *Chrysoidin*, das als Druckerschwärze in Zeitungsbetrieben verwandt wird, auf den Gesundheitszustand der damit arbeitenden Personen werden mitgeteilt. (Pulp Paper Magazine Canada 28. 561—62. 10/10. 1929.) BRAUNS.

M. A. Rakusin, *Über die Adsorption von Quecksilber- und Sublimatdämpfen durch aktivierte Holzkohle*. Vf. konnte in seinen Verss. zeigen, daß akt. Holzkohle zur Befreiung der Fabrik- u. Laboratoriumsluft von Hg-Dämpfen dienen kann. Die Verdampfbarkeit der Hg-Salze bei Zimmertemp. ist gering, es wird aber darauf hingewiesen, daß Hg in feiner Verteilung der Dämpfe ein viel gefährlicheres Gift ist, als Hg-Verbb. Im Fabrikbetriebe kann von Vergiftungen mit HgCl₂-Dämpfen keine Rede sein. Kommen diese aber irgendwie mal in Betracht, so bietet auch hier Kohle das sicherste Mittel zur Entgiftung der Luft. (Münch. med. Wchschr. 75. 1881—82. 2/11. 1928.) FRANK.

—, *Neuzeitliche Luftfilter*. Mit dem Luftfilter der Westdeutschen Preßluft- und Bergwerksgesellschaft, Dortmund wird ohne nennenswerten Kostenaufwand eine absolut staub-, keim- u. bakterienfreie Luft erzeugt. Luftfilter dieser Art werden beschrieben u. sind im Original abgebildet. (Allg. Brauer- u. Hopfenztg. 69. 1478. 26/10. 1929.) JUNG.

Maschinenfabrik Hartmann Akt.-Ges., Offenbach a. M., und **Schiele & Co. G. m. b. H.**, Eschborn, Taunus, *Verfahren zur Reinigung staubhaltiger Luft durch Wassereinspritzung in Kreiselgebläse*, dad. gek., daß das Einspritzwasser unmittelbar an der Saugkante des Laufrades in dieses eingespritzt wird. (D. R. P. 465 869 Kl. 36d vom 1/12. 1925, ausg. 26/9. 1928.) JOHOW.

III. Elektrotechnik.

W. Cecil Gardiner und **Geo. A. Hulett**, *Oxydation des Depolarisators bei der Herstellung von Normalelementen*. Die Verff. zur Herst. von Normalelementen von VOSBURGH (C. 1925. II. 640) u. EPPLEY (C. 1929. I. 277) werden geprüft. Daß der Einfluß von Luft eine schädliche Oxydation des Depolarisators hervorruft, wird auf Grund umfangreicher experimenteller Unterss. bestritten. Gefährlich ist die hydrolysierende Wrkg. der CdSO₄-Lsg. auf den Depolarisator. Im Einklang mit VOSBURGH erhalten Vf. gute Konstanz der Spannung mit Elementen, die eine H₂SO₄-Konz. von etwa 0,001-n. besitzen. Der Einfluß der Schwefelsäure wird auf die Zurückdrängung der Hydrolyse zurückgeführt. Auf Grund dieser Erfahrungen werden detaillierte Angaben zur Herst. von Normalelementen gemacht. (Trans. Amer. electrochem. Soc. 56. 12 Seiten. 1929. Sep.) J. LANGE.

Neue Glühlampen-Gesellschaft m. b. H., Dresden, *Verfahren zur Herstellung schraubenförmiger Wolframbandleuchtörper für elektrische Glühlampen nach dem Pasteurverfahren*, dad. gek., daß durch Pressen in Formen oder Kalandern auf Dornen Pastrohre geeigneter Wandstärke u. Durchmesser hergestellt, sodann durch beispielsweise mittels rotierender Messer schraubenförmig geführte Schnitte in schraubenförmige Bandleuchtörper zerlegt u. schließlich gesintert werden. — Der Wolframkörper erhält seine endgültige Form bereits vor dem Sintern, so daß jedes Nachformieren wegfällt, während sonst Formierung zur Einkrystallstruktur u. Wickeln zur Schraubenform unter Zerstörung der Einkrystallstruktur erforderlich waren. (D. R. P. 484 267 Kl. 21f vom 2/6. 1927, ausg. 15/10. 1929.) HEINE.

William Lawrence Kann, Pittsburg, V. St. A., *Diaphragma für Batterien*, insbesondere Akkumulatoren, bestehend aus vorzugsweise unbehandeltem Holz der Familie der Myristicaceae. — Das Virola- oder Kwattaholz ist unempfindlich gegen Feuchtigkeitsschwankungen der Luft bei Lagerung in trockenem Zustand, hat geringen Saft- u. Harzgehalt u. gute poröse Eigg., so daß die Durchtränkung beim Eintauchen in den Elektrolyten sehr schnell erfolgt. (D. R. P. 479 603 Kl. 21b vom 6/1. 1928, ausg. 19/7. 1929. A. Prior. 7/1. 1927.) HEINE.

Jacques Brettmon, Paris, *Elektrische Leuchtröhre*. (D. R. P. 484 270 Kl. 21f vom 3/11. 1926, ausg. 14/10. 1929. F. Prior. 1/11. 1925. — C. 1927. II. 479.) HEINE.

Dr. Georg Seibt, Fabrik elektrischer und mechanischer Apparate, Berlin Schöneberg, *Glimmlichtventilröhre*, dad. gek., daß die Spitze der Anode mit großen, gut wärmeableitenden Metallmassen verbunden ist, u. daß diese Metallmassen von Isoliermaterial umgeben sind. — Als Metall der Spitze wird Ta, W oder Mo verwendet, um ein gegen starke Erwärmung widerstandsfähiges Material zu haben, als Kathode dient Cu. (D. R. P. 483 947 Kl. 21g vom 27/11. 1926, ausg. 5/10. 1929.) HEINE.

John Neale, London, England, Selenzelle. Auf eine Glasplatte wird das Metall, das die Elektroden bilden soll, mit einer Druckvorr. in Form von Salzslgg. die beim Erwärmen in die Metalle zerfallen, aufgedruckt u. die Platte erhitzt. Das Verf. wird so oft wiederholt bis ein dichtsitzender Metallnd. erzeugt ist. Dann wird die Platte mit Se überzogen. (A. P. 1728 073 vom 6/6. 1928, ausg. 10/9. 1929. E. Prior. 6/8. 1927.) HEINE.

Hanovia Chemical & Mfg. Co., Newark, V. St. A., Metallisieren von Kupferoxydulkristallen. Das Metallisieren erfolgt auf chem. oder elek. rolyt. Wege, z. B. mittels einer Lsg., welche ein Silbersalz u. ein Reduktionsmittel enthält, durch Einpudern der Krystalle mit Eisenpulver u. weiteres Behandeln mit einer Lsg. von CuSO₄. durch elektrolyt. Niederschlagen von Ni aus einer Lsg. von Nickelammoniumsulfat usw. (E. P. 307 962 vom 14/12. 1927, ausg. 11/4. 1929.) KÜHLING.

IV. Wasser; Abwasser.

F. Diénert, Die Reinigung der für die Industrie notwendigen Trinkwässer. (Vgl. C. 1929. II. 2234.) Es ist erwiesen, daß für diejenigen Industrien, welche keimfreie Trinkwässer zur Verarbeitung benötigen, die behördlicherseits vorgeschriebenen Reinigungsverff. nicht genügen, weil bei ihrer Handhabung meistens nur darauf geachtet wird, Bacterium coli zu vernichten. Es werden die für viele Industrien nötigen weiteren Wassersterilisierungsverff. mit Ozon, Natriumhyposulfit, Hypochloriten u. Chlor besprochen. (Chim. et Ind. 21. Nr. 2 bis. 182—83. Febr. 1929. Paris.) JUNG.

Karl Imhoff, Fortschritt in der Abwasserbehandlung in Nordamerika. Übersicht über den heutigen Stand der Abwasserbehandlung in den vereinigten Staaten u. Canada. (Engin. News-Record 103. 528—29. 3/10. 1929. Essen [Dtschld.], Ruhrverband.) SPLITTGERBER.

Benjamin F. Miller und Lycurgis Laskaris, Die Filtration von Papiermaschinenabwässer. Es wird eine Apparatur zur Ausführung von Laboratoriumsverss. über das Filtrieren von Papiermaschinensiebabwässer u. damit ausgeführte Verss. beschrieben, deren Ergebnisse aus Tabellen u. Kurven zu ersehen sind. (Paper Trade Journ. 89. No. 15. 62—64. 10/10. 1929. Boston, Mass.) BRAUNS.

John R. Downes, Geruchskontrolle in Abwasserkläranlagen. Die in Abwasserbesichtigungsanlagen auftretenden Geruchsbelästigungen sind hauptsächlich auf Schwefelwasserstoff zurückzuführen; der unangenehme Geruch kann durch Mischung des Gases mit entsprechenden Mengen Cl vernichtet werden. (Water Works Sewerage 76. 426. Okt. 1929. New Jersey, Joint Dispositat Works.) SPLITTGERBER.

W. Evans, Chicago, Reinigung und Weichmachung von Wasser in üblicher Weise mit Kalk u. Na₂CO₃ unter Zusatz von Ba-Aluminat. (E. P. 316 023 vom 10/8. 1928, ausg. 15/8. 1929.) M. F. MÜLLER.

Chester G. Wigley, Atlantic City und Clyde Potts, New York, Behandlung von Abwasserschlamm. Der Schlamm wird von W. möglichst befreit, in dünner Schicht ausgebreitet u. dann unter Ausschluß von Licht erwärmt u. Pilzkulturen darauf gezüchtet, die sehr schnell die ganze M. durchdringen. Es wird ein trocknes flockiges oder krümeliges Prod. erhalten, das den schlechten Geruch verloren hat. An Hand von Zeichnungen ist die App. zur Durchführung des Verf. beschrieben. (A. P. 1 730 489 vom 7/4. 1927, ausg. 8/10. 1929.) M. F. MÜLLER.

Jules Casteels, L'ex Eau potable et industrielles. Caractères et épuration. Paris: Ch. Béranger 1929. (47 S.) 8°.

V. Anorganische Industrie.

M. Poljakow, Über die katalytische Herstellung von Schwefelsäure. Einige Verss. über SO₂-Oxydation mit Sand, MnO₂, Fe₂O₃ als Katalysatoren. (Scient. Magazine

chem. Catheder Katerynoslaw [russ.: Naukowi Sapiski Katerinoslawskoi Naukowo-Doslidschoj Katedri chemij] 1926. 207—11.) ANDRUSSOW.

Jose Uthhoff Ferran, *Industrielle Reaktionen mit Chlorsäure und Chlordioxyd. Ihre Gefahren.* Vf. gibt experimentelle Bedingungen an, unter denen die techn. Anwendung von ClO_2 möglich ist. (Quimica e Industria 6. 219—21. Sept. 1929.) WILLST.

von Girsewald, *Lithium.* Darlegung der seit 1918 versuchten Laboratoriums- u. der daraus hervorgegangenen Fabrikationsverf. der Metallgesellschaft in Frankfurt zur Gewinnung von Li-Salzen aus Lepidolith, durch Aufschließen besonders mit Kaliumsulfat bei Rotglut u. Fällung mit den entsprechenden Verbb. aus der w. Lsg., ferner der Gewinnung von Li-Metall, das als Zusatz von wenigen hundertstel Prozent zu Al u. dessen Legierungen diesen eine auf andere Weise nicht zu erzielende Härte verleiht u. darum immer wachsende prakt.-techn. Bedeutung erlangt. (Mitteilungen der Metallgesellschaft Frankfurt a. M. 1. Nr. 2. 13—20. Nov. 1929.) SPETER.

E. Thieler, *Die technische Bedeutung des Lithiums.* Vorkk., Gewinnung, Eig. des Li u. seiner Verbb. u. die zahlreichen Anwendungen werden kurz behandelt. (Metall-Wirtschaft 8. 823. 23/8. 1929. Bad Homburg.) WILKE.

Jerome Alexander, *Über Vanadin und einige seiner industriellen Anwendungen.* Der Vf. bespricht (Schluß der Arbeit C. 1929. II. 2428) die wichtigsten industriellen Anwendungen der *Vanadinverbb.* Die physiol. Wrkg. der V-Verbb. ist eine gefäßverengende u. atemlähmende. Auf das Nervensystem wirken erst größere Mengen ein u. verursachen Unruhe, Schwäche etc. Die Ausscheidung erfolgt mit den Faeces. V-Salze werden innerlich bei Anämie u. Tuberkulose, äußerlich bei Wunden u. Abszessen verordnet. In der Färberei findet V als Katalysator bei der Anilinschwarzherst. Verwendung, ebenso bei der Tintenfabrikation. V-Siccativ verkürzt die Trockendauer der Firnisse erheblich. Die pilztötende Wrkg. des Schwefels wird durch V_2O_5 -Zusatz vervielfacht. Ferner kann noch V in der Photographie u. bei der Herst. von ultraviolettundurchlässigen Gläsern angewandt werden. (Journ. Soc. chem. Ind. 48. 895—901. 13/9. 1929.) FARKAS.

H. Petersen, Berlin, *Verfahren zur Gewinnung von Schwefelsäure mit Hilfe von N-Oxyden in Türmen oder turmartigen Vorr. ohne Bleiauskleidung.* dad. gek., daß der Prozeß unter geringem Zusatz von W. zwecks Erhaltung einer hochprozentigen H_2SO_4 mit einem solchen Geh. an Nitrosylschwefelsäure so geleitet wird, daß die vom Produktionsturme abfließende Säure den gleichen Geh. an Nitrose aufweist wie die Auffüllsäure, mit Ausnahme des ersten Turmes, bzw. der ersten Türme bei paralleler Schaltung, in welchen die endgültige Denitrierung u. Konzentrierung der Säure erfolgt. (Russ. P. 6713 vom 4/8. 1925, Auszug veröff. 31/10. 1928.) RICHTER.

Hugo Petersen, Berlin-Steglitz, *Herstellung hochkonzentrierter Handlungsschwefelsäure durch Einw. von Gasen von SO_2 auf eine bei dieser Einw. nitros bleibende Lsg. von $\text{SO}_2(\text{OH})\cdot\text{O}\cdot\text{NO}$ in starker, im wesentlichen N_2 -freier Handlungsschwefelsäure von über 55° Bé. gemäß D. R. P. 434200, dad. gek., daß man mit einem bestimmten Vorrat dieser Lsg. ohne Entbindung von N-Oxyden auf beliebig große Mengen von Gasen von SO_2 wiederholt einwirkt. (D. R. P. 463 828 Kl. 12i vom 2/4. 1924, ausg. 5/10. 1929. Zus. zu D. R. P. 434 200, C. 1929. II. 2591.) DREWS.*

National Processes Ltd., England, *Darstellung von Oxydationskatalysatoren für Gase, die mit Luft oder Sauerstoff gemischt sind.* Zur Oxydation der Gasmische, insbesondere von SO_2 mit Luft, wird $\text{Cr}(\text{OH})_3$ als Hydrogel gefällt, durch Adsorption mit einer oder mehreren unl. oder ll. Basen, wie CaO , NiO , ZnO beladen u. bei ca. 350—400° im Luftstrom erhitzt. (F. P. 659 644 vom 29/8. 1928, ausg. 1/7. 1929. E. Prior. 6/9. 1927.) NAUMANN.

Chemiczny Instytut Badawczy, Warschau, *Verfahren und Vorrichtung zur gleichzeitigen Gewinnung von Wasserstoff und Stickstoff durch Zersetzung von aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen oder deren Gemische.* In der ersten Phase des Verf. werden durch die mit einer feuerfesten M. gefüllten Reaktionszonen die KW-stoffe enthaltenden Gase u. ein O-haltiges Gas geleitet, dort sorgfältig vermischt u. der Oberflächenverbrennung unterworfen. Nach ausreichender Erhitzung des App. wird die Zufuhr der Verbrennungsgase unterbrochen u. in entgegengesetzter Richtung werden der h. Füllmasse die KW-stoffe zugeführt, u. in H_2 , der abgeführt wird u. in Ruß gespalten, der in der nachfolgenden Heizperiode verbrannt wird. Ein Teil des Rußes wird aber von den Zersetzungsgasen mitgerissen u. in besonderen Entstaubungskammern wiedergewonnen. Die in der ersten Phase gebildeten, aus N_2 u. CO_2 (u. H_2O)

bestehenden Verbrennungsgase können zur N-Gewinnung verwendet werden. (Poln. P. 9558 vom 14/11. 1927, ausg. 14/1. 1929.) SCHÖNFELD.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Gewinnung von Alkalihydroxyden*. Geschmolzenes NaOH, KOH oder Mischungen beider werden aus konz. Laugen durch Verdampfen in einem geneigten Drehrohr, dessen Innenfläche von Lauge oder Schmelze bedeckt ist, gewonnen. Das Rohr wird elektr. beheizt u. kann aus Ag bestehen oder versilbert sein. Unedlere Metalle können verwandt werden, wenn die Verunreinigung des Prod. durch Metalloxyde zulässig ist. (E. P. 306 935 vom 22/1. 1929, Auszug veröff. 24/4. 1929. Prior. 29/2. 1928.) JOHOW.

Eagle Picher Lead Co., Cincinnati, Ohio (übert. von: Zoltan de Horvath, Riverside, Illinois), *Herstellung von Rohschwefelbarium*. Ein Gemenge von 2000 T. Baryt u. 600 T. Kohle u. 200 T. Kalkstein wird im Drehrohrofen bis zum Schmelzen erhitzt. (A. P. 1 723 138 vom 12/10. 1926, ausg. 6/8. 1929.) DREWS.

Union Chimique Belge Soc. an., Brüssel, *Ammoniumsulfat*. Bei der Abscheidung von festem $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ aus Lsgg. dieses Salzes, welche zum Waschen von Kokerei-, Verbrennungsgasen u. dgl. verwendet worden sind, wird den vom $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ getrennten Mutterlaugen ständig ein Teil des W. entzogen. Zu diesem Zweck wird das gel. NH_3 in einem mit Rückflußkühler versehenen Kessel teilweise vom gel. NH_3 befreit, aus einem Anteil der gekochten Fl. durch Erhitzen mit CaO das NH_3 völlig ausgetrieben, die rückständige Fl. verworfen u. der Rest der Lsg. zum Waschen weiterer Gasmengen verwendet. (E. P. 309 852 vom 7/6. 1928, Auszug veröff. 12/6. 1929. Prior. 16/4. 1928.) KÜHLING.

Montan- und Industrierwerke J. Dav. Starck, Tschechosl., *Verfahren zur Gewinnung einfacher Aluminium- oder Chromverbindungen aus durch Eisen verunreinigten Lösungen*. Die Lsgg. werden mit alkal. Stoffen (NH_3) in Ggw. von H_2S oder $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ derart behandelt, daß die Lsg. schwach sauer bleibt; hierbei scheidet sich die Hauptmenge des Al oder Cr aus, während das Fe in Lsg. bleibt. (Tschechoslowak. P. 28 994 vom 9/3. 1926, ausg. 10/6. 1929.) SCHÖNFELD.

Maurice Jacmart, Lucien Pellereau und Guenhail Le Bris, Frankreich, *Herstellung von eisenfreiem Titanoxid*. Der Na_2CO_3 -Aufschluß geeigneter Ti-haltiger Mineralien wird mit H_2SO_4 behandelt. Die entstandene Titansulfatlsg. wird entweder elektrolyt. reduziert, wobei die Anode aus Pb u. die Kathode aus einer porösen Zelle besteht. An Stelle der elektrolyt. Behandlung kann auch eine solche mit SO_2 stattfinden. Endlich wird die Ti-haltige Lsg. in Ggw. von SO_2 oder NaHSO_3 hydrolysiert. Das Endprod. wird mit H_2SO_4 -haltigem W. ausgewaschen u. bei 900 bis 1000° calciniert. (F. P. 663 068 vom 23/10. 1928, ausg. 16/8. 1929.) DREWS.

Norsk Hydro-Elektrisk Kvaestofaktieselskab, übert. von Birger Fjeld Halvorsen, Oslo, *Herstellung von wasserlöslichen Alkalimetallsilicaten*. Natürlich vorkommende Silicate, wie Leucit, Labradorit u. ä., werden zunächst in üblicher Weise mit einer Saure, z. B. HNO_3 , behandelt. Die entstandene hydrat. poröse u. sehr reine SiO_2 wird zusammen mit einem Alkalinitratgemisch auf unterhalb des F. der M. liegende Temp. erhitzt. Arbeitet man bei etwas höherer Temp. u. unter Druck, so erhält man ein ungewöhnlich poröses u. leicht in W. l. Prod. Man kann auch von Diatomeenerde ausgehen u. diese z. B. mit Alkalinitrat auf 600° erhitzen. (A. P. 1 718 292 vom 14/5. 1925, ausg. 25/6. 1929. N. Prior. 19/5. 1924.) DREWS.

Eduard Donath und H. Leopold, Der Braunstein u. seine Anwendd. Stuttgart: F. Enke 1929. (23 S.) gr. 8°. = Sammlung chemischer u. chemisch-techn. Vorträge. N. F. H. 2. M. 2.20; Subskr.-Pr. M. 1.80.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

Antonio Madinaveitia und Alfredo Bootello, *Chemische Untersuchung des „Sandzements“*. Vff. suchen die merkwürdig guten mechan. Eigg. des Sandzements durch chem. Analyse zu erklären. Die Annahme, daß die große Sandmenge eine feinere Mahlung des Klinkers als im gewöhnlichen Zement bedinge, läßt sich aus der Analyse des Siebdurchganges u. -rückstandes nicht bestätigen. Dagegen scheint eine Erklärung als Kolloiderscheinung möglich: Sandzement braucht zum Abbinden mehr W. als gewöhnlicher Zement, er erleidet, nach der D. zu schließen, beim Abbinden eine größere Kontraktion, als aus der des gewöhnlichen Zements zu erwarten wäre. Aus der W.-Aufnahme, bzw. -Abgabe wird geschlossen, daß das Porenvolum bei Sandzement etwas

geringer ist als bei gewöhnlichem Zement. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 27. Techn. Teil 164—67. Juli/Aug. 1929. Madrid.)

R. K. MÜLLER.

A. H. M. Andreasen, *Ein Apparat für die Dispersoidanalyse und einige Untersuchungen damit*. Unter Mitwirkung von **W. Jensen** und **J. J. V. Lundberg**. Vf. beschreibt einen einfachen App. zur Dispersoidanalyse aus dem Sedimentationsgleichgewicht. Die zu analysierenden Proben werden während der Sedimentation mit Hilfe einer Pipette entnommen, die während des Vers. im Sedimentationszylinder verbleibt. Für Einzelheiten des App., sowie Versuchsmethodik muß auf das Original verwiesen werden. Die Probeentnahmen rufen keine Störung des Sedimentationsgleichgewichtes hervor, so daß ein erneutes Homogenisieren nach jeder Entnahme nicht erforderlich ist. Die Methode wird benutzt zur Prüfung des TUORILASchen Kriteriums für orthokinet. Koagulation. Die Verss. wurden ausgeführt mit Aufschlämmungen von dän. Kugelflint in 0,01-mol. CaCl₂-Lsg. u. 0,02-mol. HCl als Koagulatoren. Eine gewisse Übereinstimmung mit der TUORILASchen Auffassung war im Falle des CaCl₂ festzustellen. Vf. führt Feinheitsbest. an Aufschlämmungen von Kaolin, Blanc fixe u. Portlandzement aus. Zur Verhinderung der Koagulation diente in den ersten beiden Fällen K-Citrat als Peptisator. Portlandzement wurde in reinem Alkohol unter Zus. von 0,0005 Mol. CaCl₂/l aufgeschlämmt, doch tritt auch hier geringe Koagulation ein. (Kolloid-Ztschr. 49. 253—65. Nov. 1929. Kopenhagen, Kgl. Techn. Hochsch., Lab. f. Mörtel, Glas u. Keramik.)

LINDAU.

José Ranedo, *Eine Schnellmethode zur Unterscheidung von gefällttem und durch Pulverisieren von Kalk und Kreide gewonnenem Calciumcarbonat*. Gefälltes CaCO₃ zeigt eine größere D. als solches natürlichen Ursprungs. Zur Unterscheidung beider wird folgendes Verf. empfohlen: gleiche Gewichtsmengen (0,5 g) werden mit derselben Menge W. (10—15 ccm) versetzt, von Hand geschüttelt u. die Suspension in einer handbetriebenen Zentrifuge behandelt. Die überstehende Fl. ist, gleiche Behandlung vorausgesetzt, bei gefälltem CaCO₃ klar, bei natürlichem getrübt. Das Vol. des Nd. ist im ersten Falle kleiner als im zweiten. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 27. Techn. Teil 168—70. Juli/Aug. 1929. Madrid, Zentralzollab.)

R. K. MÜLLER.

G. Polysius Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Ofenauskleidungen*, dad. gek., daß ein feuerfester Stoff, wie z. B. Schamotte, Zement oder Mischungen von Schmelzement u. Korundkörnungen o. dgl., in eine z. B. aus feuerbeständiger Gußeisenlegierung hergestellte Form eingebracht oder eingestampft wird, worauf die dem Ofeninnern zugewendeten Teile dieser Form nach Einsetzen in den Ofen weggeschmolzen werden. — Die Erzeugnisse sind gegen mechan. u. chem. Einw. sehr widerstandsfähig. (D. R. P. 484 531 Kl. 80c vom 29/9. 1927, ausg. 16/10. 1929.)

KÜHLING.

Gustav Keppeler, Hannover, *Schmelzen von Glas unter Verwendung von Alkalisalzen oder ähnlich leicht schm. Stoffen mit Ausnahme der Chloride*, dad. gek., daß das pulvrige Gemenge nicht sogleich der zur Schmelzung unter Glasbildg. ausreichenden Temp., sondern nur einer zur Bldg. des Pulvers ausreichenden Erhitzung mit so langsamem u. bis zu solchem Betrage geführtem Temp.-Anstieg unterworfen wird, daß die unterhalb der Bildungstemp. des Glases möglichen Umsetzungen durch die ganze M. hindurch gleichmäßig eintreten u. etwa entstehende Rk.-Gase nahezu vollständig entweichen, bevor das eigentliche Schmelzen eintritt. — Zweckmäßig wird das pulvrige Gemenge vor der Erhitzung brikkettiert. (D. R. P. 484 594 Kl. 32a vom 16/6. 1926, ausg. 13/10. 1929.)

KÜHLING.

Kunsthahn G. m. b. H., Wiesbaden, *Material für Gußporzellan zur Erzeugung künstlicher Zähne und Verfahren zu seiner Herstellung*, dad. gek., daß man eine zähfl. Porzellanm. auf einer chem. neutralen Unterlage flach ausgießt, nach dem Erkalten zerteilt u. die Bruchstücke hierauf erneut so weit in Fluß bringt, daß sie Tropfenform annehmen u. dabei eine möglichst kleine u. glatte Oberfläche erhalten. — Die Ausgangsm. soll aus erbsengroßen u. wesentlich erbsen- oder tropfenförmigen Einzelkörnern bestehen. (D. R. P. 485 043 Kl. 80b vom 8/9. 1927, ausg. 25/10. 1929.)

KÜHLING.

J. Baxter, London, und **H. P. Fletcher**, New York, *Plastische Massen*. MgCl₂-Lsg., die bei der Herst. von Mg-Zement verwendet wird, behandelt man mit einem Oxydationsmittel, z. B. mit KMnO₄-Lsg., um einen Teil bzw. das gesamte Chlorid in Oxychlorid zu verwandeln, bevor es in der üblichen Weise mit MgO vermischt wird. Auf diese Weise wird in dem fertigen Zement ungebundenes Chlorid vermieden. (E. P. 314 004 vom 14/8. 1928, Auszug veröff. 14/8. 1929. Prior. 21/6. 1928.)

SARRE.

L. E. G. Eriksson, P. Dahlén und J. Hedberg, Södertälje, Schweden, *Baustoffe*. Geschlämmer Ton wird agglomeriert u. mit Mischung von W., Sand, gegebenenfalls Zement u. fein verteiltem Kalkschiefer vermengt. (Schwed. P. 62 408 vom 18/9. 1923, ausg. 15/2. 1927.) KÜHLING.

R. Karlberg, Norrköping, *Straßenbau*. Als Bindemittel für die beim Straßenbau gebrauchten Füllstoffe wird fl. Sulfitablauge verwendet u. es werden den Massen hygroskop. Stoffe zugesetzt. (Schwed. P. 62 128 vom 12/10. 1925, ausg. 7/12. 1926.) KÜHLING.

Amiesite Asphalt Co. of America, Philadelphia, übert. von: Samuel S. Sadtler, Springfield, Township, V. St. A., *Behandeln von Steinklein*. Für die Zwecke des Straßenbaus zu verwendendes Steinklein wird, zweckmäßig durch Erhitzen getrocknet u. mit einem wasserunl. Stoff, vorzugsweise einem eine Fettsäure enthaltendem Asphaltöl imprägniert. (A. P. 1 730 245 vom 24/3. 1927, ausg. 1/10. 1929.) KÜHLING.

Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger Akt.-Ges., Flörsheim a. M., *Herstellung eines kalt verarbeitbaren Straßenbaumaterials* aus Gesteinsmischungen u. Lsgg. von natürlichem oder künstlichem Asphalt, dad. gek., daß als Lösungsm. für den Asphalt bei n. Tempp. fl. Ölsäuren, Fettsäuren, Harzsäuren oder Naphthensäuren u. dgl. verwendet werden. — Zweckmäßig werden dem Gestein vor oder nach dem Zumischen der Asphaltlsg. Oxyde, Hydroxyde oder Carbonate der Leicht- u. Schwermetalle, z. B. CaO, zugesetzt. (D. R. P. 484 641 Kl. 80b vom 7/1. 1928, ausg. 17/10. 1929.) KÜHLING.

Pietro Montanari, Il cementista del cemento armato. Milano: U. Hoepli (U. Allegretti) 1929. (XV, 164 S.) 24°. L. 8.50.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

H. Lundegårdh und H. Burström, *Untersuchungen über die Einwirkung von Beizmitteln auf verschiedene Keimungsbedingungen*. Übersicht. (Kungl. Landtbruks-Akad. Handlingar Tidskr. 1929. 205—26. 1929.) WILLSTAEDT.

Anneliese Niethammer, *Permeabilitätsstudien an Pflanzenzellen im Zusammenhange mit der Quecksilberbeizung der Samen*. (Vgl. HEUBNER, C. 1929. I. 2097.) Die Gewichtszunahme von Weizenkörnern bei 1-std. Quellung (20° in W. u. 0,25%_{ig}. Beizfl. von Uspulun, Germisan, Ostan u. Kalimat wird gemessen u. aus der Gewichtserhöhung die bei der Quellung aufgenommenen Hg-Mengen geschätzt; es ergeben sich Werte, die ungefähr den Angaben von HEUBNER u. STOCK u. ZIMMERMANN (C. 1929. I. 703) entsprechen. Die Fähigkeit verschiedener organ. Hg-Verbb., in das Sameninnere zu permeieren, wird histochem. untersucht, u. zwar für Hg-p-Toluolsulfamid (mit KJ rotgelbe Täfelchen), Mercuriacetat (mit KJ rote Plättchen), Hg-Salicylat (mit KJ schwach gelbe Krystalle), Hg-Tannat (mit KJ gelbe Platten), Benzaldehyddimercuriacetat, Thiokresolquecksilber (mit KJ gelbe Platten), Nitrophenolquecksilbersulfat (mit KJ rote Nadeln), α -Chlornaphthylquecksilberchlorid, Äthanolquecksilberchlorid, ferner für folgende Beizmittel: Uspulun = Chlorphenolquecksilber (mit KJ rote Plättchen), Germisan = Cyanmercurikresol, Kalimat u. Ostan. Der Eintritt vieler dieser Substanzen wird durch die semipermeablen Wände des Weizenkorns ganz oder teilweise verhindert. Bei 1-std. Einw. 0,1%_{ig}. Lsgg. dringen in das Korninnere ein HgCl₂, Hg(NO₃)₂ u. Hg(CN)₂, nicht HgSO₄. Unterss. an den Wurzeln vorgekeimter Körner von Zea Mays in 0,1%_{ig}. Lsgg. u. Aufschwemmungen von Hg-Verbb. ergeben, daß diese im allgemeinen viel weniger schädlich sind, als bisher angenommen wurde. Sehr harmlos für die Wurzeln u. sehr schwer permeabel waren: p-Thiokresolquecksilber, Hg-Tannat, Hg-p-Toluolsulfamid, Benzaldehyddimercuriacetat, Chlornaphthylquecksilberchlorid, Äthanolquecksilberchlorid; bedeutend schädlicher u. bedeutend leichter permeabel waren: Mercuriacetat, Hg-Salicylat, Nitrophenolquecksilbersulfat, Hg(CN)₂, HgCl₂, HgSO₄, Hg(NO₃)₂, Hg(SCN)₂. 0,1%_{ig}. Lsgg. von Uspulun dringen nur langsam vor, sehr verd. Lsgg. permeieren sehr rasch; ähnliches Verh. bei Ostan u. Kalimat. 0,1%_{ig}. Germisanlsgg. dringen etwas leichter ein als diejenigen von Uspulun, die Schädigung setzt etwas früher ein; verdünntere Lsgg. verhalten sich wie bei Uspulun. Die meisten Hg-Salze, darunter vor allem die bekannten Beizen, sind also in verd. Lsgg. wohl befähigt, in den Zentralzylinder der Wurzel einzudringen, von wo aus sie rasch weiter diffundieren u. in den Stengel gelangen; diese kleinen aufgenommenen Mengen sind jedoch für die Pflanze harmlos

u. hindern das Wachstum nicht. Wahrscheinlich kommt nur der längeren Hg-Speicherung im Boden Bedeutung zu. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 142. 309—19. Juli 1929. Prag, Dtsch. Techn. Hochsch.) KRÜGER.

Maurice François und Laure Seguin, *Flüssige, nicht mit Wasser mischbare Insektenvertilgungsmittel; Kohlenwasserstoffgemische; Tetrachlorkohlenstoff; Nitrobenzol; Naphthalin; Methylsalicylat*. Fortsetzung. (Vgl. C. 1928. II. 931.) Beschreibung eines Untersuchungsanges auf genannte Bestandteile. (Ann. Falsifications 22. 226—32. April 1929.) GROSZFELD.

Verein für Chemische und Metallurgische Produktion, Aussig a. E., *Düngemittel*. Ein Gemisch von Rohphosphat mit Superphosphat wird erhitzt u. gemahlen. (Tschechoslowak. P. 28 961 vom 20/2. 1923, ausg. 10/6. 1929.) SCHÖNFELD.

Antoine Sansone Capogrosso, Frankreich, *Insektenvertilgungsmittel*, bestehend aus einer wss. Lsg. eines *Alkalicyanids*, gegebenenfalls unter Zusatz von CuSO_4 u. $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. — Die Lsg. wird fein zerstäubt u. HCN durch die CO_2 der Luft oder auch der Pflanzen langsam entwickelt. Das Pb-Salz dient zur Herabsetzung der Alkalität, das Cu-Salz besitzt antikryptogame Wrkg. (F. P. 659 739 vom 8/8. 1928, ausg. 2/7. 1929.) SARRE.

F. A. Massa, *Química analítica cuantitativa aplicada a la Química agrícola*. Barcelona: Labor 1929. (408 S.) 4^o. Encuad. M. 25.—.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

Hermann Bartsch, *Die Eisenerz-Aufbereitungsanlage in Atalayon (Spanisch-Marokko)*. Grobvers. über die Anreicherung von Geröllern, genannt Chirta, des Monte Uixan in Spanisch-Marokko bei der *Compañía Española de Minas del Rif* zeigten, daß eine naßmechan. Aufbereitung dieser Erze wirtschaftlich ist, wobei Erzielungen von mindestens 60% Fe u. höchstens 8% SiO_2 sowie 0,15% S entstehen. Auf der Halbinsel Atalayon am Mar Chica wurde dementsprechend eine Aufbereitungsanlage mit einer arbeitstäglichen Leistung von 1100 t Roherz gebaut, deren Einrichtung, Arbeitsweise u. Betriebskosten geschildert werden. (Stahl u. Eisen 49. 1487—90. 10/10. 1929. Köln-Deutz.) WILKE.

Auguste Le Thomas, *Einfluß der Struktur des Gußeisens auf die Veränderungen bei hohen Temperaturen*. Die bei hoher Temp. abgeschiedene Graphitmenge beeinflusst die mechan. Eigg., erleichtert die Korrosion u. verändert die therm. Ausdehnung des Gußeisens. Der Einfluß der Temp.-Behandlung auf die Struktur wird untersucht mittels des CHEVENARDSchen Differentialdilatometers. Ac tritt ein bei 760°. Die Graphitierungstemp. steigt mit dem Durchmesser der untersuchten Stäbe, beträgt für einen Stab vom $r = 16$ mm 665° u. erreicht für $r = 30$ mm 760° (Ac). Bei Stäben mit $r > 30$ mm beginnt die Perlitstruktur. Ar bildet sich bei etwa 675°. Aus den Eigg. der dickeren Stäbe (Erhöhung der Graphitierungstemp., größere Strukturkonstanz usw.) wird geschlossen, daß das langsam abgekühlte Gußeisen beständiger ist als das schnell abgekühlte, welches freies Zementit enthält. (Compt. rend. Acad. Sciences 189. 639—41. 21/10. 1929.) GURIAN.

K. Heitmann, *Über das Verhalten und den Einfluß des Phosphors bei höheren Gehalten im Flußeisen unter besonderer Berücksichtigung von Preßmuttereisen*. Preßmuttereisen muß außer guter Warmbildsamkeit eine gute Bearbeitungsfähigkeit mit schneidenden Werkzeugen besitzen, was durch entsprechenden P-Geh. erreicht wird, der erfahrungsgemäß bei gewöhnlichem Muttereisen 0,25—0,50% betragen soll. Im übrigen entspricht die Zus. dem gewöhnlichen Flußstahl, der Werkstoff enthält 0,05 bis 0,10% C, etwa 0,45% Mn u. ist nicht siliciert. Mangelhaftes Verh. von Preßmuttereisen trat oft als unzureichende Bildsamkeit des Fe beim Pressen auf. Ob dieses Verh. einen Zusammenhang mit dem hohen P-Geh. hat, sollte untersucht werden. Es wurde ermittelt, daß bei der Herst. von Preßmuttereisen im bas. Martinofen starke Rückphosphorungen möglich sind, die gegen Ende des Frischprozesses oder in der Pfanne Rotbruch des Fe hervorrufen können. Beim Lösen von Fe in HCl zur Prüfung des Aufbaues von Preßmuttereisen entweicht ein Teil des P in Form von Phosphorwasserstoffen, der Rest bleibt in der salzsauren Lsg. zurück. Die verflüchtigte P-Menge nimmt sowohl mit zunehmendem P- wie mit zunehmendem C-Geh. des Fe u. mit der Stärke der Seigerung ab, sie ist beim Lösen des Fe in verd. HCl geringer als beim

Lösen in konz. Eine vorherige Wärmebehandlung des Preßmutterciscens hat keinen Einfluß auf die Menge des verflüchtigten P, die Löslichkeit des P erfährt dadurch keine Änderung, im Gegensatz zu dem Verh. des C. Nach den angestellten Lösungsverss. tritt im Preßmuttereisen wahrscheinlich kein freies Phosphid auf. — Das Gefüge besteht aus zwei getrennten Bestandteilen (aus einem P-reichen-C-armen u. einem P-armen-C-reichen). Die Korngröße schwankt sehr, jedoch ist das Korn in der Gasblasenzone immer grob, für die Korngröße außerhalb dieser Zone besteht im wesentlichen dieselbe Abhängigkeit von der Wärmebehandlung wie beim weichen Flußeisen. Die Bearbeitbarkeit nimmt mit zunehmendem P-Geh. des Fe ab, mit steigender Preßtemp. bis etwa 1000° zu. Aus diesen Tatsachen ergeben sich folgende Schlußfolgerungen: Ein zu hoher P-Geh. an sich, oder bei üblichem P-Geh. können die Stärke der Seigerung — vor allem starke Gasblasenseigerung — die Ursache für schlechte Verarbeitungsfähigkeit sein. Es erscheint deshalb ratsam, den P-Geh. möglichst an der unteren Grenze zu halten (etwa 0,3⁰/_n) u. außer den allgemeinen Maßnahmen zur Verhütung von starken P-Seigerungen die Gasblasenseigerung durch Zusatz einer entgasenden Legierung einzuschränken. (Mitt. Forsch.-Inst., Vereinigte Stahlwerke A.-G., Dortmund 2. 57—71. 1927.)

WILKE.

Axel Hultgren, *Krystallisation und Seigerungserscheinungen in 1,10-prozentigen Kohlenstoffstahlingsols kleinerer Größen*. Unter den kleineren Oberflächenkrystallen unregelmäßiger Orientierung, die die zuerst erstarrte Haut bilden, entwickeln sich einige längere Krystalle, die während des Wachsens Systeme paralleler, teilweise unterbrochener, dünn-kreuzförmiger Stäbchen bilden. Die durchschnittliche Richtung der längeren Krystalle ist an ihrer Basis senkrecht zu der F.-Isotherme beim Übergang von den Oberflächen- zu den längeren Krystallen. Jeder längere Krystall behält, wenn er nicht deformiert ist, die so festgelegte Richtung durch sein Wachstum bei. Von den Stäbchen wachsen querverlaufende Zweige, die sich weiter verzweigen, u. zwar stets in Richtungen parallel zu den drei tetragonalen Achsen des Krystalls, wodurch eine dendrit. Struktur entsteht. Die dünne Konstruktion der längeren Krystalle gestattet zu einem beträchtlichen Teil ein Zwischenwachsen zwischen den Stäben der benachbarten Krystalle, die in verschiedene Richtungen wachsen. Die wachsende Oberflächenschicht eines Ingots ist deformierenden Beanspruchungen unterworfen, die durch die unterdrückte Stahlkontraktion u. die Ausdehnung der Form hervorgerufen werden. Zwei Ergebnisse davon müssen erwähnt werden: nämlich umgekehrte Seigerung an der Oberfläche u. teilweise Deformation oder Deformation in größeren Mengen der wachsenden Krystalle. In gewissen Krystallen, die als δ-Fe erstarrten u. dann in Austenit übergehen, wird eine sekundäre Struktur, die Transformationsstruktur, gebildet, die oft aus länglichen Körnern besteht. Die Grenzen solcher Körner sind gewöhnlich gebogen, wenn die Transformationsisotherme die Richtung wechselt, sie werden aber bis zu einem bestimmten Grade durch den heterogenen Aufbau der Primärstruktur abgeändert. — Das Innere des Ingots krystallisiert gewöhnlich von unabhängigen Keimen, so daß freie Krystalle geformt werden. Bei gewöhnlichen, d. h. ruhigen Verhältnissen ist eine bestimmte Unterkühlung notwendig, damit die Keime erscheinen. Dementsprechend wachsen die ersten wenigen Keime, die sich bilden, relativ schnell zu großen Gerippen aus, wodurch eine grobkörnige Dendritenstruktur entsteht. Wird aber das Metall bei einer geeigneten Temp., die mit der Temp. der spontanen Krystallisation zusammenfällt oder etwas höher ist, geführt, u. dabei mit genügender Stärke gearbeitet, so erscheinen zahlreiche Krystalle u. eine feinkörnige Struktur wird gebildet. In solchen Krystallen sind die Zweige entsprechend dem geringeren Wachstum u. der wechselseitigen Beeinflussung abgerundet u. kurz, u. der dendrit. Habitus ist nicht so deutlich. Weiter werden die Ursachen der Seigerung allgemein besprochen u. die Wichtigkeit der relativen Bewegung zwischen Fl. u. Festem während des Erstarrens betont. Die Seigerung im Innern eines Ingots geschieht auf drei Arten: \wedge -Struktur in einer Zwischenzone, \vee -Seigerung in der axialen Region u. (positive u. negative) Seigerung durch Sedimentation in der axialen Region. Dabei wird angenommen, daß die ersten beiden Formen der Seigerung durch die Bewegung der Fl. in der pastenartigen Zone, d. h. der Zone zwischen der festen Grenze u. der Zone der suspendierten Krystalle u. Deformation dieser Zone bewirkt wird, die sich aus dem Zusammenziehen der äußeren Teile der Zone ergeben. Der Unterschied in bezug auf die Unterkühlung kann auch die Tatsache mitbewirkt haben, daß negative Seigerung in der Achsenregion in einem 12-Zoll-Ingots feinkörniger Struktur hervorgerufen wurde, war aber gering bei grobkörniger Struktur. Die Wrkg. der Abänderung

der Dicke des Ingots auf die \vee -Seigerungen wird hierauf für verschieden große Ingots gezeigt. Ein Ingotprofil wird empfohlen mit starker Verdickung in dem Mittelteil, wo sich die \vee -Seigerungen am leichtesten bilden, u. mit wenig oder keinen Verdickungen an den Enden. — Der untersuchte Stahl hatte etwa 0,20% Si, 0,30% Mn, 0,012% P u. 0,009% S. (Iron Coal Trades Rev. 119. 359—62. 13/9. 1929. Söderfors, Schweden.)

WILKE.

—, *Die Verwendung binärer Legierungen zur Stahldeoxygenation.* Al reagiert mit Eisenoxyd in höherem Maße als Si u. Si wiederum mehr als Mn. Bei der Benutzung von Mn-Si, Si-Al u. Mn-Al entstehen schwierige Probleme. Folgende Betrachtungen müssen stets beim Zusatz irgendeiner binären desoxydierenden Legierung zum Stahl angestellt werden: Die stärker desoxydierenden Legierungen reagieren schneller als die schwächeren u. bilden eine größere Menge Oxyd. Soll der Stahl „ruhig“ werden, so muß genau die richtige Legierungsmenge zugesetzt werden, so daß die Oxyde der schwachen u. der starken Desoxydationsmittel gebildet werden. Solche genauen Zusätze sind vom Standpunkt des Herstellers aus unprakt., denn dies würde eine Analyse von Eisenoxyd in wenigen Minuten nötig machen. Der Geh. der zugesetzten Legierung u. das Verhältnis des einen Elementes zum anderen in der Legierung müssen so abgeändert werden, daß Einschlüsse mit einer wünschenswerten Zus. entstehen. Keine der handelsüblichen Legierungen ergibt solch eine wünschenswerte Zus. der Einschlüsse. Die richtige Anwendung zweier Desoxydationsmittel besteht darin, zuerst die erforderliche Menge des schwachen Mittels, wie Mn, zuzugeben, bis sich das Oxyd gebildet hat, u. durch den Zusatz des stärkeren Mittels dann einen Einschluß zu erhalten, der die annehmbaren Gehalte von jedem Oxyd hat. Soll der Stahl nur unvollständig desoxydiert werden, so enthalten die Einschlüsse etwas Eisenoxyd mit den beiden anderen Oxyden u. die Aussichten für die Bldg. schmelzbarer Einschlüsse, die entfernt werden können, sind günstiger. (Iron Steel Canada 12. 252. Okt. 1929.)

WILKE.

George A. Dornin, Bei der Stahlherstellung gewonnene Schlacken. Der Kippofen als eine Hilfe beim Raffinieren. Der bas. SIEMENS-MARTIN-Ofen hat bei der Stahlreinigung viele Vorteile, die insbesondere auf den stark oxydierenden, aber auch kontrollierbaren Zustand im Ofen zurückzuführen sind. Ist die Oxydationswrkg. beendet, so findet man, daß dies durch den Aufbau einer Schlackendecke mit hohem Geh. an FeO u. Fe₂O₃ ermöglicht worden ist. Versucht man nun, das Bad unter dieser Schlacke zu desoxydieren u. raffinieren, so findet man viele Schwierigkeiten, da man die Desoxydation bei stark oxydierenden Verhältnissen auszuführen beabsichtigt, die sich natürlich nicht ändern, solange man diese Schlacke auf dem Bade beibehält. Die gesamten Eisenoxyde in der Schlacke neigen dazu, sich zu vermehren, was auf die Oxydationswrkg. der Ofenatmosphäre auf das FeO in der Schlacke zurückzuführen ist, u. es ist nicht möglich, diese Eisenoxyde in größerem Maße zu reduzieren, da man sonst auch den P wieder in das Bad zurückbekommt. Um diese u. noch andere Schwierigkeiten zu überwinden, wird vorgeschlagen, mittels des Kippofens das Bad von der Schlacke abzuziehen, nicht umgekehrt. Das Fe muß dann sofort vor atmosphär. Oxydation geschützt werden, d. h. man muß eine Schlackenschicht verwenden, die frei von Eisenoxyden ist. Hierauf muß desoxydiert u. raffiniert werden. Die Oxyde in dem Bade sind am Schluß der Oxydationsphase fast alle l. Oxyde u. können durch Zusätze, von denen Si, Mn u. Al die bekanntesten sind, sehr schnell in die unl. Form übergeführt werden. Diese Oxyde verflüssigen sich schnell gegenseitig, wenn sie im richtigen Verhältnis vorhanden sind, wachsen durch kolloidale Wrkg. u. gehen schließlich in die Schlacke. Dies geht genügend schnell vor sich, die einzig notwendigen Sachen zur Vollendung sind die Temp. zur Aufrechterhaltung der Flüssigkeit u. Rührung zur Hervorbringung der kolloidalen Wrkg. Die unl. Oxyde dürfen aber nicht auch das FeO mit verflüssigen, sondern müssen es reduzieren, da ja sonst FeO mit in die Schlacke geht, was doch gerade vermieden werden soll. Verss. mit den drei oben angegebenen Elementen sind im Gange. (Iron Coal Trades Rev. 119. 577. 18/10. 1929.)

WILKE.

—, *Faktoren bei der Herstellung von Eisenschwamm.* Die Eisenoxyde können durch Erhitzen mit gasförmigen oder festen Red.-Mitteln reduziert werden. Diese Red. zu metall. Fe ist ein stufenweiser Prozeß. Die Red.-Geschwindigkeit der Eisenoxydteilchen hängt von einer Anzahl Faktoren ab: Größe der Teilchen u. physikal. Struktur des Oxyds; Temp., die die Rk.-Geschwindigkeit der Desoxydation u. die Überführung des CO aus CO₂ u. C kontrolliert; Art, Konz. u. Menge des Red.-Mittels; Schnellig-

keit u. Menge der angewandten Hitze. Erze mit großem Gangartgeh. sind sowohl für die Tieftemp.- u. direkten Verff. wie auch im Hochofen ungeeignet. Wenn die Kohle mehr S enthält als das Erz, so absorbiert letzteres während des Red.-Verf. S aus der Kohle. In einem Falle absorbierte ein Erz mit 0,15% S aus einer Kohle mit 4,48% S dieses Element stark, u. der Eisenschwamm enthielt die achtfache Menge S der des ursprünglichen Erzes. Erze mit solch hohen S-Gehalten können nicht zur Herst. von Eisenschwamm verwendet werden, der später in Fe oder Stahl übergeführt wird, wohl aber für Eisenschwamm, der zum Fallen von Cu u. in Pb-Laugungsverff. benutzt wird. Der S-Geh. des Eisenschwamms wird am besten nicht im SIEMENS-MARTIN-Ofen verringert, sondern im elektr. Ofen. Die Kosten des Entfernens des S durch Raffination im elektr. Ofen wachsen mit ansteigendem S-Gehalt. (Iron Steel Canada 12. 251—52. Okt. 1929.) WILKE.

H. von Forster, *Das Hedderheimer Kupferwerk*. Allgemeine Beschreibung der Entw. u. des Aufbaues des Kupferwerkes zu Hedderheim seit frühesten Zeiten bis zur Ggw. u. Angabe der dort hergestellten Kupfer-, Messing- u. Aluminiumfabrikate. (Mitteilungen der Metallgesellschaft Frankfurt a. M. 1. Nr. 2. 21—29. Nov. 1929.) SPETER.

Harmon E. Keyes, *Die Entwicklung des Kupferextraktionsverfahrens*. Die Aufarbeitung bei der Zonica Copper Mining Co., die schieferartiges Gestein verschiedener Sorten als Ausgangsmaterial verwendet, wird beschrieben. Prakt. das ganze Cu-haltige Gestein ist in den Schieferschichten enthalten. Oxyd-Chalk liegt größtenteils in der Carbonatform vor, das sogenannte nichtoxyd. als Chalkocit, Tenorit u. Cuprit. Die Eigentümlichkeiten dieses Erzes sind: mehr Feines, leichteres Auslaugen, wenn die durch das Feine hervorgerufenen Schwierigkeiten überwunden sind, u. etwas höherer Kupferoxydgehalt. Das Feine, das in den Laugesäulen Kanalbdgg. verursacht ist vor allem primären Ursprungs, die Kaolinfüllung der Schiefer-säume. Sekundäres Feines hat, wenn es über 150 Maschen groß ist, wenig oder keinen Einfluß. Die durch das Feine hervorgerufenen Störungen werden vermieden, wenn man das Feine getrennt durch Rührerauslaugung mit darauffolgendem Säureklassieren behandelt. Das Verf. u. die Apparatur werden dann beschrieben. Eine 5%ig. Cu-Lsg. wird hergestellt, deren Cu durch Schrott ausgefüllt wird. (Engin. Mining Journ. 128. 545—47. 5/10. 1929. Miami [Ariz.]) WILKE.

H. Sieglerschmidt, *Beitrag zur Erkenntnis der elastischen Eigenschaften der Leichtmetalle*. Es handelt sich um einen Bericht über die Ergebnisse von Verss. zur Ermittlung der Dehnungs- u. Querkontraktionszahlen von Duralumin, Lantal u. Elektron u. die Änderung dieser Zahlen mit dem Zustande des Materials. Die Kennziffern α (E) („Dehnungszahl nach BACH“), α_0 („Querkontraktionszahl“), ν („kub. Kompressibilität“) u. μ (POISSONsche Zahl) der elast. Eigg. wurden für den veredelten, geglähten u. gereckten Zustand des Materials festgestellt. Sie weichen bei Duralumin u. Lantal für den geglähten u. gereckten Zustand nach ein- bis zweitägiger Lagerung der Stäbe nur um einige Prozent von den im ungeredkten Zustande gefundenen Werten ab u. sind mit der Zeitdauer der Lagerung nach dem Recken veränderlich. Es ist anscheinend erforderlich, die Stäbe nach dem Recken wochenlang zu lagern, ehe ein annähernd stabiler Zustand eintritt. Die elast. u. plast. Formänderungen der Werkstoffe waren nach einer Reckung um 0,2% der Meßlänge auffallend stark verändert (Einfluß innerer Spannungen). Die Querkontraktion war im allgemeinen stärker durch die vorangegangene Reckung beeinflusst als die Dehnung. Weitere Gesetzmäßigkeiten in der Abhängigkeit der elast. Dehnung u. Querkontraktion von Spannung u. Reckgrad waren innerhalb des geringen Streuungsgebietes der Versuchswerte nicht deutlich erkennbar. (Metall-Wirtschaft 8. 843—46. 30/8. 1929. Berlin-Dahlem, Staatliches Materialprüfungsamt.) WILKE.

von Göler und G. Sachs, *Die Veredlung einer Aluminiumlegierung im Röntgenbild*. Ausführlichere Wiedergabe der bereits C. 1929. II. 1583 referierten Arbeit. (Metall-Wirtschaft 8. 671—80. 12/7. 1929. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Metallforschung.) FABER.

A. R. Page, *Über das Anlassen von Aluminiumlegierungen mit hoher Dehnung*. Der Vf. macht auf die vergütbaren Al-Legierungen aufmerksam. Er betont die Notwendigkeit, die Vergütungtemp. scharf zu kontrollieren. (Chem. News 139. 102—04. 16/8. 1929.) FABER.

Ch. L. Ackermann, *Untersuchungen an Blei-Magnesium-Legierungen*. Der Vf. bestimmt an untereutekt. Mg-Pb-Legierungen, auch an solchen mit geringen Zusätzen von anderen Metallen (Al, Zn, Tl, Sn, Ni, Cu), deren Härte, Druckfestigkeit, Zähigkeits-

werte u. Gleitbeanspruchungen. Er findet: Die physikal. Werte von untereutekt. Pb-Mg-Legierungen werden durch Zusätze anderer Komponenten nicht beeinflusst u. halten sich im Rahmen der zinnarmen Legierungen des reinen ternären Systems Pb-Sb-Sn. Bei der Gleitbeanspruchung unter halbflüssiger Reibung ist die Abnutzung einer Pb-Mg-Legierung mit Zn-Zusatz größer; diese Legierung hat aber günstigere Gleittemp. bei längerer Laufzeit als das ältere Eisenbahn-Einheitsmetall (5% Sn, 15% Sb, 80% Pb). Alle Mg-Pb-Legierungen haben große Transkristallisationsspannungen u. reißen nach längerem Lagern längs der Kristallisationsgrenzflächen auf; sie weisen also gegenüber den billigeren u. leichter zu behandelnden zinnarmen Pb-Sb-Sn-Lagermetallen keinen Vorteil auf. (Metall-Wirtschaft 8. 701—02. 19/7. 1929. Dortmund.)

FABER.

W. L. Fink und R. S. Archer, *Röntgenstrahlen als ein Hilfsmittel in der Metallindustrie*. Vor 2 Jahren wurde zur Feststellung, ob dieses Verf. vom kaufmänn. Standpunkt aus prakt. ist, eine Röntgenabteilung den Werken in Cleveland angeschlossen, die Sandguß, Dauerformguß, Spritzguß u. Schmiedestücke aus Al u. Mg herstellen. Wegen der guten Ergebnisse wurde dann die neue Gießerei in Fairfield gleich mit dieser Einrichtung versehen. In dieser Arbeit wird gezeigt, wie die erste Röntgenstrahleneinrichtung zum allgemeinen Vorteil verwendet worden ist. Um die bei der Röntgenstrahlenanwendung erhaltenen Bilder richtig auszuwerten, war es oft notwendig, diese Bilder mit Beweisen, die durch andere Verf. erhalten wurden, wie maschinelle Bearbeitung, Bruch, mkr. Unters., mechan. Prüfung usw., in Beziehung zu setzen. Eine kurze Beschreibung der Herst. der radiograph. Bilder enthält wohlbekannte Tatsachen u. Methoden neben neuen Mitteilungen über die Exponierungszeiten u. einige Spezialmethoden. Die Exponierungszeit kann bei hoher Voltspannung u. verbesserter Qualität des Bildes durch Anwendung von Pb-Schirmen verkürzt werden. Ein Pb-Blatt wird in Berührung mit beiden Seiten des Filmes gebracht. Dies wirkt auf der Röhrenseite des Filmes wie ein Filtersieb, u. beide wirken verstärkend. Das beruht darauf, daß das Pb Energie absorbiert, die sonst durch den Film gehen würde, ohne die Emulsion zu beeinflussen, u. verwandelt sie in Röntgenstrahlen mit längerer Wellenlänge. In dieser Form ist dann die vom Film absorbierte Energie viel größer. Auch ein Bestreichen mit Calciumwolframat verkürzt die Exponierungszeit. Es folgen dann weitere Einzelheiten über die Herst. der Aufnahmen, über die Röntgen-einrichtung u. zahlreiche Beispiele der industriellen Anwendung mit vielen Abb., auf die nicht weiter eingegangen werden kann. Zum Schluß werden die Kosten einer solchen Einrichtung u. damit die Grenzen ihrer Anwendung, sowie eine ausführliche Zusammenstellung des Schrifttums gegeben. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 16. 551—99. Okt. 1929. Cleveland, Aluminium Co. of America.)

WILKE.

R. Brill, *Über röntgenographische Teilchengrößenbestimmung. (Ein Beitrag zum Feinbau der Metalle.)* Die Röntgenstrahlen gestatten nicht nur, den Feinbau der Metallkristalle zu erforschen, sie können auch dazu dienen, Auskunft über die Kristallgröße bei Proben, die aus submkr. kleinen Kristallen bestehen, zu erhalten. Vf. führt die auf der Unschärfe der DEBYE-SCHERRER-Ringe beruhenden Methoden von SCHERRER (ZSIGMONDY, Kolloidchemie, 4. Aufl. 404) u. von v. LAUE an. Das letztere Verf. hat der Vf. besonders ausgearbeitet (C. 1928. II. 2620); er benutzt nun diese Methode, um die Teilchengröße des durch therm. Zers. von Eisencarbonyl erhaltenen Fe zu bestimmen. Sie beträgt $1 \cdot 10^{-8}$ cm. (Metall-Wirtschaft 8. 699—701. 19/7. 1929. Oppau, Forschungslab.)

FABER.

W. E. Goodrich, *Volumen-Änderungen während der Erstarrung von niedrigschmelzenden Metallen und Legierungen*. Der Vf. untersucht die Vol.-Änderungen bei der Erstarrung der Metalle Sn, Pb, Bi, Zn u. der Legierungen Pb-Sn, Bi-Sn, Sb-Sn von 0—15% Sb, Pb-Sb von 0—25% Sb, weiter Serien der ternären Systeme Sn-Sb-Cu u. Sn-Pb-Sb, ebenso auch einige Zn-reiche Legierungen, Cu u. Sn oder Cu u. Al enthaltend. In der Arbeit sind das zu den Messungen verwendete Differentialmanometer u. die Arbeitsmethoden (Filtrieren der Legierungen im Vakuum, Ausführung der Messungen in einer N-Atmosphäre) genau beschrieben; auch ältere Methoden u. ihre Fehler sind erwähnt. Der Vf. findet: System Pb-Sn: Das Minimum der Kontraktion (2,28%) während der Erstarrung zeigt eine Legierung von 48% Pb u. 52% Sn; die Kontraktion nimmt proportional einem weiteren Pb oder S-Zusatz zu u. erreicht für reines Sn den Wert von 2,97%, für reines Pb 3,85%. Im festen Zustand bei 183° lösen sich in Pb 20,0% Sn. — Bi dehnt sich während der Erstarrung um 3,47% aus; im System Bi-Sn vermindert sich mit steigendem Sn-Zusatz die Ausdehnung u. geht

bei etwa 50% Sn in eine Kontraktion über. — Die Systeme Sn-Sb u. Pb-Sb zeigen, daß bei der Ausscheidung irgendeines Sb-reichen Mischkrystalls keine plötzliche Vol.-Änderung eintritt. Überhaupt ist bei Sb-Sn u. Sb-Pb-Legierungen die Kontraktion viel geringer als bei Pb-Sn u. Bi-Sn-Legierungen. — Im System Sn-Sb-Cu tritt der Beginn der Ausscheidung des primären Cu-Sn-Krystalls in der Vol.-Temp.-Kurve durch eine Richtungsänderung hervor. Das Zufügen von Cu zu einer Sn-Sb-Legierung vergrößert die Kontraktion, u. zwar ist diese bis zu 1,5% Cu proportional der zugefügten Menge Cu. — Im System Sn-Pb-Sb untersucht der Vf. Legierungen mit 10% Sb u. Pb-Mengen von 0—30%, Rest Sn. Mit steigendem Pb-Geh. nimmt die Kontraktion des Eutektikums zu von 0 bis zu 1,10%; die Gesamtkontraktion steigt jedoch nur bis 8% Pb u. fällt dann. — Für reines Zn ist die Kontraktion 4,48% (Ausdehnung beim Schmelzen 4,69%). Ein Zusatz von Cu u. Sn vergrößert die Vol.-Änderungen, noch; Cu u. Al verursachen eine Verminderung. (Trans. Faraday Soc. 25. 531—69. Okt. 24/1. 1929.)

FABER.

F. Sauerwald, F. Rakoski und U. Schylla, Über die Rücksprunghärte, die Fallhärte und ihre Abhängigkeit von der Temperatur. In einer früheren Arbeit (C. 1925. I. 461) zeigte sich, daß der Rücksprung, der allerdings bei der Fallhärte nur als Korrekturglied bestimmt wird, bei einer Reihe von Metallen in gewissen Temperaturbereichen von der Temp. unabhängig wird. In der vorliegenden Arbeit werden Versuchsergebnisse über die Natur dieser Erscheinung mitgeteilt, wobei eine weitere Analyse der Rücksprunghärte erfolgt. Es war notwendig, die Versuchseinrichtung zur Messung der Rücksprunghärte bei höheren Temp. besonders auszubilden, u. eine Anordnung zu schaffen, bei der die Temp. konstant gehalten u. gut gemessen werden konnte, u. bei der es möglich war, die Oberfläche der Proben vor Oxydation völlig zu schützen. Bei den Verss. ergab sich, daß Al (handelsüblich) u. Cu (Elektrolyt Cu) im Temperaturbereich von 100—300 u. 200—400° eine konstante Rücksprunghärte haben. Ihre spezif. Verdünnungsarbeit ist annähernd linear. Die Rücksprunghärtemessung kann aufgefaßt werden als ein Verf. zur Messung derjenigen Energiemenge, die ein Material unter elast. Verformung aufnehmen kann. Die Rücksprunghärte erscheint dann dabei grundsätzlich abhängig von Dehnungszahl u. Elastizitätsgrenze. Die Temperaturabhängigkeit muß so gedeutet werden, daß Dehnungszahl u. Elastizitätsgrenze derart von der Temp. abhängen, daß in einem gewissen Temperaturbereich ihr Prod. oder eine entsprechende Funktion konstant bleibt. Die Temperaturabhängigkeit der Rücksprunghärte des Fe (0,19% C, 0,085% P, 0,54% Mn, 0,02% Si, 0,07% S, 0,18% Cu) wird in dem untersuchten Bereich im wesentlichen durch die Blaubrucherscheinung bestimmt. (Metall-Wirtschaft 8. 939—42. 27/9. 1929. Breslau, Techn. Hochschule.)

WILKE.

O. Schlippe, Der Cloudburst-Härteprüfer. Der Vf. macht auf einen neuartigen Härteprüfer aufmerksam. Bei diesem fallen Stahlkugeln in einem Rohr auf das zu prüfende Werkstück herab, u. zwar kann durch gleichzeitigen Rücktransport der Kugeln ein wahrer Kugelregen auf das Werkstück niederfallen. Die Fallhöhe kann geändert werden. Der Apparat gestattet, die Oberfläche von Körpern auf unzulässige weiche Stellen abzusuchen; weiter kann er zur Erzeugung einer Kalthärtung auf der Oberfläche von Werkstücken verwendet werden. (Metall-Wirtschaft 8. 702—03. 19/7. 1929. Berlin.)

FABER.

M. v. Schwarz und A. Váth, Der Metallschleuderguß. Ohne auf die wirtschaftlichen Fragen einzugehen, wird ein Überblick über die Entw. des Metallschleudergusses gegeben u. das Schleudergußproblem kurz erläutert. An Hand einiger Unters. wird die Dichte u. das durch die große Abkühlungsgeschwindigkeit der Kokille u. des Verf. hervorgerufene feinkörnige Gefüge gezeigt. Die Störungen der Innenzone durch Erstarrungshohlräume u. Schlacke werden erörtert. An einem Bronze- u. einem Messing-schleuderrohr wird die Seigerung untersucht. Einen ganz porenfreien u. homogenen Goldguß aus legiertem Guß bei Zahnärzten hat OETTINGER dadurch ermöglicht, daß beim Schleudern ein sich selbsttätig über die Gußform stülpende Überfalldeckel eine verlangsamte Abkühlung bewirkt, so daß das Krystallisationsintervall langsam durchschritten wird, u. daher selbsttätig die Homogenisierung der Goldmischkrystalle eintritt. Im Gefüge einer Messingplatte (65,54% Cu, 33,03% Zn, 1,1% Pb) u. von Bronzeplatten (93,5% Cu, 6,5% Sn u. 1/3% P) konnte weder über die Plattenstärke, noch über dem Plattendurchmesser durch Härteunterschiede oder Gefügeänderungen eine Seigerung festgestellt werden. Beim Schleudern des Al scheinen die Gase schlechter aus dem Metall zu entweichen als bei anderen Metallen. (Metall-Wirtschaft 8. 891—99. 13/9. 1929.)

WILKE.

H. Neese, *Über das Schweißen der Metalle*. Eine kurze Darlegung über die Schweißtechnik im allgemeinen u. über Schweißrichtungen. (Metall-Wirtschaft 8. 771—73. 9/8. 1929. Berlin-Zehlendorf.)

WILKE.

Wallace G. Imhoff, *Die Bezugsgrundsätze beim Verzinken*. Da die Beizverhältnisse die Stahloberfläche u. deren Zustand wiederum das Gewicht des abgeschiedenen Zn beeinflussen, so ist es von Interesse, einige prakt. Formen der Stahloberfläche zu untersuchen. Die Stahloberflächen werden durch die chem. Zus. der Stahlmasse, durch die Walztemp., durch die Wärmebehandlung der Oberfläche während oder nach dem Walzen u. durch die Stärke der Stahlbleche beeinflusst. Die Stärke des Stahles beeinflusst seine Behandlung in der Beizlsg. entscheidend. Eine weitere Bedingung, die die Stahloberfläche beeinflusst, ist die Behandlung, die der Stahl beim Blechwalzen erfährt. Um deutlicher zu zeigen, wie das Gewicht des Zn-Überzuges durch die letzte Behandlung u. auch durch die Länge der Beizeit beeinflusst wird, folgt eine kurze Beschreibung des Blechwalzens u. weiter auch Ergebnisse über Verss. mit bestimmten Beizdauern. Aus den Verss. ergibt sich, daß mit längerer Beizdauer der abgeschiedene Zn-Überzug stärker wird. (Iron Age 124. 957—59. 10/10. 1929. Pittsburgh.)

WILKE.

Albert Ernest Faul, West Leederville, West-Australien, *Verfahren und Vorrichtung zur Konzentration von Erzen und anderen Materialien*. Ein Lufterd wird geneigt gelagert und durch geeignete stoßweise Erschütterung derartig bewegt, daß das schwerere Material nach oben wandert; das leichtere Material dagegen wird von der durchströmenden Luft leicht angehoben, so der Schüttelbewegung entzogen u. unter dem Einfluß der Schwerkraft auf dem geneigten Herd nach unten bewegt. Das Verf. eignet sich besonders zur Aufbereitung von Erzen in W.-armen Gegenden. (Aust. P. 13 657/1928 vom 5/6. 1928, ausg. 30/4. 1929.)

HEINE.

International Precipitation Co., übert. von: **Harry V. Welch**, Los Angeles, V. St. A., *Gewinnen von Kupfer, Silber, Blei, Zink und Gold aus Schlacken u. dgl.* Unter die Oberfläche der geschmolzenen Rohstoffe wird ein mit einer Halogenverb., besonders fein verteiltem NaCl, u. einem Brennstoff beladener Luftstrom geblasen. Die Chloride der genannten Metalle werden verflüchtigt. (A. P. 1 730 548 vom 20/4. 1927, ausg. 8/10. 1929.)

KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Paul Weise**, Wiesdorf, und **Erich Reiche**, Leverkusen), *Ausführung von Schmelzelektrolysen*, bei denen der C der Elektroden sich direkt oder indirekt an der chem. Umsetzung beteiligt oder starken physikal. Angriffen ausgesetzt ist, 1. dad. gek., daß die Elektrolyse mit einer oder mehreren Elektroden aus aufgeschüttetem, kohlenstoffhaltigem Material bestimmter Korngröße ausgeführt wird. — 2. Vorr. zur Ausführung des Verf. nach Anspruch 1, dad. gek., daß das kohlenstoffhaltige Material durch Schächte, die gleichzeitig zur Stromzuführung dienen, immer wieder ergänzt wird. — Es wird eine sehr gleichmäßige Stromverteilung bei großer Oberfläche bewirkt. (D. R. P. 484 289 Kl. 40c vom 15/4. 1928, ausg. 14/10. 1929.)

KÜHLING.

Metallgesellschaft Akt.-Ges., Deutschland, *Entfernung von Halogenionen aus Salzlösungen, die zur elektrolytischen Trennung von Metallen dienen*, durch anod. Auflösung von metall. Hg, in einer dem Halogen äquivalenten Menge, worauf man das Halogenquecksilber aus der Salzlsg. abtrennt. (F. P. 664 794 vom 28/11. 1928, ausg. 7/9. 1929. D. Prior. 1/12. 1927.)

M. F. MÜLLER.

Fritz Greiner, Cannstatt, *Guß Eisen*. (A. P. 1 726 433 vom 2/11. 1926, ausg. 27/8. 1929. D. Prior. 2/11. 1925. — C. 1927. I. 1063 [E. P. 260 619].)

KÜHLING.

American Chain Co. Inc., New York, übert. von: **John B. Schlossberg**, Terre Haute, V. St. A., *Puddeleisen*. Abfalleisen u. -stahl werden zusammengegeschmolzen, die Schmelze in eine Reihe von Anteilen zerlegt, diese analysiert, auf ihren Geh. an P, Si, Mn u. C untersucht u. Anteile von ihnen in solchem Verhältnis gemischt, daß eine Mischung von vorher bestimmtem Geh. an diesen Elementen entsteht. Diese Mischung wird gepuddelt. (A. P. 1 730 044 vom 26/4. 1927, ausg. 1/10. 1929.)

KÜHLING.

Hans Bardt, Berlin, *Gewinnung von Antimon- und Zinnsäurehydraten aus Metallsalzlösungen*, besonders Lsgg. von CuSO₄, dad. gek., daß die kolloidale oder suspensioide Antimon- u. Zinnsäure durch Erhitzen auf mindestens 80° u. Verdünnen mit W. gleicher oder höherer Temp. zweckmäßig unter leichtem Umrühren niedergeschlagen u. nach der Abscheidung abfiltriert wird. — Das Verf. ist für die Reingewinnung von Cu oder Verb. des Cu aus Sb u. Sn enthaltenden Kupferlaugen wertvoll. (D. R. P. 484 195 Kl. 40a vom 29/11. 1927, ausg. 15/10. 1929.)

KÜHLING.

Soc. an. pour l'Industrie de l'Aluminium (Aluminium Industrie Akt.-Ges.), Schweiz, *Aluminium*. (F. P. 663 152 vom 29/10. 1928, ausg. 17/8. 1929. D. Prior. 4/2. 1928. — C. 1929. I. 2467 [D. R. P. 466 278].) KÜHLING.

Erfwerk Akt.-Ges., Grevenbroich, *Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von eisenhaltigem Aluminium und eisenhaltigen Aluminiumlegierungen*, dad. gek., daß das gegossene oder mechan. bearbeitete Material längere Zeit hindurch, 20 u. mehr Stdn., Glühtemp. zwischen 475 u. 625° ausgesetzt wird. — 2. dad. gek., daß die Glühtemp. während der Behandlung nach Anspruch 1 ein oder mehrere Male unter 475° gesenkt u. wieder auf die n. Glühtemp. erhöht wird. — Bldg. von Rissen u. dgl. wird vermieden. (D. R. P. 484 097 Kl. 40 d vom 30/8. 1927, ausg. 14/10. 1929.) KÜHL.

Vanadium Corp. of America, Bridgeville, V. St. A. (Erfinder: B. D. Saklatwalla und A. N. Anderson), *Reduktion Vanadium enthaltender Stoffe*. Gemische von vanadiumhaltigen Stoffen u. Kohle werden in einen hoch erhitzten, mit einer oder mehreren Elektroden ausgestatteten elektr. Ofen in die der bzw. den Elektroden benachbarte Zone eingetragen. (Schwed. P. 62 089 vom 5/12. 1924, ausg. 7/12. 1926.) KÜHLING.

Goldsmith Bros. Smelting & Refining Co., West Virginia, übert. von: **Melvin M. Goldsmith und William H. Falck**, Chicago, V. St. A., *Legierung*, bestehend aus etwa 75% Ru, etwa 17,5% W u. etwa 7,5% Ni. Die Legierung dient als Ersatz von Osmiridium. (A. P. 1 730 003 vom 3/1. 1927, ausg. 1/10. 1929.) KÜHLING.

Th. Goldschmidt Akt.-Ges., übert. von: **Wilhelm Sander**, Essen, *Aluminiumlegierungen*. (A. P. 1 726 194 vom 19/1. 1928, ausg. 27/8. 1929. D. Prior. 20/1. 1927. — C. 1928. I. 2302.) KÜHLING.

Wilhelm Kroll, Luxemburg, *Durch Glühen, Abschrecken und Altern vergütbare magnesiumhaltige Aluminiumlegierung*, gek. durch einen Geh. an Ge bis zu 5%. — Der Zusatz von Ge wird auf den Geh. an Mg u. Si so abgestimmt, daß sich neben Mg₂Si noch Mg₂Ge bildet. (D. R. P. 484 395 Kl. 40d vom 8/9. 1925, ausg. 15/10. 1929.) KÜHLING.

Friedrich Weissenstein, Wien, *Silberhaltige Blei-Lagermetallegerungen*, enthaltend als Zusatz eine Ag-Na-Legierung. Um das Pb in ein brauchbares Lagermetall zu verwandeln, genügt ein Zusatz von 0,06% Ag in Form einer Ag-Na-Legierung, wobei der Na-Geh. 0,2—0,7% betragen soll. Das Na kann teilweise oder ganz durch K ersetzt werden. Durch Zusatz von höchstens 1% Erdalkalimetalle oder Mg können diese Legierungen weiter verbessert werden. (Poln. P. 9614 vom 21/7. 1927, ausg. 25/1. 1929.) SCHÖNFELD.

Metallwarenfabrik Christian Wagner G. m. b. H., Eßlingen a. M., *Aufbringen eines Überzuges auf Kupfer- oder Messinggegenständen* nach Patent 450 218, dad. gek., daß eine Zinnlegierung mit Metallen größerer Härte als Sn, außer Ag u. Ni, wie Cr, Mn, Co, Fe oder Al verwendet wird. — Die Überzüge sind verhältnismäßig sehr hart, besitzen ausreichende Dehnbarkeit u. sind leicht aufzubringen. (D. R. P. 485 160 Kl. 48 b vom 11/9. 1928, ausg. 26/10. 1929. Zus. zu D.R.P. 450 218; C. 1927 II. 2520.) KÜHLING.

Sprenger Corp m. b. H., Deutschland, *Überzüge auf Aluminium*. (F. P. 655 788 vom 10/3. 1928, ausg. 23/4. 1929. D. Prior. 10/3. 1927. — C. 1928. I. 2003 [D. R. P. 456 770].) KÜHLING.

Chromoplate Inc., Union City, V. St. A., übert. von: **Rudolf Auerbach**, Probsteuden, *Verchromen*. Den zum elektrolyt. Verchromen verwendeten Bädern von wss. H₂CrO₄, welche freie hochdissoziierte Mineralsäure, wie H₂SO₄, u. gegebenenfalls Cr₂(SO₄)₃ enthalten, wird das Chrom- oder Alkalisalz einer organ. Säure zugesetzt. Die zur Abscheidung des Cr erforderlichen Stromstärken werden stark verringert. (A. P. 1 730 349 vom 22/6. 1927, ausg. 8/10. 1929. D. Prior. 30/6. 1926.) KÜHLING.

Siemens & Halske Akt.-Ges. (Erfinder: **Nikolaus Schönfeldt** und **Walter Birett**), Berlin, *Herstellung galvanischer Verchromungsbäder* aus H₂CrO₄ mit einem geringen Geh. an Cr(OH)₃, dad. gek., daß die Zuführung des Cr(OH)₃ bewirkt wird, indem in eine neu angesetzte Lsg. von H₂CrO₄ mit vorgeschriebenem Geh. an fremden Säuren eine geringe, z. B. etwa 1% der Chromsäurelsg. ausmachende Menge eines Elektrolyten zugesetzt wird, der an sich einwandfreie Chromüberzüge ergibt. — Der Zusatz kann aus einem Teil eines schon in Betrieb befindlichen Verchromungsbades bestehen oder auf chem. Wege aus einer wss. Lsg. von H₂CrO₄ bereitet werden. (D. R. P. 484 977 Kl. 48a vom 18/10. 1927, ausg. 24/10. 1929. Jap. Prior. 16/4. 1927.) KÜHL.

Aeronautical Research Ctte., Reports and memoranda. 1244, Influence of oxygen on the corrosion fatigue. 6 d. net — 1253, Some properties of alloys of aluminium with thorium and silicon. 1 s. 6 d. net. London: H. M. S. O. 1929.

Carlo Trevisan, Elementi di tecnologia meccanica. Vol. II. parte II: Metalli industriali e loro leghe. Parte III. Nozioni di siderurgia. Parte IV, Trattamenti tecnici dei metalli. Parte V. Prove tecnologiche e scientifiche sui materiali metallici. Vol. III. parte VI. Fonderia dei metalli. Part VII. Lavorazione basata sulla malleabilità. Appendice: Magli e compressori (r. Scuola d'ingegneria di Padova). Padova: Cedam, A. Milani 1929. (X, 397 S. u. VIII, 524 S.) 8°. L. 45; 60.

IX. Organische Präparate.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., *Hydrierung von Polyoxyverbindungen* durch Behandeln mit H₂ in Ggw. von Katalysatoren bei hohem Druck u. Temp. über 150°, vorzugsweise zwischen 190—300°. — Z. B. *Glycerin* wird bei 200—240° u. einem Druck von 100 at in Ggw. eines Ni-Katalysators mit H₂ behandelt. Wenn nach 4 Stdn. die berechnete Menge H₂ aufgenommen ist, wird die vom Katalysator abfiltrierte Fl. dest., wobei als Hauptanteil *1,2-Dioxypropan* vom Kp. 187—188° übergeht. Bei entsprechender Behandlung wss. Lsgg. bzw. Suspensionen von *Sorbit*, *Dextrose*, *Rohrzucker*, *l. Stärke*, *Cellulose*, *Stroh* u. dgl. entsteht ebenfalls *Dioxypropan* neben *Glycerin*. Aus *Holzsägemehl* können außerdem je nach den Bedingungen *Isopropylalkohol* oder *Mannit* u. aus *Cellulose Isosorbit* u. ähnliche Prodd. erhalten werden. *Torf* ergibt einen stark zuckerhaltigen Sirup. Aus *Dimethyl-* bzw. *Diäthylcellulose* entstehen *Dimethoxytrioxyhexan* (Kp.₂ 170—172°), bzw. *Diäthoxytrioxyhexan* (Kp.₁ 170—175°). An Stelle von Ni können andere Katalysatoren mit hydrierender Wrkg., wie Cu, Co, Ag, Au, WO₃ u. dgl., gegebenenfalls im Gemisch miteinander oder auf Trägern, wie Bimsstein, Kieselsäure, Asbest u. dgl., verwendet werden. (F. P. 662 874 vom 24/10. 1928, ausg. 13/8. 1929. D. Prior. 24/10. 1927.) HOPPE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von gemischten Oxyäthern*. Gemischte Oxyalkyl- u. Oxyaryläther mehrwertiger Alkohole werden durch Einw. von Alkylen- oder Arylenoxyden oder Halogenhydrinen, gegebenenfalls in Ggw. kondensierend wirkender Mittel (H₃BO₃, H₂SO₄) u. unter Druck auf aliph. mehrwertige Alkohole, die mehr als 2 C-Atome im Mol. enthalten, dargestellt. Bei Anwendung von Halogenhydrinen werden säurebindende Mittel zugesetzt. Es lassen sich z. B. so erhalten: *Sorbithexaoxyäthyläther*, *Pentaerythritetraoxyäthyläther*, *1,3-Butylenglykoldioxypropyläther*. Ferner lassen sich umsetzen: *Erythrit*, *Mannit*. Als 2. Komponente kommen in Betracht *Athylenoxyd*, *Propylenoxyd*, *Tetrahydrobenzoloxyd*, *Glykolchlorhydrin*, *Epichlorhydrin*, *Mono-* u. *Dichlorhydrin*. Die Prodd. sollen zur Herst. von Filmen als *Weichmachungsmittel* für Gelatine, als Ersatz mehrwertiger Alkohole in der Farbstoff-, Sprengstoff- u. Papierindustrie verwendet werden. (E. P. 317 770 vom 19/3. 1928, ausg. 19/9. 1929.) ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Acetaldehyd aus Acetylen*. In dem Ref. nach F. P. 657 027; C. 1929. II. 650 muß es heißen: „*Alkalidisulfat*sg.“ statt „*Alkalisulfat*sg.“ Folgendes ist nachzutragen: Z. B. wird C₂H₂ oder ein Gasgemisch von 6% C₂H₂, wie es aus CH₄ im elektr. Lichtbogen erhalten wird, fein verteilt in eine Lsg. von 50 g HgSO₄ u. 4 g CuSO₄ (oder FeSO₄) in 1000 g einer 100 g SO₄ im l. enthaltenden K-Disulfatlg. mit einer Geschwindigkeit von 30 Liter C₂H₂ pro Stde. bei 70° geleitet. Nach 1 Stde. wird auf 52 Liter u. 85—90° erhöht. (E. P. 312 716 vom 10/3. 1928, ausg. 27/6. 1929.) HOPPE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Chloracetaldehyd* durch Einleiten von Vinylchlorid u. Chlor in W. bei guter Durchmischung ohne Verwendung eines Katalysators. — Z. B.: In einen mit 2 Liter W. u. Raschigerringen oder dgl. gefüllten Zylinder leitet man unter Ausschluß von Licht innerhalb von 4 Stdn. gleichzeitig je 32 Liter Cl₂ u. Vinylchlorid ein, gegebenenfalls unter Zusatz eines indifferenten Gases, wie N₂ oder CO₂. Die Rk. kann bei 35° oder unter Kühlung erfolgen. Aus der entstandenen Lsg., die neben *Trichloräthan* u. *Chloressigsäure* 75% der theoret. Menge *Chloracetaldehyd* enthält, wird dieser abdest., nachdem die HCl-Konz. der Fl. auf 20% erhöht wurde. Durch wiederholte Dest. wird er in Form eines Hydrates oder, falls seine Dämpfe über CaCl₂ bei 100° geleitet werden, als reiner, W-freier Chloracetaldehyd gewonnen. (F. P. 662 361 vom 15/10. 1928, ausg. 6/8. 1929. D. Prior. 22. u. 28/10. 1927. E. P. 299 319 vom 22/10. 1928, Auszug veröff. 19/12.

1928. D. Prior. 22/10. 1927. u. E. P. 299 722 [Zus.-Pat.] vom 29/10. 1928, Auszug veröff. 28/12. 1928. D. Prior. 28/10. 1927.) HOPPE.

Rheinische Kampfer-Fabrik G. m. b. H., Düsseldorf-Oberkassel, *Verfahren zur Gewinnung von Toluol und Propylen aus Cymol*, gek. durch katalyt. Behandlung von *Cymol* mit *aktivierten Bleicherden* bei Temp. von etwa 300—450°. — Man leitet z. B. 100 Teile *p-Cymol* bei 420° über *Tensil* u. gewinnt aus dem Kondensat 60,5 Teile *Toluol*, 10 Teile *Cymol*, 1,6 Teile gesätt. *KW-stoffe* vom Kp. 50—150° u. 2 Teile *KW-stoffe* mit Kp. über 180°. Die nicht kondensierten *KW-stoffe* (25 Teile) enthalten 19,6 Teile *Propylen*. (D. R. P. 483 640 Kl. 12o vom 13/3. 1928, ausg. 7/10. 1929.) DERSIN.

Parfumerie Houbigaut und Léonce Bert, Frankreich, *Herstellung araliphatischer Aldehyde* durch Kondensation der Organo-Mg-Verbb. von Chloridrivv. des Typs: $R \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot Cl$, $R \cdot C_2H_4Cl$, $R \cdot C_3H_6Cl$ usw. mit Methyl- oder Äthylorthoameisensäureester u. Verseifung der so gebildeten Acetale. Die Chloridrivv. der Homologen des Äthylbenzols werden durch Umsetzung der Mg-Verbb. kernbromierter Bzl.-KW-stoffe mit *p-Toluolsulfonsäure- β -chloräthylester* (vgl. GILMAN u. BEABER, C. 1923. III. 40) oder Glykolchlorhydrin erhalten. — Z. B.: Zu einer äth. Grignardlsg. von *o-Bromtoluol* läßt man die entsprechende Menge *p-Toluolsulfonsäure- β -chloräthylester* zutropfen, erhitzt 2 Stdn. auf dem W.-Bade, zers. mit HCl u. gewinnt durch fraktionierte Dest. des Ä.-Rückstandes das *o-Methyl- β -chloräthylbenzol* (Kp.₁₆ 102°, D.₁₇⁴ 1,069, $n_D^{17} = 1,533$). In gleicher Weise werden hergestellt: Aus *p-Bromtoluol* *p-Methyl- β -chloräthylbenzol* (Kp.₁₈ 104°, D.₁₅⁴ 1,058, $n_D^{15} = 1,533$), aus *4-Brom-m-xylol* *4- β -Chloräthyl-m-xylol* (Kp.₁₂ 109°, D.₁₈⁵₄ 1,041, $n_D^{18,5} = 1,530$), aus *2-Brom-p-xylol* *2- β -Chloräthyl-p-xylol* (Kp.₁₄ 120°, D.₁₉⁴ 1,057, $n_D^{19} = 1,531$), aus *p-Bromcumol* *p-Isopropyl- β -chloräthylbenzol* (Kp.₁₄ 117°, D.₁₁⁴ 1,024, $n_D^{11} = 1,525$). — Eine äth. Lsg. von *Äthylmagnesiumbromid* wird tropfenweise mit *Glykolchlorhydrin* versetzt u. sodann eine äth. Grignard-Lsg. von *2-Brom-p-cymol* zugeben. Nach Abdest. des Ä., wobei eine lebhaft. Rk. einsetzt, wird auf Eis gegossen, mit HCl angesäuert u. in üblicher Weise *2-Methyl-5-isopropylphenyläthylalkohol* (Kp.₁₃ 151°, D.₁₀⁴ 0,968, $n_D^{10} = 1,524$) sowie durch Erhitzen desselben mit PCl_5 *2- β -Chloräthyl-p-cymol* (Kp.₁₅ 140—141°, D.₁₆⁵₄ 1,012, $n_D^{16,5} = 1,522$) gewonnen. — Die Homologen des γ -Chlorpropylbenzols werden aus den Mg-Verbb. der Homologen des Benzylchlorids durch Umsetzung mit *p-Toluolsulfonsäure- β -chloräthylester* erhalten, z. B. aus *p-Methylbenzylchlorid* *p-Methyl- γ -chlorpropylbenzol* (Kp.₁₅ 114°, D.₁₁⁴ 1,040, $n_D^{11} = 1,530$) u. aus *Cumylchlorid* *p-Isopropyl- γ -chlorpropylbenzol* (Kp.₁₆ 133°, D.₈⁴ 1,005, $n_D^8 = 1,523$). — Zu einer äth. Grignard-Lsg. von *2,5-Dimethylbenzylchlorid* fügt man Toluol u. nach Verdampfen des Ä. auf dem Wasserbade tropfenweise *Orthoameisensäureäthylester* hinzu. Nach Beendigung der Rk. wird mit W. u. HCl zersetzt, das entstandene Acetal unter vermindertem Druck dest. u. darauf durch Kochen mit verd. HCl zu *2,5-Dimethylphenylacetaldehyd* (Kp.₁₂ 104—105°) verseift. In gleicher Weise werden entsprechend erhalten: *2,4-Dimethylphenylacetaldehyd*, aus den Homologen des β -Chloräthylbenzols *o-Methylhydrozimtaldehyd* (Kp.₁₃ 118°, D.₁₉⁴ 0,998, $n_D^{19,5} = 1,522$), *p-Methylhydrozimtaldehyd* (Kp.₁₅ 120°, D.₁₄⁴₅ 0,999, $n_D^{14,2} = 1,525$), *2,4-Dimethylphenylpropionaldehyd* (Kp.₁₄ 133—134°, D.₁₆⁴ 0,994, $n_D^{16} = 1,525$), *2,5-Dimethylphenylpropionaldehyd* (Kp.₁₃ 131—132°, D.₁₈⁵₄ 0,989, $n_D^{18,5} = 1,523$), *p-Isopropylhydrozimtaldehyd* (Kp.₄ 134°), *2-Methyl-5-isopropylphenylacetaldehyd* (Kp.₁₇ 148°, D.₁₇⁴ 0,974, $n_D^{17} = 1,518$) u. aus den Homologen des γ -Chlorpropylbenzols *p-Methylphenylbutyraldehyd* (Kp.₁₆ 122,5°, D.₁₁⁴ 0,996, $n_D^{11} = 1,527$) u. *p-Isopropylphenylbutyraldehyd* (Kp.₁₂ 130°). (F. P. 657 691 vom 2/12. 1927, ausg. 25/5. 1929.) HOPPE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., *Herstellung von Cycloketonen, Polycycloketonen und Chinonen*. Zu dem Ref. nach E. P. 293 768; C. 1928. II. 2068 ist nachzutragen: In gleicher Weise ergeben *1,4-Di-(p-brombenzoyl)-naphthalin*, *1,4-Di-(chlortoluyl)-naphthalin* (F. 140°, erhalten aus Naphthalin-1,4-dicarbonsäurechlorid u. o-Chlortoluol), *1,4-Di-(p-chlorbenzoyl)-naphthalin*, *1,5-Ditoluyl-naphthalin* (F. 188—189°, erhalten aus Naphthalin-1,5-dicarbonsäurechlorid), *1,5-Di-(brombenzoyl)-naphthalin* (F. 210—211°, aus Naphthalin-1,5-dicarbonsäurechlorid u. Brombenzol), *1,5-Di-(chlortoluyl)-naphthalin* (F. 189—190°, aus Naphthalin-1,5-dicarbonsäurechlorid u. o-Chlortoluol) die entsprechend substituierten *4,5,8,9-Dibenzpyren-3,10-chinone* bzw. *3,4,8,9-Dibenzpyren-5,10-chinone*. (F. P. 657 245 vom 10/7. 1928, ausg. 18/5. 1929. D. Prior. 11/7. 1927.) HOPPE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Hugo Wolff, Mannheim), *Darstellung von Bz-1-Methoxybenzanthronen*, dad. gek., daß man in Abänderung des Verf. des Hauptpatentes an Stelle des Bz-1-Nitrobenzanthrons hier andere in Bz-1-Stellung negativ substituierte Benzanthrone oder deren Deriv. in Ggw. von alkal. wirkenden Mitteln bei erhöhter Temp. mit CH₃OH behandelt. — Z. B. wird *Bz-1-Chlorbenzanthron* (F. 176—178°) mit NaOH u. CH₃OH 20 Stdn. unter Druck u. Rühren auf 120° erhitzt, die erkaltete Schmelze mit W. aufgeköcht u. das entstandene *Bz-1-Methoxybenzanthron* (I) abgesaugt u. gewaschen; F. 172—173°. — I entsteht in gleicher Weise aus *Bz-1-Benzanthron sulfonsäure* oder *Bz-1-Bz-1'-Dibenzanthronylsulfon* (F. 350°). — *Bz-1,6-Dibrombenzanthron* (F. 253°) geht durch Erhitzen mit K₂CO₃ in CH₃OH während 20 Stdn. auf 135° in *Bz-1-Methoxy-6-brombenzanthron* über, F. 275°, l. in konz. H₂SO₄ mit rotvioletter Farbe. Zur gleichen Verb. gelangt man vom *Bz-1-Chlor-6-brombenzanthron* (F. 252°). — Ferner lassen sich darstellen: *Bz-1-Methoxy-6-chlorbenzanthron* (F. 262—263°) aus *Bz-1-Brom-6-chlorbenzanthron* (F. 258°) oder *Bz-1,6-Dichlorbenzanthron* (F. 262°), — *Bz-1-Methoxy-6-nitrobenzanthron* (F. 315°) aus *Bz-1-Chlor-6-nitrobenzanthron* (F. 280—281°), — *Bz-1-Methoxy-8-chlorbenzanthron* (F. 222—223°) aus *Bz-1,8-Dichlorbenzanthron* (F. 221—222°), — *Bz-1-Methoxy-6-methylbenzanthron* (F. 218°) aus *Bz-1-Chlor-6-methylbenzanthron* (F. 208—210°). (D. R. P. 479 286 Kl. 12 q vom 15/1. 1927, ausg. 12/7. 1929. Zus. zu D. R. P. 459366; C. 1928. II. 1625.)

ALTPETER.

Karl Vieweg, Frankfurt a. M., *Darstellung von 2-Chlorpyridin*. (Oe. P. 114 027 vom 14/11. 1927, ausg. 26/8. 1929. — C. 1928. I. 2460 [E. P. 281 650; Deutsche Gold- & Silber-Scheideanstalt, vorm. ROESSLER].) ALTPETER.

Vereinigte Chemische Werke Akt.-Ges., Berlin-Charlottenburg, fibert. von: **A. Rothmann**, Berlin, *Darstellung von 6-Alkoxy-5,8-diaminochinolinen*. *6-Oxychinolin* wird dinitriert, die Dinitroverb. zur Diaminoverb. reduziert u. diese hierauf alkyliert. Man kann auch zunächst nur eine NO₂-Gruppe einführen, alkylieren, hierauf weiter nitrieren u. reduzieren. — Z. B. wird *6-Methoxy-8-nitrochinolin* nitrirt u. die entstandene *Dinitroverb.* reduziert. — *6-Oxy-5,8-diaminochinolin* wird mit *Dimethylsulfat* alkyliert. — *1-Amino-2-nitro-4-oxybenzol* wird nach SKRAUP in *6-Oxy-8-nitrochinolin* umgewandelt u. dieses alkyliert. Durch Nitrierung der entstandenen Verb. u. Red. wird die zugehörige *5,8-Diaminoverb.* erhalten. (E. P. 310 529 vom 19/4. 1929, Auszug veröff. 19/6. 1929. Prior. 28/4. 1928.)

ALTPETER.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

James Moir, *Farbe und chemische Konstitution*. XXII. *Dicyclische Azomethine und ihre Verwandten*. (Vgl. C. 1929. II. 2106.) Die Absorptionsbanden von Stoffen mit 2 Auxochromen werden mitgeteilt u. mit denen monocyclischer Stoffe derselben Farbe verglichen. (Trans. Roy. Soc. South Africa 14. 301—03. 1926. Sep.) SÜVERN.

James Moir, *Farbe und chemische Konstitution*. XXIII. *Die Blumenpigmente*. (XXII. vgl. vorst. Ref.) Vf. hat früher dargetan, daß die Farbe molekularen, nicht atom. Ursprungs ist u. daß die Farbstärke, d. h. die Stellung des Absorptionsbandes mehr oder weniger direkt von der Entfernung zwischen 2 aktiven positiven Zentren im Molekül abhängt, 2 O-Atomen, 2 N-Atomen, 1 O- u. 1 N-Atom oder 1 O- oder N-Atom u. 1 ungesätt. C-Atom. Bei den Anthocyanen findet eine regelmäßige Farbtonverminderung statt, wenn die OH-Gruppen nach u. nach abgespalten werden, die Abspaltung aus bestimmten Stellungen hat viel größere Wrkg. als die aus anderen Stellungen. Die 4'- u. die 7-Stellungen sind die wichtigsten für die Farbtiefe. Eine Reihe Flavylumderiv. ist näher ihrer Farbe u. der Stellung des Absorptionsbandes in verd. Säure nach gekennzeichnet, in weiteren Tabellen sind diese Angaben für Lsgg. von p_H = 5 u. p_H = 6 u. für deutlich alkal. Lsgg. gemacht. Erklärt werden die Farbenänderungen durch Übergang der Oxoniumverb. in Hydrole (Carbinole) in Ggw. von Alkali. Endlich wird die Wrkg. der Ver längerung von Ketten erörtert. (Trans. Roy. Soc. South Africa 16. 121—30. 1927. Sep.) SÜVERN.

James Moir, *Farbe und chemische Konstitution*. XXIV. *Eine vollständige Untersuchung der Triphenylcarbinol- oder Anilinfarbstoffe*. (XXIII. vgl. vorst. Ref.) Von einer großen Reihe dieser Farbstoffe wurden die Absorptionsbanden festgelegt. (Trans. Roy. Soc. South Africa 17. 51—60. 1928. Sep.) SÜVERN.

Hans Wagner, *Krystallisationserscheinungen bei Farbsalzen*. Mkr. u. polarisationsmkr. Unters. von *Pigmentscharlach 3 B* u. seiner Fällungs- u. Aussalzungsprodd.

Der Farbstoff als Handelsware bildet stark sekundär agglomerierte, anisotrope Körner. In der 50-fachen W.-Menge in der Kälte unvollständig I., in der Wärme II. zu einer nicht völlig klaren Lsg., die BROWNSCHE Bewegung zeigt u. beim Stehen den Farbstoff in langen Nadeln abscheidet. Aus der Lsg. fällt BaCl_2 in jeder Konz. ein wohldefiniertes, wasserl., karminrotes *Ba-Salz*. AlCl_3 , FeCl_3 u. CrCl_3 fällen kein Farbsalz, doch entstehen je nach der Konz. rascher oder langsamer Aussalzungsprodd. Die durch NaCl oder CaCl_2 kolloid oder krystallin ausgesalzenen Prodd. u. die Veränderungen der Gele beim Altern werden beschrieben. Bei nicht zu hoher Konz. entstandene Gele werden durch Schütteln verflüssigt; in der Ruhe bildet sich dann ein Gel scheinbar höherer Konz. unter Austritt von W. („partielle“ Thixotropie). Der konz. wss. Teig des krystallisierten Farbstoffs setzt sich mit konz. wss. BaCl_2 -Lsg. oder krystallisiertem BaCl_2 direkt zum Farbsalz um, wobei der entstehende Lack unter bestimmten Bedingungen Pseudomorphie nach dem Farbsalz zeigt. (Kolloid-Ztschr. 48. 248—52. Juli 1929. Stuttgart, Forschungsinst. f. Farbentechnik a. d. württ. staatl. Kunstgewerbeschule.) KRÜGER.

K. Würth, *Wachs für Malerei und Anstrich*. Überblick über die Verwendung von *Bienenwachs* in der Tafelbildmalerei in alter u. neuer Zeit u. seine Brauchbarkeit für Anstrichzwecke. (Kunststoffe 19. 225—27. Okt. 1929.) SIEBERT.

Hans Schmalfuß und **Hans Werner**, *Zur Gaskoagulationstheorie von L. Auer*. Ein Beitrag zur Kenntnis des Trockenvorganges trocknender Öle. Vf. prüfen unter definierten Versuchsbedingungen die aus der AUERSCHEN Gaskoagulationstheorie sich ergebenden Konsequenzen für den Trocknungsprozeß trocknender Öle. Zwischen Vers.-Resultaten u. Theorie ergibt sich keinerlei Übereinstimmung. Beim Trocknen von Ölanstrichen im luftverd. Raum erhöht sich das Gewicht der Anstriche um weniger als der vorhandenen Sauerstoffmenge entspricht. In sauerstoffreicher Atmosphäre ist auch bei höheren Drucken (bis 93 mm) keine Trocknung zu beobachten. Bei der Trocknung im luftverd. Raum nimmt der Druck ab. Versuchsordnung u. Methodik muß im Original nachgelesen werden. (Kolloid-Ztschr. 49. 323—28. Nov. 1929. Hamburg, Univ. chem. Staatsinst.) LINDAU.

László Auer, *Bemerkungen zur Gaskoagulationstheorie und zu den Kontrollversuchen von Schmalfuß und Werner*. Erwiderung auf die vorst. Arbeit von SCHMALFUSS u. WERNER mit eingehender Diskussion ihrer Vers.-Ergebnisse. Vf. betrachtet die Gaskoagulationstheorie für den Trockenvorgang trocknender Öle für den Fall des Luft-sauerstoffs als bewiesen. Für inerte Gase bleibt die Entscheidung offen. Vf. hält die Gaskoagulationstheorie auch für gültig im Falle der Melaninbildg. (Kolloid-Ztschr. 49. 328—32. Nov. 1929. Budapest.) LINDAU.

Manuel Lopez, *Lösliche Gifte in Unterwasserfarben*. Vf. empfiehlt als Giftzusätze für Unterwasserfarben die Oleate u. Abietinate von Hg u. Cu. (Quimica e Industria 6. 222—23. Sept. 1929.) WILLSTAEDT.

Joseph Bancroft & Sons, Rockford, übert. von: **John Mac Adam**, Wilmington, Delaware, V. St. A., *Färbverfahren*. Man geht mit dem zu färbenden Garn, Gewebe durch eine Küpenlösung, dann über Walzen in ein mit Leuchtgas oder einem anderen nicht oxydierend wirkenden Gas, wie N, SO_2 , angefüllten mit Walzen versehenen Raum, u. hierauf durch das Oxydationsbad aus Bichromat oder H_2O_2 . Die so erhaltenen Färbungen weisen eine erhöhte Gleichmäßigkeit auf. (A. P. 1 712 044 vom 2/10. 1926, ausg. 7/5. 1929.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Färben und Drucken mit Küpen- und Schwefelfarbstoffen*. Man verwendet die Additionsverb. der Farbstoffe mit Metallalkoholaten oder mit den durch Einwrkg. von Alkali auf Ketone erhältlichen Verb. Man kann diese Verb. den Druckpasten oder Färbebädern zusetzen oder sie in ihnen entstehen lassen. Die hiermit bedruckten Gewebe können längere Zeit ohne Schädigung aufbewahrt werden. Man vermischt Indanthrenbrillantviolettpaste mit Glykol, K_2CO_3 , Stärkeverdickung u. Britishgum, bedruckt, trocknet, dämpft 5 Min., spült, seift usw. Man erhält reine u. tiefe Drucke. An Stelle des Glykols kann man Dipropanolamin, Cyclohexyläthanolamin, Sorbit, Trioxyäthylamin oder Gemische dieser Stoffe verwenden. (F. P. 659 046 vom 16/8. 1928, ausg. 24/6. 1929.) FRANZ.

British Celanese Ltd., London, und **George Holland Ellis**, Spondon b. Derby. *Färben von Celluloseestern und -äthern*. Man besprüht ein ganz oder teilweise aus Celluloseacetatseide bestehendes Gewebe mit Lsgg. von organ. Farbstoffen in organ. Lösungsmmm.,

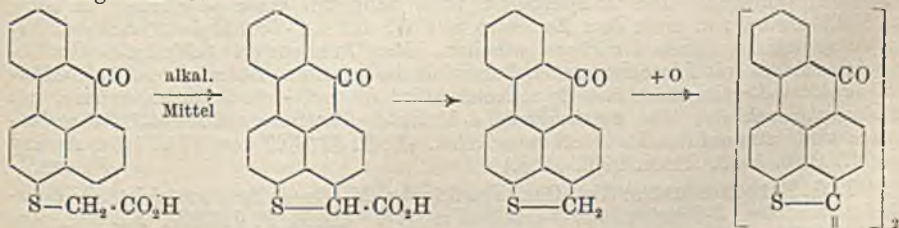
wie arom. oder Paraffinkohlenwasserstoffen, A., Trichloräthylen. Den Lsgg. können Quellungs- oder Lösungsm. für Celluloseester zugesetzt werden. Eine Lsg. von *2,4-Dinitrodiphenylamin* in Bzl. färbt Celluloseacetatseide gelb, eine Lsg. von *Diaminoanthrachinon* in CH₃OH heliotrop, eine Lsg. von *p-Nitrobenzolazo-diphenylamin* in Bzl. oder CH₃OH orange, eine Lsg. von *2-Methoxy-4-nitrobenzolazodiäthylamin* in CH₃OH oder Aceton rot. (E. P. 314 208 vom 2/5. 1927, ausg. 18/7. 1929.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Bedrucken von Geweben*. Man versetzt die Verdickungen mit Seifen oder Gemischen von Seifen mit Verteilungsmitteln. Man vermischt z. B. Weizenstärke mit Na-Oleat, W., einer wss. Lsg. von Gummi arabicum, verd. mit W. oder Weizenstärke mit Palmitinsäure, Kolophonium, Na₃PO₄ oder Kartoffelstärke mit Na-Oleat, Saponin u. W., oder Weizenstärke mit Na-Oleat, dem Na-Salz des sulfonierten Kolophoniums u. W. oder Weizenstärke mit Na-Oleat, dem durch Verdampfen des Na-Salzes der Sulfitcelluloseablauge erhaltlichen Prod. u. W. u. erwärmt auf dem Wasserbade; hierauf wird mit h. W. verd. u. bis zum Erkalten gerührt. Die Verdickungsmittel eignen sich besonders zum Drucken mit Küpenfarbstoffen, man erhält sehr gleichmäßige Färbungen. (E. P. 314 761 vom 28/12. 1927, ausg. 1/8. 1929.) FRANZ.

Walter O. Snelling, Allentown, V. St. A., *Rußersatz*. Kohle wird, zweckmäßig in Kolloidmühlen, sehr fein verteilt u. mit Lsgg. oder Aufschwemmungen von Farbstoffen, z. B. bläulichem Anilinschwarz behandelt, durch welche die braunschwarze Farbe der Kohle kompensiert wird. (A. P. 1 730 389 vom 9/10. 1924, ausg. 8/10. 1929.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von gelben Monoazofarbstoffen*. Man vereinigt diazotierte Aminoarylsulfoalkylarylamide, in denen der Arylrest substituiert sein kann, mit Pyrazolonen. Die Farbstoffe sind sehr licht-, wasch- u. walkecht. Man vereinigt die Diazoverb. des *Methylphenylamids* der *m-Aminobenzolsulfonsäure* mit *1-(4'-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon*; der Farbstoff färbt Wolle wasch-, walk- u. lichteht gelb. Das *Methylphenylamid* der *m-Aminobenzolsulfonsäure* erhält man durch Methylieren u. Reduzieren des Kondensationsprod. aus *m-Nitrobenzolsulfochlorid* u. Anilin oder durch Red. des Kondensationsprod. aus *m-Nitrobenzolsulfochlorid* mit *Methylanilin*. Ähnliche Farbstoffe erhält man bei Verwendung des *Äthylphenylamids* der *m-Aminobenzolsulfonsäure* oder des *Methylphenylamids* der *p-Aminotoluol-o-sulfonsäure* oder des *Methyl-o-tolylamids* der *p-Aminotoluol-o-sulfonsäure*. (F. P. 660 576 vom 18/9. 1928, ausg. 12/7. 1929. D. Prior. 19/9. 1927.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Kondensationsprodukte der Benzanthronreihe*. Man behandelt Bz.-1-benzanthronylthioglykolsäure, ihre Deriv. oder Substitutionsprod. mit freier 2-Stellung mit alkal. Kondensationsmitteln; hierbei entstehen in Alkali l. Verb. neben mehr oder weniger großen Mengen von alkaliuml. Verb. oder Leukoverbb. von Küpenfarbstoffen, die durch Filtrieren voneinander getrennt werden können. Durch schwache Säuren kann man die Verb. fällen; durch Behandeln mit Oxydationsmitteln erhält man Küpenfarbstoffe. Die Rk. verläuft nach folgendem Schema:



Ähnliche Ergebnisse erzielt man mit den Oxydationsprod. der Bz.-1-Benzanthronylthioglykolsäuren mit unbesetzter 2-Stellung. — In auf 170° erhitztes KOH trägt man *Bz.-1-Benzanthronylthioglykolsäure*, F. 220°, erhitzt auf 195—200°, verdünnt nach dem Abkühlen mit W., filtriert vom Ungel., fällt mit verd. HCl, filtriert, trocknet den Nd., kocht mit Nitrobenzol u. filtriert nach dem Abkühlen von dem ausgeschiedenen in glänzenden blauen Nadeln krystallisierenden Kondensationsprod. Zur Überführung in den Farbstoff kann man die filtrierte alkal. Lsg. in der Wärme mit Luft oxydieren. Der Farbstoff färbt Baumwolle aus der Küpe blaugrün. Die Kalischmelze kann auch

unter Zusatz von Pyridin ausgeführt werden. Einen ähnlichen Farbstoff erhält man aus 6-Chlor-Bz.-1-benzanthronylthioglykolsäure, F. 212—214°, erhältlich aus 6-Chlorbenzantron durch Bromieren in Nitrobenzol, Überführen des entstandenen 6-Chlor-Bz.-1-brombenzantron, F. 258—259° in das Na-Salz des 6-Chlor-Bz.-1-benzanthronmercaptans durch Erhitzen mit alkoh. Lsg. von Na₂S u. Schwefel u. Kondensieren des Mercaptans mit Monochloressigsäure. Beim Erhitzen des Athylesters der Bz.-1-Benzanthronylthioglykolsäure, F. 135—138°, erhältlich durch Erhitzen der Säure mit A. in Ggw. von wenig H₂SO₄, mit KOH u. Pyridin entsteht eine Verb., die beim Erwärmen mit Alkalien u. darauffolgende Oxydation den Küpenfarbstoff liefert. Bz.-1-Benzanthronylthioglykolsäurenitril, F. 205—208°, erhältlich aus dem Na-Salz des Bz.-1-Benzanthronylmercaptans mit Monochloracetonitril, oder das hieraus durch Behandeln mit H₂SO₄ darstellbare Bz.-1-Benzanthronylthioglykolsäureamid, F. 258—260°, liefern den gleichen Farbstoff. Das Oxydationsprod. der Bz.-1-Benzanthronylthioglykolsäure, F. 208°, erhältlich durch Behandeln der Säure mit der zur Überführung in das Sulfoxyd erforderlichen Menge NH₄-Persulfat, HNO₃, H₂O₂, oder der Methylester dieser Säure liefern nach dem Verschmelzen mit Alkalien den gleichen Farbstoff. (E. P. 311 047 vom 16/3. 1928, ausg. 29/5. 1929. F. P. 664 911 vom 1/12. 1928, ausg. 12/9. 1929. D. Priorr. 2/12. 1927. 30/6. 1928. 27. u. 29/12. 1927.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Küpenfarbstoffen der Pyranthronreihe. Man kondensiert Polyhalogenpyranthronen mit N-haltigen carbocycl. Verb. mit wenigstens einem am N befindlichen ersetzbaren H-Atom in Ggw. von verhältnismäßig großen Mengen, etwa 5%, Cu oder Cu-Verb. als Katalysator. Tribrompyranthron, erhältlich durch Bromieren von Pyranthron in HClSO₃, liefert beim Erhitzen mit 1-Aminoanthrachinon in Nitrobenzol in Ggw. von Na-Acetat u. CuO einen Küpenfarbstoff. Tetrabrompyranthron gibt mit 1-Aminoanthrachinon einen rotstichig schwarz färbenden Küpenfarbstoff. Ähnliche Farbstoffe erhält man aus Penta-, Hexa- oder Heptahalogenpyranthronen mit Aminoanthrachinon, Aminoanthronen, Aminopyranthronen usw. (E. P. 314 652 vom 31/5. 1928, ausg. 25/7. 1929. Zus. zu E. P. 285502; C. 1928. I. 3119.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Thioindigo-farbstoffen. Man erhitzt 2,2'-Dithionaphthenylketon-3-carbonsäure oder -3,3'-dicarbonsäure, die im Arylkerne durch einwertige Substituenten substituiert sein können, mit wasserentziehenden Mitteln u. erwärmt das Prod. mit oder ohne Zusatz von AlCl₃ u. erforderlichenfalls mit einem Flußmittel. Man kondensiert o-Mercaptobenzoylameisensäure mit symmetr. Dichloraceton u. erhitzt das gebildete 2,2'-Dithionaphthenylketon-3,3'-dicarbonsäure mit Essigsäureanhydrid. Durch Umküpen erhält man Dithionaphthylenchinon, das Wolle aus der Küpe gelb färbt. Man kondensiert o-Mercaptobenzaldehyd mit 2-ω-Bromacetothonaphthen-3-carbonsäure, verwandelt die erhaltene 2,2'-Dithionaphthylketon-3-carbonsäure mit Thionylchlorid in das Säurechlorid, löst in CS₂ u. erhitzt mit AlCl₃; man erhält den gleichen Farbstoff. Man kondensiert 2 Moll. 4-Methyl-6-chlorthionaphthenchinon mit 1 Mol. symmetr. Dichloraceton u. behandelt die erhaltene 4,4'-Dimethyl-6,6'-dichlor-2,2'-dithionaphthylketon-3,3'-dicarbonsäure mit Essigsäureanhydrid. Die Anhydroverb. wird dann mit einer Mischung von AlCl₃ u. NaCl erwärmt u. nach dem Zersetzen mit W. das 4,4'-Dimethyl-6,6'-dichlorthionaphthylenchinon durch Umküpen erhalten. Man kondensiert 4-Methyl-6-chlorthionaphthenchinon mit Monochloraceton, behandelt die erhaltene 2-Acetyl-4-methyl-6-chlorthionaphthen-3-carbonsäure mit Br u. kondensiert die gebildete 2-Bromacetylverb. mit Thionaphthenchinon, die entstandene 4-Methyl-6-chlorthionaphthenchinon-3,3'-dicarbonsäure wird dann auf den Farbstoff verarbeitet. (E. P. 314 527 vom 19/6. 1929, Auszug veröff. 21/8. 1929. Prior. 29/6. 1928.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Darstellung von violetten Küpenfarbstoffen der 2-Thionaphthen-2-indolindigoreihe. (D. R. P. 483 233 Kl. 22e vom 20/2. 1926, ausg. 27/9. 1929. — C. 1928. I. 1727 [A. P. 1655 697].) FRANZ.

XI. Harze; Lacke; Firnis.

A. F. Suter, Ostindische Kopale und Dammarharze. Abhandlung über die verschiedenen Sorten ostind. Kopale u. Dammarharze. Ausbeute der Bäume. Gewinnung u. Sortierung. Verwendung in der modernen Industrie. (Chem. News 139. 116 bis 118. 23/8. 1929.) KÖNIG.

Walter E. Thrun, *Untersuchung der löslichen Lacke von Aurintricarbonsäure*. Es werden die Gleichgewichtsverhältnisse bei der Bldg. von Lacken aus „Aluminon“ u. verschiedenen Hydroxyden untersucht. Einige Erfahrungen über das Beständigkeitsgebiet, die Temp. der Herst., die Zerstörung des überschüssigen Farbstoffs durch Verminderung der $[H^+]$ auf $pH = 7,0$ usw. des Lacks aus $AlCl_3$ -Lsg. werden mitgeteilt; die Erfahrungen des Vf. sind bereits zum größten Teil in der Abhandlung von WINTER, THRUN u. BIRD (C. 1929. II. 2801) mitgeteilt, so daß sich eine Wiedergabe hier erübrigt. Zur Vermeidung des Ausflockens [bei Überschuß von $Al(OH)_3$] wurde Gummiarabicum-Lsg. zugesetzt. Die Verhältnisse lassen sich formulieren gemäß $K = (\text{freies } Al_2O_3) / (\text{freies Aurin}) / \{(\text{Gesamt-}Al_2O_3) \cdot (\text{Lack})\}$. K ist für $Al_2O_3 = 1,41$; die K -Werte zeigen einen kleinen Gang mit dem Verhältnis Al_2O_3 :Aurin. — Mit $FeCl_3$ -Lsg. wird in der Kälte ein violett purpurner, in der Hitze ein roter Lack gebildet ($K = 0,15$). $CrCl_3$ u. $FeCl_2$ geben rote Lacke (K bei beiden 1,41); $BeCl_2$, roter Lack, nur bei überschüssigem Farbstoff stabil, $K = 2,22$; $MgSO_4$ rötlicher Lack, stabil in alkal. Lsg. bei Abwesenheit von NH_4 -Salzen, K sehr groß; $Ti_2(SO_4)_3$ vertieft die gelbe Farbe der Farbstofflsg. Es zeigt sich also, daß die Lackbldg. von der Unlöslichkeit der Hydroxyde abhängig ist; jedoch läßt sich auch bei leichter l. Hydroxyden die gleiche Menge Lack erzielen, wenn man den Farbstoff in sehr großem Überschuß verwendet u. genügend Zeit läßt. (Journ. physical Chem. 33. 977—83. Juli 1929. Valparaiso [Indiana], Univ.)

KLEMM.

Oskar Prager, *Über die Fabrikation von Celluloseesterlacken*. Grundstoffe, wie Nitrowolle, Acetylcellulose u. andere, die verschiedenen hauptsächlich verwendeten Lösungsm., Stoffe zum Weichhalten, Farbstoffe, Fabrikationseinrichtungen, u. die Verarbeitung zu Lacken aller Art u. verschiedenartigster Verwendungsfähigkeit sind großenteils auf Grund der Literatur unter Mitteilung zahlreicher Rezepte beschrieben. (Seifensieder-Ztg. 56. Chem.-techn. Fabrikant 26. 15—18. 19—20. 21—22. 31/1. 1929.)

H. HELLER.

H. Jores, *Zur Kenntnis des Siede- und Verdunstungsverlaufs von Lösungs- und Verdünnungsmitteln für Nitrocelluloselacke und deren Gemische*. In einem umfangreichen Material an Tabellen u. graph. Darstst. sind die Vers.-Ergebnisse über Best. des Kp. u. des Verdunstungsverlaufs von Lösungs- u. Verdünnungsmitteln, sowie deren Gemischen aufgezeichnet. Prakt. Bedeutung der ermittelten Tatsachen. (Farben-Ztg. 34. 2886—92. 14/9. 1929. Berlin-Neukölln.)

KÖNIG.

Hans Kopp, *Über eine Methode zur Bestimmung des Einflusses von Wasser auf Lackfilme*. Beschreibung eines App. zur Ermittlung der elektr. Leitfähigkeit eines Lackfilms unter Einfluß von W., wobei der ermittelte Schwellenwert des Stromes mit Hilfe elektrolyt. Indication aufgezeichnet wird. Mit 2 Skizzen des App. (Farben-Ztg. 34. 2892—93. 14/9. 1929. Bodenbach.)

KÖNIG.

Lars Hjalmar Bjorkgren, Gustaf Uno Selander und Jones Hjalmar Mellquist, Stockholm, *Reinigen von flüssigem Fichtenharz durch Auflösen in Bzn., Einleiten von HCl in die Lsg., Abtrennen des Nd., Verrühren der Lsg. mit Fullererde u. Einleiten von W.-Dampf, Filtrieren u. Abtreiben des Bzn. mit überhitztem W.-Dampf*. (Can. P. 272 392 vom 21/6. 1926, ausg. 19/7. 1927.)

M. F. MÜLLER.

British Thomson-Houston Co. Ltd., London, übert. von: **R. H. Kieule**, Schenectady, New York, *Herstellung von Kunstharzen aus zweiwertigen Alkoholen, wie Glykol, u. einem Alkohol, der mehr als zwei Hydroxylgruppen enthält, zusammen mit einer mehrbas. Säure oder deren Anhydrid.* — Ein Gemisch von Phthalsäureanhydrid, Glycerin u. Glykol wird allmählich auf 240° erhitzt. Das Glykol kann auch durch Diäthylenglykol, Propylenglykol oder durch andere Glykolderivv. ersetzt werden. Evtl. wird noch eine Fettsäure, z. B. Leinölfettsäure, zugesetzt. An Stelle von Phthalsäureanhydrid kann auch Bernstein-, Citronen-, Benzoesäure oder Salicylsäure verwendet werden. (E. P. 317 797 vom 22/8. 1929, Auszug veröff. 16/10. 1929. Prior. 22/8. 1928.)

M. F. MÜLLER.

Kali-Chemie Akt.-Ges., Berlin, (Erfinder: **Hermann Fritzweiler**, Stolberg. **B. C. Stuer**, Berlin, und **Walter Grob**, Stolberg), *Herstellung eines zu Anstrichfarben und Lacken besonders geeigneten Farbstoffs durch Erhitzen von Bauxit, dad. gek., daß die Erhitzung bei Temp. zwischen 250 u. 450° erfolgt.* — Zweckmäßig wird das Erhitzen in Ggw. oxydierender oder reduzierender Stoffe vorgenommen. (D. R. P. 484 969 Kl. 22f vom 14/5. 1924, ausg. 25/10. 1929.)

KÜHLING.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

H. Wiesenthal, *Kautschuk, seine Gewinnung und Verwertung in der Technik*. Allgemeiner Überblick. (Kunststoffe 19. 224—25. Okt. 1929. Leipzig.) SIEBERT.

Paul C. Mitchell und W. W. Stifler, *Einige Versuche an Kautschuk bei verschiedenen Temperaturen*. Torsions- u. Dehnungsvers. an Kautschuk bei Zimmertemp., bei 0° u. bei der Temp. der fl. Luft sowie Best. des mittleren therm. Ausdehnungskoeffizienten zwischen 22° u. —188°. Die numer. Werte schwanken stark mit der Zus. der untersuchten Proben. (Physical Rev. [2] 33. 1095. Juni. Amherst Coll. Vortrag auf d. Tag. d. Amer. Physik. Ges. 18.—20. April 1929.) LESZYNSKI.

C. M. Blow, *Eine Studie über die Viscosität von Latex*. Vf. mißt mit Ostwaldschen Viscosimetern (Capillarendurchmesser: 0,605 u. 0,555 mm) die Viscosität von sieben in ihrer Herkunft u. in ihrem Geh. an Trockensubstanz verschiedenen Latices unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses des Serums im Vergleich mit dest. W. Die Ergebnisse, die in zwei Kurvenbildern u. einer Tabelle mit einem umfassenden Zahlenmaterial wiedergegeben sind, zeigen, daß die EINSTEINSche Beziehung, wonach die Viscosität eines lyophoben kolloiden Systems als eine lineare Funktion des Vol. der dispergierten Phase anzusprechen ist, nur in niedrigen Konz. mit einiger Annäherung zutrifft. In einigen Fällen findet eine schwache Vol.-Zunahme statt, vielleicht durch eine Adsorptionsschicht bedingt, die hydratisiert wird. Beim Verdünnen mit W. ändern sich die Viscosität u. der Dispersionsmittelgeh., da die Adsorptionsschicht in Lsg. geht. Die Viscosität des Latex ist in hohem Maße von der des Serums abhängig. (Trans. Faraday Soc. 25. 458—62. Aug. 1929. London, University College.) FROMANDI.

R. Ariano, *Die Reibungskoeffizienten zwischen Kautschuk und anderen Materialien: Die Reibung von kautschukbereiften Rädern*. Mit Hilfe einer Vers.-Einrichtung, die aus einem mit einem Reifen versehenen Rade besteht, das mit einer bestimmten Kraft gegen eine horizontale Eisenplatte gedrückt wird, die unter dem Einfluß einer anderen Kraftkomponente eine rotierende Bewegung erhält, die bis zu einem Werte gesteigert wird, daß die Reibung zwischen Reifen u. Platte überwunden wird u. das Rad gerade anfängt, sich zu drehen, ermittelt Vf. den jeweiligen Reibungskoeffizienten von Kautschuk gegen Eisen, eine Zement-Sand-Mischung, Asphalt usw. (vgl. Original). Die Vers.-Ergebnisse, die an Hand eines umfassenden Zahlenmaterials diskutiert werden, lieferten folgende allgemeine Beziehungen: Der Reibungskoeffizient von Kautschukreifen gegen trockene, staubfreie Oberflächen ist prakt. unabhängig von der Radlast. Staub, Schlamm oder W. vermindern die Reibung. Das Oberflächenmuster setzt die Reibung an trockenen Oberflächen herab, während lehmige eine Steigerung bedingen. Ein Unterschied zwischen Luft- u. Vollreifen hinsichtlich ihres Reibungskoeffizienten besteht nicht. Es gibt keine einfache Beziehung zwischen dem Reibungskoeffizienten u. der Zusammendrückbarkeit oder der Berührungsfläche des Reifens. Kautschukreifen haben einen viel höheren Reibungskoeffizienten als Eisenreifen, besonders bei trockenen, harten Oberflächen. Die stat. Reibung überwiegt die dynam. um 10—20%. (India Rubber Journ. 78. 351—53. 7/9. 1929.) FROMANDI.

—, *Verwendung von Latexkonzentrat für die Herstellung von Streichmassen zum Gummieren von Geweben*. Der unter dem Handelsnamen „Revertex“ bekannte, hoch konz. Latex (etwa 25% W.-Geh.) wird u. a. für die Gummierung von Geweben verarbeitet. Die sich darauf aufbauende Streichmasse erfordert, durch den kolloidalen Charakter des Latex bedingt, bei der Herst. der Mischung u. der Auswahl der Füllstoffe gewisse Vorsichtsmaßregeln (Abwesenheit von Kalk, MgO u. MgCO₃, Einmischung von Schutzkolloiden, z. B. Casein, Vermeidung lokaler Erwärmungen im Rührwerk), um eine Koagulation vorzubeugen. Die Vulkanisation kann unter Verwendung eines Ultrabeschleunigers (Vulkazit P) zwangsläufig mit dem Trocknungsprozeß verbunden werden. An Hand einiger Beispiele u. Mischungen wird die Herst. von Halb- u. Fertigfabrikaten (unter Verwendung einer Tränk- u. einer Vulkanisiermaschine, die eine Vulkanisation beliebiger Längen zuläßt) beschrieben, unter Hinweis auf die Vorteile, die sich durch die Verwendung von Latex ergeben, wie Ausschluß der Feuergefährlichkeit, Verwendung jedes Arbeitsraumes, bessere hygien. Verhältnisse, Ersparnis an Kraft durch Fortfall des Mastizierens. (Gummi-Ztg. 44. 192—94. 25/10. 1929.) FROMANDI.

Rubber Latex Research Corp., Boston, *Konzentrieren von Kautschukmilch*. Das Einengen von Kautschukmilch erfolgt in Ggw. von Hämoglobin, das Trocknen in einer Atmosphäre mit einem unternormalen Feuchtigkeitsgeh. Das erhaltene Prod. kann wieder in W. dispergiert werden. (E. P. 316 006 vom 23/7. 1928, ausg. 15/8. 1929.) FRANZ.

P. Schidrowitz und **D. J. Burke**, London, *Kautschukmischungen*. Man vermischt Kautschuk mit Ruß, kolloidalem Ton oder leichtem Mg-Carbonat u. Rüböl, Schwefel u. einem Beschleuniger; das Prod. soll als Kunstleder verwendet werden. (E. P. 314 783 vom 2/4. 1928, ausg. 1/8. 1929.) FRANZ.

Goodyear Tire & Rubber Co., übert. von: **Ray P. Dinsmore**, Akron, Ohio, V. St. A., *Herstellung von Kautschukmischungen*. Man vermischt Emulsionen oder Pasten von Kautschuk mit einem Füllstoff u. einem Weichmachungsmittel; dieses Gemisch wird dann den üblichen Kautschukmischungen zugesetzt. Man vermischt Kautschukmilch mit einem l. Ba-Salz, BaCl₂ u. gibt dann ein Alkalisulfat zu, man wählt die Mengenverhältnisse so, daß das Verhältnis von Kautschuk zu BaSO₄ wie 20: 80 ist, nach dem Auswaschen des gebildeten NaCl vermischt man das Gemisch mit Harzöl. (A. P. 1712 333 vom 22/11. 1924, ausg. 7/5. 1929.) FRANZ.

Gosudarstvennyi Trest Rezinovoi Promyshlennosti (Resinotrest), Moskau, und **B. W. Bysow**, Leningrad, *Herstellung von künstlichem Kautschuk*. Bei der Polymerisation von Butadien oder seinen Homologen setzt man der Mischung Dimere von Olefinen oder Terpenen zu; hierdurch soll die Bldg. von Dimeren bei der Polymerisation verhindert werden. Man verwendet z. B. Dimere des Butadiens, Dipenten, Limonen, russ. Terpentinöl. (E. P. 314 932 vom 5/4. 1928, ausg. 1/8. 1929.) FRANZ.

Gosudarstvennyi Trest Rezinovoi Promyshlennosti (Resinotrest), Moskau, und **B. W. Bysow**, Leningrad, *Herstellung von künstlichem Kautschuk*. Man polymerisiert Butadien oder seine Homologen in Ggw. von Mischungen von Verb. mit tautomeren Eigg., wie eine Mischung von Benzoylessigsäureester u. Diazoaminobenzol oder eine Mischung von Benzoylessigsäureester u. Phenylsenfö. (E. P. 314 933 vom 5/4. 1928, ausg. 1/8. 1929.) FRANZ.

XIII. Ätherische Öle; Riechstoffe.

Karl Fritzsche, *Der Werdegang der Schimmel & Co. Aktiengesellschaft im Zeitraum von 100 Jahren*. Bericht über die Entw. der Firma von 1829—1929. (Ber. Schimmel 1929. Jubil.-Ausg. 11—20. 1/9.) ELLMER.

Heinrich Wienhaus, *Rückblick auf die wissenschaftlich wichtigen Ergebnisse aus den chemischen Laboratorien von Schimmel & Co.* Vf. gibt ein übersichtliches Referat über die seit Bestehen der Firma SCHIMMEL & Co. in deren Laboratorium ausgeführten Arbeiten auf dem Gebiet der Unters. äth. Öle u. der Isolierung von Einzelbestandteilen aus diesen, ferner über die durch die Chemiker der Firma SCHIMMEL ausgearbeiteten chem. Umwandlungen u. analyt. Methoden u. die Arbeiten von C. VON RECHENBERG über die Vorgänge bei der Dest. Die bis 1929 in den Laboratorien der Firma SCHIMMEL in äth. Ölen zuerst nachgewiesenen Einzelkörper werden unter Angabe der Öle, aus denen sie isoliert wurden, aufgeführt. (Ber. Schimmel 1929. Jubil.-Ausg. 35—120. 1/9.) ELLMER.

Eberhard Brauer, *Kulturversuche zur Steigerung von Ausbeute und Estergehalt des Lavendelöls*. Es wird über die Ergebnisse der Aufzucht besonderer Lavendelsorten durch Auswahl im Werkgarten der Firma SCHIMMEL & Co. während mehrerer Jahre berichtet. Diese berechtigen zu der Annahme, daß durch bewußte Züchtung Pflanzen von für Ernte u. Dest. besonders geeignetem Habitus, größerer Ölausbeute u. hohem Estergeh. gezogen werden können (Tabellen). (Ber. Schimmel 1929. Jubil.-Ausg. 139—49. 1/9.) ELLMER.

Heinrich Wienhaus und **Hellmut Scholz**, *Neue kristallisierte Verbindungen aus ätherischen Ölen*. I. Als Begleiter des Guajols im Guajakholzöl konnte beim Verrühren des Öls mit Aceton ein aus diesem Lösungsm. auskristallisierendes Isomeres des Guajols, C₁₅H₂₅OH, (F. 69—70°; Kp.₄ 136—138°; D₇₀⁰ 0,9389; n_D⁷⁰ = 1,48915; Mol.-Refr. 68,26; [α]_D = +2° 1'), welches *Bulnesol* benannt wurde, soliert werden. Die Verb. ist stark ungesätt., löst sich in konz. H₂SO₄ mit hellgelber, beim Erwärmen über Braun u. Karminrot in Violett übergelender Farbe unter Abscheidung von Sesquiterpen u. verharzt an der Luft. Die *Phthalestersäure* des *Bulnesols* ist zähfl. (Silbersalz F. 103—109°), das *Phenyl-* u. das *α-Naphthylurethan* sind amorph, das

Chromat ein rotgelbes, nicht sehr beständiges Öl. Die katalyt. Hydrierung mit Pt führte zum *Dihydrobulnesol*, F. 75—76°, die Oxydation mit KMnO_4 in Bzl. zu einer Verb. $\text{C}_{15}\text{H}_{24}(\text{OH})_2\text{O}$, F. 173°, die wahrscheinlich ein Ketoglykol darstellt. Durch Kochen mit 85%ig. HCOOH wurde ein Gemisch von Isomeren des zweifach ungesätt. KW-stoffs *Bulnesen* erhalten; bei der Red. mit Zn entstand ebenfalls *Bulnesen*, ohne daß Hydrierung stattfand. Kp._5 109—111,5°; D^{20} 0,9213; n_D^{20} = 1,50364; α_D = -27° 46'; Mol.-Refr. 66,17. Die katalyt. Hydrierung mit Platinschwarz in Eisessig führte zum gesätt. KW-stoff $\text{C}_{15}\text{H}_{28}$, Kp._5 107—109°; D^{20} 0,8910; α_D = -12° 44'; n_D^{20} = 1,47994; Mol.-Refr. 66,31. Nach den Unters. der Vff. ist das *Bulnesol* ein einfach ungesätt., tricycl., tertiärer Sesquiterpenalkohol.

II. Aus *japan. Cedernwurzelöl* (Sugi root oil), D^{15} 0,9374; α_D = -10° 43'; n_D^{20} = 1,50966, wurden nach Entfernung der mit Phthalsäureanhydrid reagierenden Anteile durch Sieden im Vakuum Fraktionen erhalten, aus denen sich ein *Sesquiterpenalkohol*, $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{OH}$, F. 79—80°, fest ausschied. Der *Cryptomeradol* benannte Alkohol zeigte folgende Eig.: Kp._4 141—142°; D^{60} 0,9515; n_D^{60} = 1,49317; Mol.-Refr. 67,83; $[\alpha]_D^{20}$ = +24° 11'; *Methyläther*, Kp._5 133,5—134,5°; D^{20} 0,9503; α_D = +34° 8'; n_D^{20} = 1,49601; Mol.-Refr. 72,55. Die *Phthalestersäure* ist amorph, das *Phenyl-* u. *α -Naphthylurethan* u. der *Chromsäureester* fl. Durch katalyt. Hydrierung mit Platinschwarz in reinem Eg. wurde das *Dihydrocryptomeradol*, F. 81—82°, erhalten. *Methyläther*, erhalten durch Hydrierung des Methyläthers des *Cryptomeradols*, Kp._5 124,5—125,5°; D^{20} 0,9365; α_D = +11° 20'; n_D^{20} = 1,48626; Mol.-Refr. 73,00. In dem *Cryptomeradol* liegt ein einfach ungesätt. tertiärer Sesquiterpenalkohol vor. Durch Oxydation mit KMnO_4 wurde ein fester Körper, wahrscheinlich ein Glycerin $\text{C}_{15}\text{H}_{25}(\text{OH})_3$, erhalten.

III. Der im bulgar. Geraniumöl aus *Geranium macrorrhizum* L. zu 50% enthaltene feste krystall. Anteil wurde von Vff. *Germacrol* benannt u. besitzt nach der Mikroanalyse die Zus. $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}$; F. aus verd. A. 54—55°; D^{87} 0,9549; n_D^{50} = 1,51610; Mol.-Refr. 72,2. Die Verb. ist ungesätt. u. verharzt an der Luft; der O ist oxydant gebunden. Durch Hydrierung mit Platinschwarz in reinem Eg. wurde eine Verb. $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}$ erhalten, $\text{Kp.}_{3,5}$ 120—126°; D^{20} 0,9156—0,9188; α_D = $\pm 0^\circ$; n_D^{20} = 1,47662; Mol.-Refr. 73,37—73,40. Die Tatsache, daß *Germacrol* in Tetrachlorkohlenstoff von Cr_2O_3 nicht angegriffen wurde, während das Hydrierungsprod. reagierte, u. daß letzteres in absol. Ä. mit Na eine alkoholartige Verb. bildet, spricht dafür, daß vielleicht nur zwei Äthylenbindungen vorliegen u. daß bei der Hydrierung das O-Atom angegriffen wird u. ein tertiärer Alkolid entsteht. (Ber. Schimmel 1929. Jubil.-Ausg. 267 bis 282. 1/9. 1929.)

ELLMER.

Heinrich Wienhaus und Hans Nahme, *Über die Bestandteile des Latschenkieferöls*. Bei einer eingehenden Unters. haben Vff. folgende Körper nachgewiesen: *n-Capronaldehyd* (isoliert mit neutral. Natriumsulfid neben einem nicht identifizierten, weder mit Semicarbazid noch mit fuchsinchwefeliger Säure reagierenden Körper; *Semicarbazon*, F. 112°); β -*Pinen* (Oxydation zu *Nopinsäure*, F. 125—126°); Δ^3 -*Caren* (*Carennitrosat*, F. 147—148°); α -*Phellandren* (*Nitrit*, F. 105°); *l-Limonen*, *Dipenten*, ein nicht näher charakterisierter *Aldehyd*; Δ^2 -*p-Isopropylcyclohexenon* (*Semicarbazon*, F. 184°; Reduktion zu *p-Isopropylcyclohexanon*, *Semicarbazon*, F. 188°); durch längere Einw. von Luft auf die betr. Fraktionen ließ sich der Geh. an diesem Keton erhöhen, welches vermutlich aus β -*Phellandren* entsteht; daneben bildete sich ein Keton $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$; *Anisaldehyd* (*Semicarbazon*, F. 203—204°); *Anissäure*, die offenbar aus dem Aldehyd entstanden ist (F. 184°; *Anissäuremethylester*, F. 48—50°); *Cuminaldehyd* (Geruch); *Borneol* (F. 206—208°, isoliert mittels Phthalsäureanhydrid); ein mit Borneol isomerer Alkohol $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$, der *Menthenol P* benannt wurde (Red. zu *Menthanol P*, Kp._6 92 bis 96°; D^{20} 0,9123; n_D^{20} = 1,46905; α_D = -10° 24'; Mol.-Refr. 47,69; Oxydation zu Keton $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$); geringe Mengen tert. Alkohole (isoliert als Borsäureester); *Sesquiterpenalkohol* $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$, der als *Pumiliol* bezeichnet wurde. Verseifungssäuren: überwiegend *Essigsäure*, ferner *Propionsäure* u. *Capronsäure*; Alkohole aus Estern: *Borneol* (Oxydation zu *Campher*, *Semicarbazon*, F. 237—238°) u. nicht näher charakterisierte tert. Terpen- u. *Sesquiterpenalkohole*; *Cadinen* (*Dihydrochlorid*, F. 117—118°). Das *Pumilon* von BÖCKER u. HAHN (Journ. prakt. Chem. 83 [1911]. 489) wahrscheinlich der Hauptsache nach das gefundene *Isopropylcyclohexenon*. Prim. Alkohole wurden nicht gefunden. (Ber. Schimmel 1929. Jubil.-Ausg. 233—65. 1/9.)

ELLMER.

Herm. Schumacher, *Nelken- und Dianthuskompositionen*. Rezepte für die in der Parfümerie weitgehend verwendeten Dianthuskompositionen. (Dtsch. Parfümerieztg. 15. 425—26. 10/10. 1929.)

ELLMER.

Eduard Gildemeister u. Friedrich Hoffmann, Die ätherischen Öle. 3. Aufl. von E. Gildemeister. Bd. 2. Miltitz b. Leipzig: Schimmel & Co. Akt.-Ges. (f. d. Buchh.: L. Staackmann [Komm.-Gesch.], Leipzig) 1929. gr. 8°. (XXIII, 959 S.) M. 32.—; Hldr. M. 36.—.

XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

J. Zamaron, *Moderne Einrichtungen zur Austrocknung von Rübenschlamm in Zuckerfabriken*. Die Trocknung geschieht erfolgreich mit Feuerungsabgasen mittels des App. „l'Impérial“, wobei ein Maximaleffekt bei relativ niedriger Temp. erzielt wird. (Bull. Assoc. Chimistes Sucr. Dist. 46. 352—55. Sept. 1929. Bericht, erstattet am 20/2. 1929 in Madrid.) FRIESE.

E. Jelinek, *Das gegenseitige Verhältnis zwischen dem Zuckergehalt der Rübe und der Ausbeute*. Die auf das Rendement 88% umgerechnete Ausbeute pflegt in der Regel etwas niedriger zu sein, als dem Zuckergeh. der Rübe entspricht. Bezeichnet man diesen Unterschied mit y , so ist: $v + y = d$, wenn d den Zuckergeh. der Rübe, v die auf 88% Rendement umgerechnete Ausbeute bedeutet. Für die weitere Rechnung seien die Pol. dieses Zuckers mit p , die Gesamtverluste + Zucker in der Melasse auf 100 Teile Rübe mit Z bezeichnet. v ist dann = $\frac{(d-Z) \cdot 100}{p}$ u. $\frac{(d-Z) \cdot 100}{p} + y = d$.

$$y = d - \frac{(d-Z) \cdot 100}{p} = \frac{pd - 100d + 100Z}{p} = \frac{100Z - d(100 - p)}{p}$$

Nach dieser Formel läßt sich der Unterschied zwischen dem Zuckergeh. der Rübe u. der auf Rendement 88% reduzierten Ausbeute sowohl in der Roh- als auch Sandzuckerfabrikation berechnen. Da in der Rohzuckerfabrik die Pol. des auf Rendement 88% umgerechneten Zuckers bei 93% schwankt, setzt man diese Zahl in die Formel

für y ein, also ist $y = \frac{100Z - 7d}{93}$ u. berechnet das y für verschiedene Z u. d .

(Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Republ. 54. 87—88. 25/10. 1929.)

FRIESE.

Jiří Kadlec, *Bestimmung des Zuckergehaltes im Saturationsschlamm*. In 900 kg ausgestüßtem Schlamm wurden 0,73% Zucker, das sind 6,57 kg ermittelt, im unausgestüßten 9,65% = 86,85 kg. (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Republ. 54. 79. 18/10. 1929.)

FRIESE.

G. Diehn, *Über den Gehalt der Dünnsäfte der Roh- und Weißwarenfabrikation an wasserlöslichen Kalksalzen und Verminderung derselben*. Der Kalkzusatz zum Rohsaft sollte nicht unter 2% auf Rüben betragen. Der Endpunkt der Saturation wird durch die Absatzprobe festgestellt. Nach Filtration u. abermaliger Anwärmung vor der II. Saturation wird nochmals 0,25% Kalk in letzterer zugegeben u. mit CO₂ auf 0,001—0,002 Alkalität saturiert u. filtriert. Dann wird nochmals auf 85° angewärmt u. der Saft durch Elektro-Lux-Entfärbungsfilter geschickt. Im Dünnsaftreservoir setzt man 0,01—0,02% (auf Pol. ber.) Aktivkohle zu, dann bringt man ihn in der Verdampfstation auf die gewünschte Konz. Das Filter entfernt von dem im Saft vorhandenen I. Kalksalzen 50—90% u. mehr, je nach der Reinheit u. Konz. Es ist nicht zu befürchten, daß Melassebildner dem Saft zugeführt werden, wie das bei Sodazugabe beobachtet wird. (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Republ. 54. 79 bis 80. 18/10. 1929.)

FRIESE.

Jean Guillaume, *Studie über das Raffinieren von Zucker*. Läuterung nach STEFFEN wird nur noch in alten Raffinerien angewendet, neuere arbeiten mit der Turbinenmethode. Verflüssigen der Zucker geschieht bei ca. 70°. — Klären der Sirupe besteht in einer Koagulation der darin suspendierten Unreinigkeiten (mittels Kalkhydrat, Kieselgur, Phosphorsäure, Kohlensäure, Schwefelsäure, Ochsenblut). — Filtration mit Filterpressen ist neuerdings ersetzt durch rotierende Filter. Entfärbungsfiltration erfolgt mit Tierkohle, die besser ist als Pflanzenkohle. Die Operation dauert 62 Stdn. — Kochen u. Krystallisieren erfordert 2½ Stdn.; beschleunigt wird die Krystallisation durch Beimpfen mit etwas Zuckerpulver im Moment des Ausscheidungsbeginns. — Abkühlen geschieht nach der Methode von ADANT bis auf etwa 37°. — Schleudern u. Decken: Man läßt beim Schleudern dem Prod. noch 2% Feuchtigkeit. — Überführen in Handelsware besteht in Mahlen nach ADANT oder Pressen. (Bull. Assoc. Chimistes Sucr. Dist. 46. 341—50. Sept. 1929.)

FRIESE.

Vl. Staněk, *Laboratoriumsapparate zur Durchführung von Diffusionsversuchen*. Es wurde eine Schneidemaschine für die Gewinnung normaler Schnitte im Labora-

torium konstruiert, bei der die Rübe über unbewegliche Messer geführt, pneumat. angedrückt u. fixiert wird. Es werden zwei Formen von Diffusionsbatterien beschrieben, eine mit einem Diffuseurinhalte von ca. 200 cem für Informationsverrs., eine andere von 11 Inhalt, deren Erwärmung durch h. W. erfolgt. Rohrleitungen, Armatur u. schädlicher Raum sind auf ein Minimum beschränkt, so daß ein n. Saft bei guter Auslaugung erzielt werden kann. (Vgl. C. 1929. I. 1400.) (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Republ. 54. 37—41. 27/9. 1929. Ber. d. Forsch.-Inst. der čsl. Zucker-Ind-DLXXII.)

FRIESE.

J. Vondrák, *Über die Bedeutung der Probenahme für die Zuckerfabrikanalytik.* Bei Dicksaft in Behältern genügt nach Durchrühren des Gefäßinhalts die Entnahme einer zur Unters. nötigen Menge. Bei kontinuierlich zufließender Fl. ist die ständige Entnahme durch einen halbgeöffneten Hahn (also eine kontinuierliche Probenahme) angezeigt. — Süße Schnitte entnehme man mit einer Schaufel, gib sie in ein gut verschließbares Gefäß, schütet nach 2 Stdn. die gesammelten Schnitte aus, durchmischt sie u. nimmt mittels des URBANSchen Musterziehers eine Durchschnittsprobe. — Beim Saturationsschlamm entnehme man mit dem Probenehmer Muster aus dem Transportwagen; ausgelaugte Schnitzel sind von der Transportschnecke vor der Presse zu bemustern; Füllmassen, wenn sie dünn verkocht sind, oder nach erfolgtem Aufmaischen mit Sirup. Bei Nachproduktsuden ist die vollkommene Verteilung des zugesetzten W. abzuwarten. Rohzucker wird aus vielen Stellen des Haufens zur Probe gezogen, gesackter Zucker aus vielen Säcken. (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Republ. 54. 57—63. 11/10. 1929. Vortrag.)

FRIESE.

XV. Gärungsgewerbe.

H. Wüstenfeld und **C. Luckow**, *Versuche über das Verhalten von Drogenmazeraten bei der Destillation.* 2. Mitt. (1. vgl. C. 1929. II. 1085.) *Liebstöckel*: Die Droge ist vorsichtig in bescheidener Menge zu verwenden. *Bibernellwurzel*: Für bessere Destillatliköre kaum brauchbar. *Basilicum*: Mazerat u. Destillat für Liköre gut geeignet. *Alpenbeifuß*: Zur Dest. brauchbar; wird zu Kräuterdestillatlikören genommen. *Estragon*: Wird bis jetzt in der Spirituosenindustrie nicht verwendet. *Eberraute*: Nur die ersten 3 Fraktionen. *Wermut*: Das Mazerat dient zur Bitterlikörbereitung, der Bitterstoff geht nicht ins Destillat über. *Balsamkraut*: Der leichtflüchtige, krauseminzartig schmeckende Stoffe ist in den ersten 2 Fraktionen am ausgeprägtesten. *Bitter- oder Fieberklee*: Ausschließlich Verwendung des Mazerats zu stark bitteren Likören. *Bitterdistel*: Desgl. *Cocablätter*: Macerat für feine Liköre. *Ivakraut*: In jeder Form für Kräuterliköre. *Majoran*: Macerat für Bitterliköre. *Minze*: a) *Pfefferminze*: Für Kräuterliköre wenig im Gebrauch. b) *Krauseminze*: Sparsamer Gebrauch des Destillats für Liköre. *Rainfarn*: Wenig verwendet. *Rosmarin*: Mazerat u. Destillat für Bitterliköre. *Salbei*: Desgl. *Tausendgüldenkraut*: Mazerat für Bitterliköre. *Thymian*: Destillat für Kräuterliköre. *Waldmeister*: Eignet sich wenig für Mazerate u. Destillate. *Ysop*: Als Mazerat. *Citronenmelisse*: Wenig wertvoll. *Citronenthymian*: Destillat in friischem Zustande für Kräuterliköre. (Dtsch. Destillateur-Ztg. 50. 380—81. 8/6. 1929. Berlin, Mitt. aus d. Abt. f. Trinkbranntwein u. Likörfabrikation im Inst. f. Gärungsgewerbe.)

FRIESE.

H. Wüstenfeld und **C. Luckow**, *Versuche über das Verhalten von Drogenmazeraten bei der Destillation.* 3. Mitt. (2. vgl. vorst. Ref.) *Arnika Blüten* sind wie das Mazerat destillierbar, *Holunderblüten* (Flores Sambuci nigri) desgl. *Kamillenblüten*: a) (Flores Chamomillae vulgaris) zur Dest. empfohlen; b) (Flores Chamomillae romanae): Nur bis 80% des Destillates geeignet. *Lavendelblüten*: 60% des Destillates gut verwendbar. *Nelken*: Je nach der Likörsorte eignet sich das Mazerat oder Destillat. *Orangenblüten*: Geben in den ersten Fraktionen die wertvollsten Stoffe. *Pappelknospen*: als Macerat, oder Destillat brauchbar. *Safran*: Mazerat verwendbar, Destillat kaum, die Farbe verbleibt im Rückstand. *Zimtblüten*: Die Dest. bedeutet eine Verfeinerung. (Dtsch. Destillateur-Ztg. 50. 402. 18/6. 1929. Berlin, Mitt. aus d. Abt. f. Trinkbranntwein u. Likörfabrikation [A. T. L.] im Inst. f. Gärungsgewerbe.)

FRIESE.

Erich Walter, *Die Verwendung des destillierten Wassers in der Spirituosenindustrie.* Vf. setzt die Vorteile destillierten Wassers auseinander u. versucht, demgegenüber zu zeigen, daß sachgemäß enthärtetes Leitungswasser in gleich vorteilhafter Weise sich im Spirituosenbetrieb verwenden läßt. (Dtsch. Destillateur-Ztg. 50. 701. 26/10. 1929. Berlin.)

LUCKOW.

E. Ruppig, *Weindestillat und Weinbrand*. In einer Arbeit von BÜTTNER u. MIERMEISTER (vgl. C. 1929. I. 2114) über die Unters. von Brennweinprodd. wird gezeigt, daß Weindestillate nicht unter 100 mg Ester, als Essigsäureäthylester berechnet, in 100 ccm reinem Alkohol enthalten. Nach Vf. darf man diese Zahl nicht auf Weinbrand anwenden. Hat man z. B. in einem 86 Vol.-%ig. Weindestillat 100 mg Ester in 100 ccm reinem A., so sind im Liter 860 mg Ester vorhanden u. 90,5 mg Säure, falls das Destillat lange genug gelagert hat, um das Gleichgewicht zu erreichen. Setzt man ein derartiges Destillat auf 38 Vol.-% herab, so hat man, nach Eintreten des Gleichgewichts, im Liter 184 mg Ester u. 175 mg Säure, d. h. 46,2 mg Säure u. 48,5 mg Ester in 100 ccm reinem A. Es können demnach unverfälschte Weinbrände mit sehr niedrigen Esterzahlen vorkommen. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 57. 243—44. Febr.-März. 1929.)
FRIESE.

Erich Walter, *Die Flüchtigkeit der Säure und des Esters beim Weinbrennen*. Vf. fand, daß die Ester wesentlich leichter flüchtig sind als die Säuren. Der Anteil an flüchtiger Säure ist bedeutend niedriger als der Anteil an flüchtigen Estern. Bei der Dest. des Rohbrandes zum Feinbrand ergab sich, daß, je weniger flüchtige Säure vorhanden ist, um so größer der Anteil an flüchtigen Estern ist. Die Flüchtigkeit der Säuren in Weinen ist sehr gering, auch der prozentuale Übergang von Säure u. Ester beim Brennen ist niedrig. Brennweine mit niedrigen Säure- u. Esterzahlen weisen nicht immer im Feinbrand niedrige Säure- u. Esterzahlen auf. Die Flüchtigkeit der Säure u. Ester hängt teils von der Brennweise, teils von der Zus. der betr. Erzeugnisse ab. (Dtsch. Destillateur-Ztg. 50. 401—02. 18/6. 1929. Berlin SW 61, Hagelbergerstr. 1, Chem. Lab. f. Getränke-Industrie.)
FRIESE.

H. Wüstenfeld und **C. Luckow**, *Richtlinien für die Untersuchung und Beurteilung von Weindestillaten und Weinbränden*. Vorwiegend analyt. Beurteilung von Brennweinen u. den daraus gewonnenen Erzeugnissen ist unzureichend, denn es besitzen z. B. Destillate aus einfachen, längere Zeit gelagerten Stichweinen die höchsten Esterzahlen. Die Festlegung von Mindestzahlen ist auch deshalb zu verwerfen, weil der Weinbrennerei-Industrie über die von Fall zu Fall verschiedene Betriebsweise (Abscheidung von Vor- u. Nachlauf) keine Fesseln auferlegt werden können. Ausschlaggebend für die Güte u. Echtheit eines Brennereierzeugnisses ist die geschmackliche Prüfung durch einen Zungensachverständigen. Hierbei ist die fraktionierte Dest. zu Hilfe zu nehmen. Auch die Ausgiebigkeitsprobe ist mit heranzuziehen. Zu einer einigermaßen sicheren Begutachtung von Weindestillaten u. Weinbränden, gehören folgende Unters.: Analytische Werte, Kostprobe des Originals u. der einzelnen Anteile der fraktionierten Dest. am Birektifikator, Ausgiebigkeitsprüfung. Bei Brennweinen kommt noch die bekannte Weinanalyse hinzu, sowie die ordnungsgemäße Gewinnung des Weindestillats im Laboratoriums-Brenngerät, worauf dann das Destillat noch der Analyse unterworfen wird. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 57. 242—43. Febr.-März. 1929. Berlin, Lab. d. Abt. f. Trinkbranntwein- u. Likörfabrikation im Inst. f. Gärungs-gewerbe.)
FRIESE.

Antoni Korczyński, Posen, *Denaturierung von Spiritus* mit dem Vorlauf der *Terpentindest.* (Kp. unter 90°). (Poln. P. 8972 vom 20/4. 1927, ausg. 24/11. 1928.)
SCHÖNFELD.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

Fritz Böhm, *Über das Bleichen der Graupen mit schwefliger Säure. Einrichtung und Betrieb einer Bleichanlage*. Beschreibung u. Querschnitt einer Anlage, bei der die SO₂ durch Verbrennen von S gewonnen wird. Die Bleichung erfolgt hauptsächlich um den blauen Farbton minderwertiger Gerste zu beseitigen. (Mühle 66. 1337—38. 24/10. 1929.)
GROSZFELD.

Fritz Schnelle, *Studien über die Backqualität von Weizensorten*. Nach den Verss. sind deutsche Züchtungen vorhanden, welche Mehl von einer Backqualität von gutem Handelsmehl mit 18% Mehl Auslands-Qualitätsweizen liefern. Bei den Sorten wurde zwischen N-Geh. des Kornes u. Backfähigkeit eine gewisse positive Beziehung, bei den Jahresunterschieden aber eine negative beobachtet, ähnlich bei Best. der D. Dagegen werden die Jahresunterschiede durch $\frac{1}{4}$ l-Gewicht u. 100 Korngewicht gekennzeichnet. Weizen von Stammbäumen aus dem Westen Europas besaßen geringere

Qualität als aus dem Osten. (BIED. Ztrbl. Agrik.-Chem. 58. 462—64. Okt. 1929. Wissenschaftl. Arch. f. Landwirtsch., Abt. A. Pflanzenbau I. 1929. 471—75.) Gd.

E. A. Marten, W. H. Peterson und E. B. Fred, *Einfluß der Gärungstemperatur auf die Beschaffenheit von Sauerkraut*. Die Qualität des Prod. ist weitgehend von der Gärungstemp. abhängig; am besten erfolgt die Gärung bei 60—65° F. Hohe Temp. erzeugen ein weiches, röfliches Sauerkraut. Bei der Gärung steigt die Temp. der Fasser 3—5° über die umgebende Temp., Maximum zeitlich mit der größten Bakterienaktivität zusammenfallend. (Journ. agricult. Res. 39. 285—92. 15/8. 1929. Univ. of Wisconsin.) GROSZFELD.

H. Stanley Redgrove, *Einige Bemerkungen über Gewürznelken*. Angaben über die Herkunft, Bestandteile, Zus. des äth. Öles, Verwendung der Droge u. des Öles, Darst. von Vanillin aus dem Eugenol. (Pharmac. Journ. 123. 368—69. 19/10. 1929.) HERTER.

R. O. Brooks, *Fettscheidung aus Schokoladensirup und süßer Schokolade*. Die näher beschriebene Maßnahme besteht darin, daß man die zu polarisierende Lsg. nach Klärung mit Bleiessig in einem Meßzylinder auf ein bestimmtes Vol. (110 ccm) auffüllt, ein bestimmtes Vol. Ä. (30 ccm) zugibt u. filtriert. Es läuft keine Spur Ä.-Emulsion durch. (Chemist-Analyst 18. Nr. 3. 8. 1/5. 1929. New York, 191 Franklin St.) Gd.

A. Heiduschka und F. Muth, *Über Nikotin im Tabak*. III. (II. vgl. C. 1928. II. 949.) Vff. trockneten, um eine absol. Vergleichsbasis zu bekommen, die Tabake zuvor 3 Stdn. lang bei 50°. Zigarren u. Zigaretten wurden bei der Best. des *Nicotins* im Rauche bis auf einen Rest verrauchet, der zweckmäßig immer möglichst genau $\frac{1}{5}$ der ursprünglichen Länge besitzt, bei n. Zigarren z. B. 1—2 cm. Das Zurückbleiben des Restes ist unzweckmäßig u. ergibt ein falsches Bild, weil dieser Rest den größten Teil der gesamten Feuchtigkeit u. viele Rauchprodd. enthält. Bei der Berechnung wird das Gesamtgewicht des Tabaks eingesetzt, da bei mundstücklosen Zigaretten u. bei Zigarren der Raucher ja nur das Nicotin von $\frac{4}{5}$ der Tabakmenge in sich aufnimmt. Bei Vergleichsvers., zu denen zweckmäßiger Rauchwaren mit demselben Feuchtigkeitsgeh. verwendet werden, wird der Hahn an dem Rauchapp. stets 4 Sek. geschlossen, 6 Sekunden geöffnet, so daß zum Verrauchen für je 1 g Zigarettenesamtgewicht 250 Sekunden gebraucht werden. Beifügung von Tabellen über den Nicotinh. in Zigarren, Zigaretten u. im Rauch. (Pharmac. Zentralhalle 70. 517—20. 15/8. 1929. Dresden, Techn. Hochschule.) FRANK.

Y. Kinugasa, Y. Hattori, S. Hayatsu und K. Akiyama, *Untersuchungen über die Bestimmung von schwefliger Säure in Nahrungsmitteln*. Vff. empfehlen folgendes Verf.: Der App. besteht aus einem 750 ccm-Rundkolben mit angeschlossenem Kühler u. PÉLIGOT-Rohr mit 2 senkrechten Kugeln von 200 ccm u. einer wagerechten Kugel von 50 ccm Inhalt. Man vertreibt die Luft durch CO₂, gibt in das PÉLIGOT-Rohr 10 ccm Stärkelsg., 1 g KJ, ca. 40 ccm ausgekochtes W. u. 3 Tropfen 0,02-n. J-Lsg. In den Kolben gibt man 25 g der zu untersuchenden Probe, spült mit 180 ccm W. nach, fügt 0,2 g Gerbsäure u. 25 ccm 25%ig. H₃PO₄ hinzu, läßt im CO₂-Strom 15 Min. stehen u. erhitzt dann vorsichtig, so daß in der Min. 40—50 Tropfen übergehen, im ganzen 1 Stde., wobei man von Zeit zu Zeit 0,02-n. J-Lsg. zugibt, so daß die Lsg. nicht entfarbt wird. Aus der verbrauchten J-Lsg. ergibt sich die SO₂-Menge, welche noch gravimetr. als BaSO₄ kontrolliert werden kann. Getrocknete Früchte werden vor der Best. mit 30 ccm 6%ig. NaOH gründlich durchmischt u. 30 Min. stehen gelassen. (Journ. pharmac. Soc. Japan 49. 131—32. Sept. 1929.) LINDENBAUM.

Y. Kinugasa, M. Komori u. M. Tanno, *Über die Bestimmung von Benzoesäure in Fruchtsäften und Sirupen*. 100 g Probe mit NaCl sättigen, mit Kalkmilch oder 10%ig. NaOH alkalisieren, mit gesätt. NaCl-Lsg. auf 200 ccm auffüllen, nach 2 Stdn. filtrieren, 100 ccm mit verd. HCl ansäuern, mit Ä.-PAe. (1:1) mehrmals extrahieren, Extrakte mit wenig W. waschen, mit Na₂SO₄ trocknen, filtrieren, abdest., im Luftstrom trocknen. Rückstand mit wenig Ä. in ein Reagensglas bringen, Ä. entfernen, ca. 2 g Sand zugeben, ein Stück Filtrierpapier bis ca. 5 cm oberhalb des Bodens einführen, in einem kleinen Paraffinbad ca. 1 Stde. auf 180—190° erhitzen, Rohr zwischen Sandschicht u. Filter absprengen, Filter entfernen, Rohr im Exsiccator trocknen, wiegen, Sublimat mit Ä. herauslösen, Rohr zurückwiegen. Differenz = Benzoesäure. Kontrolle durch Titrieren der äth. Lsg. nach Zugabe von A. u. Phenolphthalein mit 0,05-n. NaOH. (Journ. pharmac. Soc. Japan 49. 132—34. Sept. 1929.) LINDENBAUM.

Arthur D. Little, Inc., Cambridge, V. St. A., übert. von: Earl P. Stevenson, Newton, V. St. A., *Gewinnung von Citronensäure u. dgl. aus der Frucht*. Man läßt *Citronen* gefrieren, entfernt die ölhaltige Schicht von der Schale u. zerstößt die gefrorenen Früchte, um die Schale von den Saftzellen zu trennen u. preßt letztere aus. (A. P. 1 731 476 vom 4/5. 1928, ausg. 15/10. 1929.) SCHÜTZ.

John Henry Schroeder, Homebush b. Sydney, *Eierkonservierung*. Man schüttelt die *Bier* in gewissen Zeitabständen, wodurch das Eigelb völlig vom Eiweiß innerhalb der Schale umgeben wird, so daß es nicht mit der durch die Poren der Schale eindringenden Luft in Berührung kommt. (Aust. P. 13 667/1928 vom 5/6. 1928, ausg. 11/6. 1929.) SCHÜTZ.

Cream Processes Inc., Omaha, V. St. A., übert. von: Arthur Lyell Rushton und Merle M. Simpson, Omaha, und Herman C. Beckman, Cedar Lake, V. St. A., *Saure Sahne*. Man versetzt die Sahne mit einer zum Alkalischemachen genügenden Menge NaOH u. trennt das Butterfett von der M. vor der Bldg. einer zum Wiederkoagulieren der Käsemasse genügenden Menge von Säure. (A. P. 1 731 868 vom 27/2. 1928, ausg. 15/10. 1929.) SCHÜTZ.

M. Leprince et R. Lecoq, *Guide pratique d'analyses alimentaires et d'expertises chimiques usuelles*. 2^e édit. Paris: Vigot frères 1929. (XVI, 1064 S.) Br.: 100 fr.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

J. Davidsohn, *Das Bleichen der Öle und Fette mit Bleicherde*. Vf. empfiehlt zum Bleichen von Fetten u. Ölen, speziell in der Seifenindustrie, die Verwendung von Silicaterden, von denen die amerikan. am besten lufttrocken, die deutschen nach Erhitzen auf 400° angewendet werden. Die Arbeitsweise wird beschrieben. (Dtsch. Parfümerieztg. 15. 437—38. 10/10. 1929.) ELLMER.

J. C. Drummond und L. C. Baker, *Die Zusammensetzung des Wollfetts*. Mit Rücksicht auf verschiedene Unklarheiten u. Widersprüche in der Literatur untersuchten Vff. ein aus roher Merrinowolle mit PAc. (Kp. 50—75°) selbst extrahiertes Wollfett mit folgenden Kennzahlen: SZ. 8,1, Jodzahl (DAM) 37,5, VZ. 91,2, Unverseifbares 37,2%. — Die äth. Lsg. des Fettes gab mit Aceton nur unbedeutenden Nd., so daß Phosphatide prakt. nicht vorhanden sind. — Die Verseifung des Fetts geschah durch ca. 6-std. Kochen mit alkoh. KOH u. folgendem, ca. 4-std. Kochen mit Na-Äthylat.

Die *Rohfettsäuren* hatten F. 44—46°, mittleres Mol.-Gew. 291, Jodzahl 10—15, $n_D^{40} = 1,4631$ u. waren opt. inakt. Nach wiederholtem Krystallisieren aus A. erwiesen sich ca. 60% als *Cerotinsäure* (F. 75—78°, mittleres Mol.-Gew. 396). Der Rest wurde in Methyl ester überführt, diese fraktioniert u. die aus den Fraktionen regenerierten Fettsäuren durch F. u. Mol.-Gew. identifiziert. Es fand sich wiederum Cerotinsäure, in der Hauptsache aber *Stearinsäure* (F. 56—61°, Mol.-Gew. 280—295), in kleineren Mengen *Palmitin-* u. sehr wenig *Myristinsäure*. Dies steht in Einklang mit den Befunden von SANCTIS (C. 1894. I. 1160) u. RÖHMANN. Die von diesem in kleiner Menge gefundene opt. akt. Oxystearinsäure wurde nicht gefunden; von den durch DARMSTÄDTER u. LIFSCHÜTZ beschriebenen Oxysäuren war nicht die geringste Spur festzustellen, so daß an der Reinheit der von ihnen präparierten Prodd., nämlich Lanopalmitin-, Lanocerinsäure u. Lanocerolacton, zu zweifeln ist, um so mehr als diese Autoren weder Cerotin- noch andere Säuren in nennenswerten Mengen fanden.

Das Unverseifbare hatte F. 38,1°, Jodzahl (DAM) 66,8, $n_D^{40} = 1,5406$, $[\alpha]^{20}_D = -10,8^\circ$ u. besteht zu etwa $\frac{1}{3}$ aus *Cholesterin*, das mit Digitonin quantitativ fällt. Zers. des Nd. mittels Xyloidampfes. Rückstand der Digitoninfällung liefert bei der Krystallisation aus Methylalkohol, das in feinen Nadeln krystallisierende sogenannte *Isocholesterin*, das zuerst SCHULZE 1873 beschrieb, von RÖHMANN aber nicht gefunden wurde.

Isocholesterin. Beste Trennung von Cholesterin durch Digitoninfällung. Rein weiße, feine Nadeln aus Methylalkohol oder Bzl., F. 139—139,5°, $[\alpha]^{20}_D = +84,3^\circ$ (2%/ig. Lsg. in Bzl.), Mol.-Gew. (RAST) 396, 401; Jodzahl (DAM) 161—173; bei der Hydrierung entstehen schön krystalline Prodd. von unsicherer Zus.; die Analysenzahlen des Isocholesterins ergeben 83,36 C u. 11,57% H statt 83,93% C u. 11,91% H, wie für ein Isomeres des Cholesterins sich berechnet. Dieser Befund im Verein mit den von Sterinfarbrk. teilweise stark abweichenden Farbenrk. lassen es fraglich er-

scheinen, ob tatsächlich ein Isocholesterin vorliegt. Vff. schlagen bis zur endgültigen Klärung den Namen *Lanosterin* vor. *Lanosterin* (= *Isocholesterin*) gibt bei der Probe nach SALKOWSKI keine Färbung in der Chlf.-Schicht; Säureschicht strohgelb, grünlich fluoreszierend; LIEBERMANN-BURCHARD: blaßgelbe Färbung, allmählich grünlich fluoreszierend. Die von UNNA u. GOLODETZ beobachteten Blaufärbungen konnten nicht bestätigt werden, sie treten nur an mit Cholesterin verunreinigten Prodd. auf; LIFSCHÜTZsche „Oxycholesterin,-Rk.: negativ; KAHLENBERGS Probe: nach 1—2 Stdn. rosa Färbung, bei der das für Cholesterin kennzeichnende Band im Blaugrün fehlt.

Derivate von Isocholesterin (Lanosterin): Acetal, F. 125°, $[\alpha]_{D}^{18}{}_{\text{Hg}} = +77,34^{\circ}$ (2°/ig. Bzl.-Lsg.), Acetylzahl 138,7. — *Benzoat*, F. 195°, $[\alpha]_{D}^{18}{}_{\text{Hg}} = +75,5^{\circ}$ (1,8°/ig. Lsg. in Bzl.) C 82,97%, H 10,30%. — *p-Nitrobenzoat*, F. 144—45°, $[\alpha]_{D}^{18}{}_{\text{Hg}} = +77,0^{\circ}$ (2°/ig. Bzl.-Lsg.).

Neben genannten Stoffen finden sich im Unverseifbaren noch *Cetylalkohol* (Phenylurethan 72°) u. höhere Alkohole in kleiner Menge, wie *Cerylalkohol*. Verss. an Ratten mit rohem u. mit unbestrahltem Wolf fett zeigen die vollkommene Abwesenheit von *Ergosterin*, das auch spektroskop. nicht nachweisbar ist. Dieser Befund stimmt nicht zusammen mit den Befunden von HESS, WEINSTOCK u. HELMAN (C. 1926. I. 3484) u. von HUME, LUCAS u. SMITH (Biochemical Journ. 21 [1928]. 362), nach denen Lanolin das Prävitamin D enthält. (Journ. Soc. chem. Ind. 48. Transact. 232—38. 9/8. 1929. London, Univ. Coll.)

H. HELLER.

Ernst Schlenker, Destillatolein — Saponifikatolein. (Vgl. C. 1929. I. 2600.) Saponifikatolein ist das Prod. einer der bekannten Fettspaltungsmethoden, das entweder dest. ist, oder auch nicht. Bei Destillatolein ist Dest. notwendige Voraussetzung. Der früher darin vorhandene Anteil an Unverseifbarem ist heute sehr viel geringer. Weder die Herkunft, noch die Gewinnungsweise eines Oleins bestimmen dessen Eigg. eindeutig. Die Unterscheidung zwischen Saponifikat- u. Destillatolein sollte daher aus der wissenschaftlichen Nomenklatur verschwinden. Maßgebend für die Beurteilung u. Bezeichnung eines Oleins sind allein seine Kennzahlen u. sein Verwendungszweck. (Seifensieder-Ztg. 56. 42—43. 50—52. 4/2. 1929. Berlin.)

H. HELLER.

Paul H. Todd, Kalamazoo, Michigan, Seife, mit Keime tötenden Eigg. Die Seife enthält 1% Kresol u. Quecksilbersalze, z. B. 0,25—3% Quecksilberjodid. (A. P. 1731 551 vom 25/5. 1927, ausg. 15/10. 1929.)

ENGEROFF.

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

C. K. Patel, Die Einwirkung von Hitze auf Baumwolle. Kurzer Literaturauszug der Arbeiten über die Einw. von Hitze auf Baumwolle. (Indian Textile Journ. 39. 456. 30/9. 1929.)

BRAUNS.

—, *Die mottenechte Eulanwolle.* Es wird an einigen Abb. die Widerstandsfähigkeit der Eulanwolle, die mit waschechtem Eulan, dem Eulan neu, imprägniert ist, gegen Mottenfraß gezeigt. (Papierfabrikant 27. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 655—56. 20/10. 1929.)

BRAUNS.

Ladislav Suran, Die „Delthirna“-Frage. Die bisher in der Literatur erschienenen Veröffentlichungen über das *Delthirna*-Harzleimverf. werden kurz besprochen u. die Vor- u. Nachteile dieses Verf. krit. beurteilt. (Papierfabrikant 27. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 632—36. 13/10. 1929.)

BRAUNS.

Olin W. Callighan, Einheimische Tonerden als Füll- und Überzugsmaterial für Papier. Nach kurzem geschichtlichem Überblick über die Gewinnung von Tonerde in Amerika, bespricht Vf. die Brauchbarkeit der amerikanischen Tonerde als Beschwerungs- u. Füllmaterial in der Papierfabrikation, den Einfluß von Elektrolyten auf die physikal. Eigg. der Tonerde, den mechan. u. chem. gebundenen W.-Geh., die physikal. Eigg., die Verwendung der Tonerde als Überzugsmittel für Papiere, die Herst. solcher Tonerden u. Mischungen von solchen u. die Vorzüge der amerikanischen Tonerden. (Paper Trade Journ. 39. Nr. 14. 74—79. 3/10. 1929.)

BRAUNS.

—, *Verschiedene Färbung der beiden Papierseiten.* Ungleiche Färbungen der Ober- u. Unterseite von Papier sind auf verschiedene Ursachen zurückzuführen: Art u. Mahlung der Faser, Leimung des Stoffes, Art der verwendeten Farbstoffe, die Arbeit auf der Papierbahn, die Art der Papiermaschine u. schließlich auch die Satinage.

Bei Verwendung von sehr großen Mengen Erdfarben ist die Unterseite stärker gefärbt, sonst meist die Oberseite. Die dunklere Färbung der Unterseite bei Verwendung von Erdfarben wird vermindert bei schmierig gemahlenden Stoffen. Günstig zur Verminderung der Zweiseitigkeit wirkt auch eine Kombination von Erdfarben u. Anilinfarben. Je stärker das Papier geleimt ist, eine desto geringere Farbstoffmenge ist nötig, um den gewünschten Farbton zu erreichen. Glätten oder Satinieren des Papiers bewirkt ein Nachdunkeln des Farbtones. (Offset-Buch- u. Werbekunst 1929. Nr. 9. 341—42. 1929.) HAMBURGER.

Hazime Okada, Takichi Matsuda und Eiji Hayakawa, *Die Reinigung von Holzzellstoff: Japanischer Zellstoff als Kunstseidenmaterial*. Die Veredelung von Sulfitzellstoff durch Nachkochung mit NaOH kann erfolgen, indem man den Zellstoff erst bleicht u. dann kocht oder indem man den ungebleichten Zellstoff mit NaOH nachbehandelt u. dann bleicht. Im ersteren Fall muß der Stoff nach der Nachbehandlung noch schwach nachgebleicht werden, dabei wird ein sehr weißer Zellstoff mit sehr niedriger Cu-Zahl, aber mit ungenügendem α -Cellulosegeh. u. ungenügender Viscosität erhalten. Nach dem anderen Verf. wird ein Stoff mit hohem α -Cellulosegeh. erhalten, dessen Cu-Zahl u. Weiße aber schlechter sind, als bei dem ersteren Verf. u. der schwierig zu bleichen ist u. leicht zu niedrige Viscososen gibt. Vff. haben ein Verf. ausgearbeitet, daß die Vorteile der beiden oben beschriebenen Verff. enthält u. darin besteht, daß der ungebleichte Stoff zuerst mit 40% seines erforderlichen Chlorverbrauchs vorgebleicht wird, dann mit NaOH nachbehandelt u. zum Schluß gewöhnlich gebleicht wird, wozu nur wenig Chlorkalk erforderlich ist. Dabei wird ein Zellstoff mit sehr guten Eigg. erhalten. An Stelle von Chlorkalk in der Vorbleiche kann man auch Cl-W. verwenden. Weiter haben Vff. eine Reihe von Zellstoffen u. Baumwollseidenpapier auf ihre Verarbeitung auf Viscoseseide geprüft u. gefunden, daß ein nach ihrem Verf. hergestellter Zellstoff Kunstseide von vorzüglichen Eigg. u. hoher Naßfestigkeit gibt. (Cellulose Industry 5. 23—24. 1929.) BRAUNS.

Y. Kami, *Einige Bestandteile der Kunstseide*. Es wird der W.-Geh., die Asche, der Fett- u. Ölgeh. einer Reihe von Kunstseiden verschiedener Herkunft bestimmt. Der Aschegeh. schwankt zwischen 0,05—2,07%. Er ist von der Art des Fallbades, des Wasch- u. Nachbehandlungsprozesses u. vom Ausgangszellstoff abhängig. Der Öl- u. Fettgeh. schwankt zwischen 0,09 u. 0,84%. Die Best. des W.-l. u. des S-Geh. wurde nur an japan. Seiden durchgeführt u. ergab für ersteres 2% bei gebleichter, 5% bei ungebleichter Seide. Der S-Geh., der charakterist. ist für Viscoseseide, betrug 0,02%. (Cellulose Industry 5. 24—25. Sept. 1929.) BRAUNS.

P. Karrer und P. Orsi Mangelli, *Polysaccharide. XLI. Über das Verhalten der sogenannten Lilienfeldseide gegen Cellulose*. (XXXX. vgl. C. 1929. II. 3019.) Die sog. Lilienfeldseide, die sich vor anderen Viscososen durch bedeutend größere Festigkeit, aber geringere Geschmeidigkeit auszeichnet, wird, entsprechend ihrer Darst. in stark saurem Bade, durch Schnecken cellulase viel schneller als in stark salzhaltigem Bad gespannene Viscose verzuckert. Gegenüber der feinfaserigen Kupferseide Bemberg, deren besonders leichter Abbau früher festgestellt wurde, ist ihre Widerstandsfähigkeit etwas größer. Auch der Querschnitt der Lilienfeldseide ist der eines in stark saurem Bad erzeugten Fadens. (Helv. chim. Acta 12. 989—90. 1/10. 1929. Zürich, Univ.) SIMON.

W. F. Moore, *Bibliographie über die Festigkeitsprüfung von Holzzellstoff*. Literaturzusammenstellung der Arbeiten über die Festigkeitsbest. von Holzzellstoff. (Paper Trade Journ. 89. Nr. 12. 62—72. 19/9. 1929. New York, N. Y.) BRAUNS.

H. A. Rothchild, A. Ely und F. Poppe, *Die Holländermethode zur Prüfung von Zellstoff*. (Vgl. C. 1929. II. 956.) Vff. beschreiben die bei der Kimberly Clark Co. als Betriebskontrolle ausgeführte Festigkeitsbestimmungsmethode, mit der schon 1½ Stdn. nach der Probenahme die Festigkeitsresultate erhalten werden. (Paper Trade Journ. 89. Nr. 14. 72—73. 3/10. 1929.) BRAUNS.

W. Kind, *Die Auslegung von Festigkeitsprüfungen*. Bei allen Textilien, gleichgültig ob Garn oder Gewebe, läßt die Feststellung von Festigkeitsänderungen nicht immer eindeutige Schlüsse zu. Von Wichtigkeit ist, einwandfreie Ausgangswerte zu erhalten, um den Einfluß irgendeiner Behandlung (Trocknen, Kochen, Bleichen) auf die Festigkeit prüfen zu können. Verss. mit Flachs- u. Werggarn zeigten, daß die Einw. der Trockentemp., des Kochens u. Bleichens auf die Garne sich in den Ergebnissen der Reißfestigkeitsverss. nicht eindeutig widerspiegelt. Bzgl. der Zahlenangaben vgl. das Original. (Dtsch. Färber-Ztg. 65. 703—05. 14/7. 1929.) BARZ.

Karl Kürschner und Andreas Hoffer, *Ein neues Verfahren zur Bestimmung der Cellulose in Hölzern und Zellstoffen*. Nach einer Kritik der bisherigen Methoden zur Best. von Cellulose in Hölzern u. Zellstoffen beschreiben Vff. ein neues Verf. Bei der Isolierung von Lignin mit alkoh. HNO_3 , bei der es gelang, die entstehenden Nitroverb. in Mikrokrystallen zu gewinnen, zeigte sich, daß die zurückbleibende, rein weiße Cellulose fast unangegriffen war. Nachdem die Einw. von 20⁰/₁₀ig. alkoh. HNO_3 auf Cellulose, Xylan u. Lignin untersucht war, wurde folgende Best.-Methode ausgearbeitet: 1,000 g des trockenen, in kleinen Drehspänen vorliegenden Holzes wurde mit 25 ccm 20 Vol.-%ig. alkoh. HNO_3 in einem 200 ccm-Kölbchen 60 Min. lang auf dem W.-Bad am Rückfluß zum kräftigen Sieden erhitzt, nach dem Absitzen des aufzuschließenden Materials wird die dabei entstehende gelbe Lsg. in einem Glasfiltertiegel abgessogen u. abgesaugt, der auf dem Glasfilter verbliebene Rückstand wird in das Kölbchen zurückgespült u. noch 1—2-mal in der gleichen Weise behandelt. Schließlich wird die rein weiße Cellulose mit dest. W. gut ausgewaschen u. bei ganz allmählich ansteigender Temp. bei 108° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. In einer Tabelle sind die mit dieser Methode erhaltenen Celluloseausbeuten einer Reihe untersuchter Hölzer zusammengestellt. Von den Hemicellulosen der Holzart wurde nur $\frac{3}{4}$ der darin vorhandenen Menge entfernt, dabei war auffallend, daß in den Rohcellulosen ein u. derselben Holzart eine konstante Menge Hemicellulosen verblieb, was auf eine von Xylan wesentlich verschiedene, sehr schwer hydrolysierbare Hemicellulose deuten könnte. In gleicher Weise wie die Hölzer wurden auch ungebleichte u. gebleichte Zellstoffe auf ihren Geh. an Cellulose untersucht. Für eine ganze Reihe Laubhölzer ist das Prod. aus den Prozenten Rohcellulose mal Prozenten Pentosan in der Rohcellulose konstant. Ein weiterer konstanter Wert für die verschiedenen Holzarten ist die Pentosanverhältniszahl (P.V.Z.), die man erhält, wenn man den Prozentgeh. von Pentosan in der betreffenden Holzart durch das Prod. aus dem Prozentgeh. Rohcellulose mal Prozentgeh. Pentosan in der Rohcellulose dividiert. (Technologie u. Chemie d. Papier- u. Zellstoff-Fabrikation 26. 125—39. Beilage zu Wchbl. Papierfabr. 60. 28/9. 1929. Brünn, Deutsche Techn. Hochschule.)

BRAUNS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Mottenschutzmittel*, bestehend aus organ. Sn-Verbb., bei denen substituierte oder nicht substituierte Radikale aliph. oder arom. Charakters, untereinander gleich oder verschieden direkt an Sn gebunden sind. — Z. B. taucht man Wolle in eine 3⁰/₁₀ig. Lsg. von Sn-Tetraphenyl in Bzn., schleudert ab u. verdampft das Lösungsm. (Holl. P. 20 570 vom 2/5. 1928, ausg. 16/9. 1929.) SARR.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Mottenechtmachen von Waren* Man mischt innig die Ware mit dem gepulverten Schutzmittel mit oder ohne Zusätze in einem Behälter. — Z. B. rollt man Pelze oder dergl. in einer Trommel mit Talkum, das 5% Chlororesotinsäure enthält, einige Zeit. Das Pelzwerk ist nach Entfernung des Talkums mottenecht. (Oe. P. 114 458 vom 17/6. 1927, ausg. 10/10. 1929. D. Prior. 23/6. 1926. Holl. P. 20 526 vom 20/6. 1927, ausg. 16/9. 1929. D. Prior. 23/6. 1926.) SA.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung gemischter Celluloseester*, dad. gek., daß man höhere gesätt. oder ungesätt. Fettsäuren, zweckmäßig in Form von Chloriden u. in Ggw. von Pyridin, auf eine Cellulose einwirken läßt, die zuvor bereits durch solche Säuren teilweise verestert worden ist, die, wie z. B. die HNO_3 u. die $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, von den höheren Fettsäuren verschieden ist. — Die Lsgg. geben beim Verdampfen durchsichtige u. ungefärbte Häutchen, die sehr sanft, schmiegsam u. empfindlich sind, aber deren Festigkeit doch größer ist als diejenige, welche aus den einfachen Celluloseestern der höheren Fettsäuren erzielt wird. Die nach dem Verf. z. B. erhaltene Lauro-Dinitrocellulose stellt sich in Form widerstandsfähiger flacher Fasern dar, deren Entzündbarkeit viel geringer ist als der Nitrocellulose. (D. R. P. 483 999 Kl. 12o vom 13/2. 1924, ausg. 9/10. 1929. F. Prior. 31/7. 1923.)

ENGEROFF.

H. Kindermann & Co., Breslau, *Spinnbad für die Herstellung künstlicher Seide aus Viscose*. Das Bad enthält wenigstens 80% freie Säure u. besteht aus nicht wesentlich weniger als 35% u. nicht mehr als 44% H_2SO_4 u. mehr als 36% einer organ. Säure ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, HCO_2H , Milchsäure). Salze dieser organ. Säuren können zugefügt werden. (E. P. 311 112 vom 27/6. 1928, Auszug veröff. 26/6. 1929.)

ENGEROFF.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von in organischen Lösungsmitteln, besonders aromatischen Kohlenwasserstoffen, löslichen Celluloseestern der höheren Fettsäuren*, dad. gek., daß man Hydrocellulose in Ggw. tertiärer Basen, ins-

besondere *Pyridin*, *Chinolin* o. dgl., u. eines Verdünnungsmittels mit Chloriden der höheren *Fettsäuren* auf etwa 100° erhitzt. — Die neuen Celluloseester sind für die verschiedensten Zwecke geeignet, insbesondere zur Herst. von *Filmen* u. dünnsten *Folien*, *Kunstfäden*, *photograph. Schichten*, *Lackaufstrichen*, *Appreturen*, *Imprägnierungen* von Geweben, *Überzügen* auf Papier u. anderen Unterlagen usw. (D. R. P. 483 080 Kl. 12o vom 8/8. 1922, ausg. 25/9. 1929.)
 ENGEROFF.

Franco Mogginc, Il filo di cellulosa ottenuto col processo di lavoarzione al viscosio. Gallarate: tip. Moderna 1929. (24 S.) 8°.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

Wilhelm Gunz, *Empirische Hilfsmittel feuerungstechnischer Rechnungen*. Es werden Methoden zur abgekürzten Berechnung des Heizwertes, der Gas- u. Luftmengen u. der Verluste durch Abwärme u. unverbrannte Gase bei der Heizung mit festen, fl. u. gasförmigen Brennstoffen gegeben. (Feuerungstechnik 17. 207—13. 15/10. 1929. Charlottenburg.)
 BÖRNSTEIN.

F. A. Oetken, *Die Schwelung von Brennstoffen, ihre Bedeutung und heutigen Probleme*. Skizzierung der verschiedenen Methoden der Gewinnung von fl. Brennstoffen aus Kohle, insbesondere des LURGI-Schmelzverf., u. Betrachtungen über deren wirtschaftliche Bedeutung. Die Arbeiten zur Verflüssigung der Kohle mittels H unter Druck mit Katalysatoren befinden sich noch in voller Entw., bis zu einem gewissen Grad trifft es hierbei zu, daß techn. der Universalprozeß für die Umwandlung der Kohle gefunden ist, wirtschaftlich werden sich jedoch die Verflüssigungsverf. ebenso wie die Schwelverf. möglichst terreicher, besonders jüngerer Kohlenvork. als Grundlage bedienen müssen, in Deutschland also besonders der mitteldeutschen Braunkohle. (Mitteilungen der Metallgesellschaft Frankfurt a. M. 1. Nr. 2. 3—12. Nov. 1929.) SPETER.

R. A. Mott, *Die Härte und Struktur von Koks*. Die Unters. des Vf. zeigt, daß bei der Bldg. von Feinkoks — der durch Siebe von 1,5'' (= 38,1 mm) oder 2'' (= 50,8 mm) geht — die durch Fall verursachte Zerkleinerung hauptsächlich wirksam ist, nicht der Abrich. Und zwar ist der Grad der Zerkleinerung einer bestimmten Koksart abhängig von der Gesamthöhe, der die Stücke ausgesetzt sind, gleichgültig, ob diese auf einmal oder in mehreren Teilen erreicht wird. Als Maß der Koksstärke dient die „amerikan. Bruchprobe“ (shatter test), bei der der Koks aus einem Kasten von bestimmten Dimensionen durch Öffnung der Bodenklappen um 6' (1,83 m) in ein Gefäß mit eiserner oder stählerner Bodenplatte fällt. Nachdem die Koksprobe diesen Fall viermal hintereinander durchgemacht hat, wird der Prozentgeh. festgestellt, der durch ein Sieb von 1,5 bzw. 2'' zurückgehalten wird; die erhaltene Zahl wird als „shatter index“ bezeichnet.

Eine zweite Art, die Koksqualität zu untersuchen, ist die Freilegung der Struktur nach ROSE, bei der die Koksstücke in Gips eingebettet u. mit Carborundum angeschliffen, dann die freigelegten Poren u. Risse mit weißer M. ausgefüllt werden. Die so mit Längs- u. Querschnitten durch die Koksstücke erhaltenen Bilder zeigen einen Zusammenhang der Zahl u. Art der Risse mit dem shatter index. Durch diese Proben ließ sich erweisen, daß die durch die Decke des Koksofens eingefüllte Kohle einen porenreicheren u. weicheren Koks ergibt, als gestampfte. — Ferner wurde der Einfluß der Hitzewrkg. — abgestuft durch Veränderung der Kammerbreite u. der Temp. in den Heizzügen —, der Größe der eingeführten Kohlenstücke u. der Mischung verschiedener Kohlenarten auf den shatter index untersucht. (Fuel 8. 322—33 Juli 1929.)
 BÖRNSTEIN.

José Manuel Pertierra, *Die Plastizität einer berginisierten Kohle*. Es wird mit Hilfe der Druckänderungen eines CO₂-Stromes der Widerstand u. damit die Plastizität von Kohle vor u. nach der Berginisierung untersucht. Feingemahlene Gaskohle („Marie-Luise“), die bei 420° zu erweichen beginnt (Maximum des Widerstandes 428°), wird ohne Katalysator hydriert. Der Punkt beginnender Erweichung wird auf 370° herabgesetzt, die Plastizität der berginisierten Kohle nimmt bis etwa 445—455° zu, dann tritt allmähliche Verfestigung ein, vermutlich infolge langsamerer Zers. des festen Bitumens, als bei der nichthydrierten Kohle. Aus dem Gewichtsverlust errechnet sich die Bldg. flüchtiger Stoffe in dieser Periode bei der hydrierten Kohle zu 4,8%, bei der nichthydrierten zu 5,1%. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 27. Techn. Teil 191—94. Juli/Aug. 1929. Oviedo, Univ., Kohleinst.)
 R. K. MÜLLER.

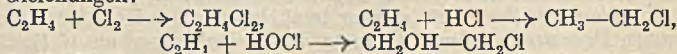
David Brownlie, *Tieftemperatur-Verkokung. Moderne Arbeit in technischem Maßstabe*. I. Der „K.S.G.“-Prozeß. Das Verf. der Kohlenscheidungs-Gesellschaft u. die zu seiner Ausführung dienende Anlage an Raritan River, New Jersey, U. S. A., wird beschrieben. (Journ. Soc. chem. Ind. 48. 569—72. 7/6. 1929.) BÖRNSTEIN.

David Brownlie, *Tieftemperatur-Verkokung. Moderne Arbeit im technischen Maßstabe*. II. Der „Maclaurin“-Prozeß. Die Anlage zur Ausführung des Maclaurinprozesses der Dalmarnock Gas Works, Glasgow, wird beschrieben. (Journ. Soc. chem. Ind. 48. 619—22. 21/6. 1929.) BÖRNSTEIN.

David Brownlie, *Tieftemperatur-Verkokung. Moderne Arbeit im technischen Maßstabe*. III. Der „Bussey“-Prozeß. Die in Glenboig errichtete Anlage zur Ausführung des „Bussey“-Prozesses wird beschrieben. (Journ. Soc. chem. Ind. 48. 934—36. 27/9. 1929.) BÖRNSTEIN.

H. M. Stanley, *Fortschrittsbericht über Erdgas und Crackgas, sowie über ihre industrielle Auswertung*. I. Erdgas. Die Zus. einiger typ. Erdgase, analyt. Methoden, App. zur Trennung der Komponenten werden beschrieben. Über Gasolin-, Ruß-, Heliumgewinnung wird berichtet. Die aus dem Erdgas-Gasolin anfallenden, verflüchtigten Komponenten Propan u. Butan finden in stärkerem Ausmaß industrielle Verwendung; ferner sind die verschiedenen KW-stoffe als Ausgangsstoffe für chem. Prodd. anzusehen (Pentan → Amylalkohol, Chlorierungs- u. Oxydationsprodd.). Mittels therm. Zers. des Erdgases gelangt man zu Olefinen, Pyrolyse von CH₄ liefert, je nach den Bedingungen, C + H₂ oder höhere KW-stoffe (bis zu 20%). Mit Hilfe verschiedenartiger elektr. Entladungen wird CH₄ der Hauptsache nach in C₂H₂ überführt, Vf. hält seine Beobachtung, daß unter der Einw. elektr. Entladungen C in Mengen bis zu 20% als eine Art Ruß anfällt, für wichtig.

II. Crackgas. Die in der Dampfphase (1) arbeitenden Crackverf. liefern erheblich größere Mengen Gas als die in der fl. Phase (2) arbeitenden. Während das Gas nach (1) reich an Olefinen ist (bis zu 60%, hauptsächlich aus C₂H₄ bestehend), u. Diolefine wie Butadien bis zu 2%, C₂H₂ u. H₂ enthält, besteht das Gas nach (2) hauptsächlich aus niederen paraffinischen KW-stoffen, mit geringen Mengen Olefinen (Propylen), Diolefine fehlen so gut wie vollständig. Der vom Vf. eingeschlagene Weg zur Analyse von Crackgasen wird beschrieben. Die Entw. geht dahin, das Crackgas wegen seines Oefingeh. als Ausgangsmaterial für chem. Synthesen zu verwerten. Eine Anzahl nach den Gleichungen:



sich abspielende Verff. sind aufgeführt. Auf die Patentliteratur bzgl. Gewinnung von Isopropylalkohol, Butanol, Glykol wird näher eingegangen, ebenso auf die Verff., mit deren Hilfe Olefine zu schmierölartigen, höheren KW-stoffen polymerisiert werden. (Journ. Inst. Petroleum Technologists 15. 516—52. Okt. 1929.) FRIEDMANN.

W. Gerr und **M. Tichomirowa**, *Untersuchung des beim Einleiten von Petroleumgas in konzentrierte Schwefelsäure gebildeten Öles*. Bei Vers. zur Darst. von A. durch Einleiten von C₂H₄ in konz. H₂SO₄ wurde die Bldg. einer öligen Substanz beobachtet. Das bei der pyrogenen Zers. von Kerosin erhaltene, als Ausgangsmaterial dienende Öl gas hatte folgende Zus.: Schwere KW-stoffe 33,6%, H₂ 17,4%, CH₄ 49%, O₂ u. CO₂ 0%. Beim Einleiten dieses Gases in eisgekühlte H₂SO₄ bildete sich ein arom. riechendes Öl von folgenden Eiggg.: D.¹⁵ 0,8587, Siedebeginn 135°, Viscosität E bei 20° 2,68, erstarrt nicht bei -20°, n_D = 1,473, Acidität 0,0769%, Sauerstoffzahl 1,077 mg, JZ. 4,353, S 0,027%, C 85,68%, H 13,76%, Mol.-Gew. 243. Techn. H₂SO₄ ergibt höhere Öl ausbeuten als reine H₂SO₄. Aus 1 l Gas wurde 0,3 g Öl erhalten; ohne Kühlung der H₂SO₄ nur 0,13 g. Nach dem Durchgang durch H₂SO₄ enthält das Öl gas 24% schwere KW-stoffe, 20% H₂ u. 56% CH₄. Es findet demnach vorwiegend eine Kondensation der schweren KW-stoffe des Öl gasses statt. Siedebeginn des Öles (bei 2 mm) 27°; der Vakuum-Dest.-Rückstand (15%) ist eine feste, ll. M., die beim Verdampfen des Lösungsm. einen festen Film zurückläßt. Aus den Fraktionen Kp.₂ 68,5—128,5° scheiden sich Krystalle der Zus. C₁₅H₂₄, F. 74° (aus CH₃OH) aus. Aus der Fraktion Kp.₂ über 128,5° wurden Krystalle vom F. 213° abgeschieden (Mol.-Gew. 289). Die Ölfraktionen Kp.₂ 115—206° stellen viscosc schmierölähnliche Prodd. dar. (Petroleumind. [russ.: Neftjanoe Chozjajstwo] 16. 411—14. 1929.) SCHÖNFELD.

I. Bepolow, *Polymerisierender Einfluß der Schwefelsäure auf die ungesättigten Kohlenwasserstoffe von Leichtöl pyrogener Abstammung*. Ein aus Gasteer abgeschiedenes Leichtöl, D.¹⁵ 0,847, Sulfonierungsgrad. 86%, Kp. 72—170°, wurde, zwecks Unters.

der Polymerisationsfähigkeit, mit konz. H₂SO₄ behandelt. Bei Einw. von H₂SO₄ auf das Öl entstehen 2 Arten von Verb. : 1. im Öl l. Verb., 2. unl., aus dem Öl in Gestalt von Goudron ausfallende Verb. Bei weiterer Einw. von H₂SO₄ verwandeln sich die öll. Polymerisationsprodd. in Goudron. Bei stufenweiser Einw. der H₂SO₄, unter jedesmaliger Abtrennung der Polymeren mittels Wasserdampfdest., läßt sich deshalb eine größere Ausbeute an Polymerisationsprodd. erzielen. Die Ausbeute an Polymeren steigt mit zunehmender Konz. der Säure. Ein durch Liegenlassen teilweise polymerisiertes Öl ergibt bei der Einw. von H₂SO₄ eine um 50% geringere Ausbeute an Polymeren. Ein überhitztes Öl gibt ebenfalls eine kleinere Ausbeute an Polymerisationsprodd. (Petroleumind. [russ.: Neftjanoe Chozjajstwo] 16. 730—36. 1929.) SCHÖNF.

J. E. Kobernik, *Bedeutung der Butanextraktion bei der Herstellung von natürlichem Gasolin*. Vf. weist darauf hin, daß es beim Bau von Anlagen zur Gewinnung von natürlichem Gasolin unbedingt notwendig ist, der Konstruktion der Anlage die genaue Analyse zugrunde zu legen. Der zulässige Geh. an Butan ist abhängig von dem Prozentsatz Pentan u. höheren KW-stoffen. (Petroleum World Oil Age 26. Nr. 10. 103—04. Okt. 1929.) CONRAD.

B. Tarassow, *Technische und medizinische Vaseline aus Grosnyer Paraffinöl*. Durch die Arbeiten von CHASANOWITSCH, DEMTSCHENKO, WORONOW u. a. wurde die Möglichkeit der Herst. von medicin. Vaseline aus grosnyischem Paraffinöl bewiesen. Vf. versuchte zunächst techn. Vaseline aus gereinigtem Masut herzustellen. Hierzu wurde der paraffinhaltige Masut mit H₂SO₄ gereinigt, mit NaOH u. W. gewaschen u. mit Wasserdampf dest.; der Einfluß der Destillationsstufe, d. h. der proz. Menge des aufgefangenen Dest. auf die Eigg. der Vaseline wurde näher untersucht. Im polarisierten Lichte zeigen die durch 40%ige (u. noch weitgehendere) Dest. erhaltenen Vaselineproben eine gleichmäßige Verteilung feiner Paraffinnadeln, ähnlich wie im amerikan. „Petrolatum“. Techn. nicht so weitgehend dest. Vaselineproben zeigten eine Erniedrigung des Tropfpunktes. Die Konsistenz der Vaseline, welche durch nicht weitgehende Dest. erhalten worden sind, ist trotz großem „Tropfenfallen“ sehr gering. Bei weitgehender Dest. erhält man feste Vaseline mit 15—20mal größerer Konsistenz. Um bestimmte Typen von techn. Vaseline festzulegen, wurden folgende 3 Muster hergestellt: Der Paraffinmasut (D.¹⁵ 0,895, E₅₀ = 3,6, E. +28°) wurde mit 5% techn. H₂SO₄ gereinigt, über Silikagel filtriert u. mit Wasserdampf derart dest., um Vaselinemuster mit einer Ausbeute von 50, 40 u. 30% vom Rohmasut zu erhalten. 1. *Weiche Vaseline* (Ausbeute 50%): D.¹⁵ = 0,902, Tropfpunkt 45°, E bei 60° 4,65, bei 80° 2,62; $\eta^{60} = 0,3138$, $\eta^{80} = 0,1548$. D.⁸⁰ 0,8747, D.⁸⁰ 0,8639. Flammpunkt nach MARCUSSON etwa 234°. — 2. *Mittelharte Vaseline* (Ausbeute 40%): D.¹⁵ 0,913, Tropfpunkt 49°, E bei 60° 8,14, bei 80° 4,06; $\eta^{60} = 0,6024$, $\eta^{80} = 0,2650$. Flammpunkt 254°. — 3. *Techn. Hartvaseline*: Ausbeute 30%. D.¹⁵ 0,919, Tropfpunkt 52,5°; E bei 60° 15,25, bei 80° 6,22; $\eta^{60} = 0,9146$, $\eta^{80} = 0,3948$; Flammpunkt 263°. Diese 3 Muster sind als die Grundspezifikationen von Grosnyer Vaselinen zu betrachten. Um aus techn. Prodd. medicin. Vaseline herzustellen, wurden erstere in Bzn. gel. u. mit rauchender H₂SO₄ gereinigt u. dann mit 100% Floridin behandelt. Die Ausbeute an medicin. Vaseline betrug 60—65%. Die Eigg. der medicin. Vaseline wurden mit denen der amerikan. Vaseline verglichen. Die grosnyer Vaseline enthielt im Durchschnitt 18% Paraffin gegenüber 28% in den amerikan. Prodd. Mittlere D. der russ. medicin. Vaseline 0,866 (D. der amerikan. Vaseline 0,832). Viscosität der amerikan. Vaseline 0,25 (60°), der russ. 0,50. Der Tropfpunkt der beiden Vaseline ist annähernd derselbe. Bei längerem Aufbewahren bei 20—60° nehmen die weißen u. gelben amerikan. Vaseline eine tiefrote, die gelben Grosnyer Vaseline eine hellbraune Färbung an. (Petroleumind. [russ.: Neftjanoe Chozjajstwo] 16. 236—39. 1929. Grosnyj.) SCHÖNF.

A. Woronow und W. Twjertzyn, *Handelsasphaltgoudron aus Grosnyer Paraffinöl*. Verss., Asphaltgoudron durch Oxydation von Paraffingoudron bei 300° zu gewinnen, waren nicht befriedigend. Gute Resultate wurden bei weitgehender Dest. des Paraffingoudrons mit viel Wasserdampf erhalten. Paraffingoudrone, D. 0,964, Viscosität¹⁰⁰ 6,80 (6,58), Asphaltgeh. 4,8 (7,3), Harzgeh. 10,5 (14,0), Ölgeh. 83,0 (78,2) wurden mit Dampf destilliert. Aus den tabellar. zusammengestellten Untersuchungsergebnissen folgt, daß die D. der Asphaltgoudrone (Dest.-Rückstand) bei fortschreitender Dest. zunimmt. Gleichzeitig steigt das Ausdehnungsvermögen des Asphaltgoudrons, aber nur bis zu einer gewissen Grenze. Maximales Ausdehnungsvermögen besaß ein Goudron, D.²⁰ 1,003, bei höherer D. nimmt das Ausdehnungsvermögen mehr ab als bei sinkender D. Die erhaltenen Asphaltgoudrone vom F. 48° standen den aus kaliforn. Öl sehr nahe. (Eine

nicht geringere Analogie wurde bei einem durch Oxydation von paraffinfreiem Grosnyjer Goudron hergestellten Asphalt beobachtet.) Der Asphaltgeh. der oxydierten Paraffingoudrone nimmt mit steigendem F. zu, während der Geh. an Neutralharzen unverändert bleibt. In den Rückständen der Dampfdest. des Paraffingoudrons nimmt der Geh. an Neutralharzen in demselben Maße wie der Asphaltgeh. zu. Deshalb ist der Harzgeh. der nach Dest. zurückgebliebenen Asphalte viel höher als bei den durch Luftoxydation hergestellten Asphalten. Die erhaltenen Asphalte vom F. 40°, 20% Harz- u. 60% Ölgeh. hatten ferner ein größeres Ausdehnungsvermögen als die durch Oxydation hergestellten Prodd. Die Penetration sank nach der Dest. von 85 auf 70,5. (Petroleumind. [russ.: Neftjanoe Chozjajstwo] 16. 242—46. 1929. Grosnyj.)

SCHÖNFELD.

Walter Obst, *Die Mineralkomponente bei den künstlichen Asphalten*. Bei der Synthese künstlicher Asphalte wird vielfach von der Voraussetzung ausgegangen, daß der Trinidad-Asphalt das Ideal für den Straßenbau darstellt, eine Prämissa, der nach Vf. nicht jeder beizupflichten braucht. Besonders hinsichtlich der mineral. wohl für Straßenbauzwecke noch sehr verbesserungsfähigen Komponente wäre es richtiger, sich nicht an den Trinidad zu halten, sondern z. B. unter Bezugnahme auf Vorarbeiten von THENIUS (auf Steinkohlenteer- u. Pechbasis) auch die Art der Füllstoffe in Erwägung zu ziehen. Einige neuere Patente der Chem. Fabriken Dr. K. ALBERT G. m. b. H., der Barber Asphalt Co., Philadelphia u. von LESTER KIRSCHBRAUN, Chicago werden in diesem Sinne erörtert. (Asphalt u. Teer 29. 1137. 15/10. 1929.)

A. Sacharenko, *Voltolverfahren*. Bericht über die Literatur des Voltolverf. zur Verdickung von Ölen. (Petroleumind. [russ.: Neftjanoe Chozjajstwo] 16. 544—47. 1929.)

SCHÖNFELD.

A. Sacharenko, B. Nakaschidse und M. Frisch, *Über die Elektrokokondensation von Ölen*. Es wurde das Eindicken von Mineral- u. Pflanzenölen unter der Einw. der stillen elektr. Entladung untersucht: Die Geschwindigkeit des Eindickens ist von der Natur des Öles abhängig. Für die gleiche Viscositätszunahme erfordert fettes Öl viel weniger Energie, als Mineralöl. Der F. der Mineralöle wird durch mäßiges Eindicken nicht verändert. (Petroleumind. [russ.: Neftjanoe Chozjajstwo] 16. 847—54. 1929.)

SCHÖNFELD.

V. Charrin, *Die synthetischen Motorbrennstoffe*. Darst. der neueren Verss. u. Erfolge in der Gewinnung von Leichtölen. (Chaleur et Ind. 10. 380. Aug. 1929.)

S. F. Birch und R. Stansfield, *Klopfzahlen von reinen Kohlenwasserstoffen*. Vff. gehen auf die Arbeit von NASH u. HOWES (C. 1929. I. 2007) ein u. geben ihre Arbeitsweise bei der Unters. von Trimethyläthylen u. Diamylen im ARMSTRONG-Motor an. Anschließend wird der Entgegnung von NASH u. HOWES Raum gegeben, in der einer Zusammenarbeit aller interessierten Kreise das Wort geredet wird. (Nature 123. 639. 27/4. 1929.)

CONRAD.

Donald A. Howes, *Die gegenwärtigen Methoden zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffklassen in Benzin*. Vf. deutet auf die Schwierigkeit hin, nach chem. Analysen einwandfrei die motor. Brauchbarkeit von Benzinen anzugeben. Die im Gebrauch befindlichen Methoden zur Best. der Olefine, arom. KW-stoffe, Naphthene u. Paraffine sind alle mit Mängeln behaftet. Vf. gibt die hauptsächlichsten Arbeitsweisen an, kritisiert ihre Brauchbarkeit u. empfiehlt an reinen KW-stoffen Studien zu machen, die dann auf die Erdölprodd. zu übertragen sind. (Journ. Inst. Petroleum Technologists 15. 101. Febr. 1929.)

CONRAD.

F. L. Koethen, *Prüfungen von Schmierfetten und ihr Wert*. Die Bestimmungsmethoden für W., Schmelzpunkt, Seife, Mineralöl, Reibung, Entmischung u. Haftfähigkeit werden beschrieben u. kritisiert. (National Petroleum News 21. Nr. 42. 69—71. 16/10. 1929.)

TYPKE.

Gustav Schwittay, *Natriumsuperoxyd zur Feststellung des Zustandes gebrauchter Isolieröle*. 5 cm des gebrauchten Öls werden in einem gradierten Probeglas mit 5 cm Normalbenzin verdünnt, u. mit 5 cm einer 4%ig. Natriumsuperoxydlsg. 1 Minute gemischt. Nach 1 Minute Ruhe wird das Glas in ein Wasserbad gestellt u. das W. bis ca. 90° erhitzt. Nach Absitzen erfolgt je nach der Beschaffenheit des Öles eine Abscheidung in heller bis tiefdunkler Farbe. (Petroleum 25. No. 41. Motorenbetrieb u. Maschinenschmier. 2. 6—8. 9/10. 1929.)

TYPKE.

E. Kárpáti und H. Hübsch, Budapest, *Verfahren zur fraktionierten Trennung von Teer, Teerölen, Mineralölen und ähnlichen, hauptsächlich KW-stoffen und Kreosot haltigen Stoffen bestehend*. In einem Druckgefäß wird kontinuierlich das von kreosot-

haltigen Stoffen zu reinigende Öl im ersten Gang durch auf 135° erhitzten 20%ig. A. gedrückt. Kreosote l. sich in der sd. Fl., das Öl steigt nach oben u. wird kontinuierlich abgezogen. In einem Kolonnenapp. wird das an Kreosot arme Öl von dem A. (3—5%) getrennt u. der A. wieder gewonnen. Die kreosothaltige A.-W.-Mischung wird über Wärmeausgleicher in Absetzgefäße geleitet, der A. in Kolonnenapp. abgeschieden u. in den Kreislauf gebracht. Die teilweise gereinigten Öle gelangen im 2. Gang durch 40%ig. A. (135°), im 3. Gang durch 50%ig. A. (165°). Das so erhaltene Öl ist vollkommen frei von Kreosot, hell u. behält seine Farbe durch mehrere Monate. Dieser Vorgang wird im Gegenstromprinzip in einer Druckbatterie ausgeführt. (Ung. P. 96 701 vom 13/6. 1928, ausg. 1/10. 1929.) KÖNIG.

W. de Galicygskie Towarzystwo Naftowe Galicje Soc. Anon., W. de Piotrowski und J. Winkler, Drohobycz, Polen, *Verarbeitung der Teersäuren*. Die bei der Raffination von *Crackbenzinen* u. dgl. erhaltenen *Teersäuren* werden mit W. verdünnt u. mit Alkalien, die zur Ölwasche gedient haben, neutralisiert. Dabei scheidet sich eine obere, ölige Schicht aus. Die untere wss. Schicht wird neutralisiert u. ergibt bei der Dampfdest. *Butyl-, Amyl-, Hexylalkohole* u. dgl. Die obige Schicht ergibt bei der Dampfdest. eine von 50—200° sd. Fraktion, die mit CaO u. *Na-Plumbit* gereinigt als *Insektenvertilgungsmittel* geeignet ist. Die von 200—280° sd. Fraktion wird mit *Co-oder Mn-Sikkativen* zu *Lack* verkocht. (E. P. 309 718 vom 26/3. 1928, ausg. 9/5. 1929.) DERSIN.

Pechelbronn (Société Anonyme d'Exploitations Minières), Frankreich, *Raffination von Roherdölen*. Asphalt. Roherdöl wird in einem Lösungsm., das durch H₂SO₄ nicht verändert wird, z. B. Leuchtpetroleum, gel. u. dann mit H₂SO₄ behandelt, wonach bei ca. 75° das Abdesten des Säureteers bewirkt wird. Nach dem Dekantieren vom Säureteer kann derselbe Prozeß mit dem Öl wiederholt werden, bis der gewünschte Reinheitsgrad erzielt worden ist. Die im Säureteer verbleibenden Ölreste werden durch Extraktion mit neuen Mengen Lösungsm. entfernt. Nach Neutralisation mit Soda, Behandlung mit Entfärbungspulvern, Filtration u. Abdest. des Lösungsm. wird das Öl nach bekannten Methoden vom Paraffin befreit u. kann schließlich durch Behandlung mit Bleicherde u. Dest. weiter gereinigt werden. Es können so hochwertige Maschinenöle erhalten werden. (F. P. 656 344 vom 5/11. 1927, ausg. 6/5. 1929.) R. HERBST.

Pechelbronn (Société Anonyme d'Exploitations Minières), Frankreich, *Behandlung des Säureteers von der Erdölraffination*. Der Säureteer wird in Bzl. oder seinen Homologen oder in einer Mischung von Bzl. u. Leuchtpetroleum gel. u. dann durch mehrfache Behandlung mit verd. H₂SO₄ in jedesmal abnehmender Konz. in der Wärme allmählich entsäuert; es verbleibt zuletzt nach dem Abdest. des Lösungsm. ein asphalt. Rückstand, der frei von H₂SO₄ ist u. sich in ein hochwertiges Pech überführen läßt. Die H₂SO₄ erhöht naturgemäß bei der Behandlung ihre Konz. u. kann mehrmals zu entsprechenden Arbeitsgängen bei den folgenden Chargen benutzt werden. Z. B. werden 100 kg Säureteer in 90 kg Bzl. gel., in der Wärme mit 50 kg von 47%ig. H₂SO₄ gewaschen; es werden hierbei 55 kg H₂SO₄ von 50% zurückerhalten. Für die folgende Waschung werden 50 kg 12%ig. H₂SO₄ verwendet, die sich auf 20% anreichert. In der 3. Waschung konz. sich die H₂SO₄ von 7 auf 8%. Nach der Endwaschung mit W. wird das Bzl. abdest., u. es verbleiben 85 kg eines säurefreien Asphalts. (F. P. 656 345 vom 5/11. 1927, ausg. 6/5. 1929.) R. HERBST.

National Benzole Association, England, *Motorbrennstoff*. Zwecks Verhinderung bzw. Verminderung der Verharzung gewisser Bestandteile in den fl. Motorbrennstoffen, wie Bzl., Bzn., Gasolin, Synthol u. a., bei der Verbrennung im Motor u. Lagerung werden denselben geringe Mengen von Stabilisatoren zugesetzt. Als solche haben sich arom. Amino- u. Nitro-Verbb. sowie Phenole erwiesen. Ein zu reichlicher Zusatz dieser Stoffe kehrt jedoch die beabsichtigte Wrkg. um, so daß hierbei ein Zusatzoptimum zu beobachten ist. Die zuzusetzenden Mengen betragen im allgemeinen weniger als 0,2% des Brennstoffes. Die Prüfungen der Motorbrennstoffe werden durch Bestrahlung mit ultraviolettem Lichte durchgeführt. (F. P. 656 279 vom 25/4. 1928, ausg. 6/5. 1929.) R. HERBST.

Juan Sanchez Arboledas, *Preparación mecánica de los carbonos*. T. I. Fasc. I. Generalidades. Curvas de lavabilidad. Marcha general de las operaciones de concentración. Madrid: Romo y Dossat. 1929. (84 S.) 8°. 5.—

XX. Schieß- und Sprengstoffe; Zündwaren.

A. Stettbacher, *Das Sprengstoffwesen in den Jahren 1924—1927*. Zu dem Fortschrittsbericht (C. 1929. I. 1649) ist als Berichtigung nachzutragen, daß die Apparate des BAYER-Aktivkohleverb. bei der Haslocher Explosionskatastrophe nicht beschädigt worden sind, daß in der BAYER-Anlage weder ein Brand noch eine Explosion stattgefunden hat, daß diese Anlagen im Gegenteil durch ihre Konstruktion gegen Brand u. Explosionskatastrophe besonders gesichert sind. (Chem.-Ztg. 53. 643—44. 17/8. 1929.) JUNG.

Ludwig Metz, *Die Prüfung der chemischen Beständigkeit von rauchschwachen Pulvern und von Sprengstoffen durch Messung der Wasserstoffionenkonzentration*. Vgibt eine krit. Übersicht über die wichtigsten Methoden zur Best. der Stabilität rauchschwacher Pulver u. geht dann ausführlich auf das Verf. von N. HANSEN (Dansk Artilleri Tidsskrift 12 [1915]. 129) ein. Methode: Zur Unters. eines Pulvers werden 8 Proben (gut getrocknet) 1, 2, 3 usw. lang bis 8 Stdn. lang auf bestimmte Temp. (meist 110°) erhitzt, eine 9. Probe dient als 0-Best. Nach 1/2-std. Abkühlung wird auf 50 ccm mit CO₂-freiem W. aufgefüllt, durchgeschüttelt u. im nicht filtrierten Röhreninhalt die bei der Zers. gebildete Säure potentiometr. nach dem Chinchonhydratverf. bestimmt. Die p_H-Werte in Abhängigkeit von der Zeit kurvenmäßig aufgetragen, ergeben einen Überblick über den Gang der Zers. des Pulvers während der 8-std. Erhitzungszeit. — Die Unters. erstrecken sich auf Nitrocellulosen, Nitrocellulosepulver, Nitroglycerinpulver, Celluloid u. verschiedene Sprengstoffe u. ergeben, daß die Methode im allgemeinen gut brauchbar ist. Von Einfluß auf das Resultat ist die Korngröße des geprüften Materials; gemahlene Pulver zeigen eine etwas größere Zersetzlichkeit als grob geschnittene u. Vf. schlägt in Anlehnung an die natürlichen Lagerbedingungen vor, die Unters. möglichst mit wenig zerkleinertem Pulver vorzunehmen. Dies bringt den weiteren Vorteil, daß auch Pulver mit größerem CaCO₃-Geh. (bis zu 2%) nach der Methode richtig beurteilt werden, ohne daß sich infolge der geringen Oberfläche des Pulvers die Pufferwirkung der CO₂ störend bemerkbar macht. Auch Anilin u. Amylalkohol beeinflussen die Messungen nicht. Ungeeignet erscheinen bichromathaltige Pulver, da dieser Zusatz oxydicierend auf den H₂ des Gleichgewichts Hydrochinon ⇌ Chinon + H₂ einwirkt; Bichromat muß vor der Lagerung des Pulvers entfernt werden. — Die Zersetzungsgeschwindigkeit der Pulver ist zu Beginn der Erwärmung verhältnismäßig groß, fällt aber (bei stabilen Pulvern) nach einiger Zeit stark ab u. die Zers. verläuft dann meist kontinuierlich. Erhitzt man die Pulver hinreichend lang, so beobachtet man, wenn p_H auf etwa 2,5 gesunken ist, eine Zunahme der Zersetzungsgeschwindigkeit: der autokatalytische Vorgang der Zers. Bei weiterer Fortsetzung der Erhitzung steigt der p_H-Wert nach Erreichung eines Minimums (bei etwa p_H = 1,3) wieder an, wohl deshalb, weil dann HNO₃ zur Oxydation entstandener Cellulose verbraucht wird. — Auch auf Celluloidsorten mit größeren Mengen an Füllstoffen (ZnO, PbCrO₄) läßt sich die Methode mit Erfolg anwenden. — Bei der Prüfung von Sprengstoffen erwiesen sich Trinitrotoluol u. Hexogen wesentlich widerstandsfähiger gegen Erhitzung wie Tetranitromethylanilin u. Nitropentaerythrit. Von den fl. Sprengstoffen (untersucht wurden Nitroglycerin, Dinitroglykol u. Dinitrochlorhydrin) zeigte Dinitroglykol die größte Beständigkeit. (Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 24. 245—50. 291—98. 335—40. Sept. 1929. Berlin, Chem. Techn. Reichsanst.) F. BECKER.

Mexco Ltd., England, *Verfahren zur Vermeidung des Zusammenbackens von Krystallen, Pulver u. dgl.* Man stellt ein inniges Gemenge der Krystalle, Pulver u. dgl. mit faserigen Substanzen her, z. B. mit einem unl. inerten Silicat, vorzugsweise Asbest. Das Verf. eignet sich besonders für die Herst. von *Sprengstoffen*. Z. B. benutzt man ein Gemisch von 65,5 Teilen KClO₃ u. 30 Teilen NaNO₃ mit 3 Teilen Asbestfasern. Die so entstandene M. wird getränkt mit einem Gemenge aus 10 Teilen *o*-Nitrotoluol, 1 Teil Petroleum u. 0,5 Teile Ricinusöl. (F. P. 663 752 vom 9/11. 1928, ausg. 26/8. 1929. E. Prior. 11/11. 1927.) DREWS.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **C. E. Burke** und **W. E. Lawson**, Wilmington (Delaware), *Wasserdichtmachendes Mittel für Papierstoffformstücke*, insbesondere für Kartuschen, bestehend aus polymerisierbaren oder polymerisierten Substitutionsprodd. des Äthylens oder von Polyolefinen oder deren Homologen oder Derivv., z. B. Metastyrol, vorzugsweise zusammen mit einem Weichmachungsmittel, oder polymerisiertes Vinylchlorid oder polymeris. Vinylester, z. B. Vinylacetat. Die Lsgg. werden

als Spritz- oder Tauchlacke angewandt. — Z. B. werden 18 Teile *Metastyrol* u. 3,6 Teile Trikresylphosphat in 100 Teilen Lösungsm. gel., bestehend aus 20 Teilen Äthylacetat, 30 Teilen Butylacetat, 30 Teilen Toluol u. 20 Teilen Xylol. — 18 Teile *polymerisiertes Vinylchlorid* u. 18,5 Teile geblasener Tran mit 0,5 Teilen Co-Linoleat werden in 182 Teilen eines Lösungsm. gel., bestehend aus 36 Teilen Aceton, 36 Teilen Äthylacetat, 45 Teilen Butylacetat, 45 Teilen Chlorbenzol u. 20 Teilen Cyclohexylacetat. — 11 Teile in Aceton l. polymerisiertes Vinylchlorid u. 11 Teile *polymerisiertes Vinylacetat* werden in 100 Teilen eines Lösungsmittelgemisches gel., bestehend aus 20 Teilen Aceton, 20 Teilen Äthylacetat, 30 Teile Butylacetat u. 30 Teilen Chlorbenzol. Als Weichmachungsmittel dienen Dibutylphthalat, Trikresylphosphat, Glycerindibenzylester oder geblasene Öle, wie Tran, Leinol oder Perillaöl. (E. P. 315 228 vom 9/7. 1929, Auszug veröff. 4/9. 1929. Prior. 9/7. 1928.)
M. F. MÜLLER.

XXI. Leder; Gerbstoffe.

Wilhelm Schindler und Erich Flaschner, *Untersuchungen über die Strukturviscosität von wässrigen „Lösungen“ sulfurierter Öle.* (Vgl. SCHINDLER, C. 1928. II. 616.) Wss. Lsgg. von sulfuriertem Ricinusöl zeigten von einer bestimmten Konz. an meist eine beträchtliche Strukturviscosität zwischen $p_H = 7,8-8$, eine geringere bei $p_H = 10,0$. — Mit diesem Emulgator u. Alkali hergestellte Toluolemulsionen wiesen eine geringere Strukturviscosität auf, als die entsprechenden Ricinusölsagg. — Sulfurierte Trane ließen Strukturviscosität in geringem Maße u. engem p_H -Bereich erkennen. (Kolloid-Ztschr. 48. 328—38. Aug. 1929. Rannersdorf, Lab. d. Wiener Leder-Ind. A.-G.)
R. SCHMIED.

J. C. Kernot und J. Knaggs, *Die Schwellung von Fischhäuten in Lösungen von anorganischen und organischen Säuren.* Anhang: Madge Kaye, *Notiz über die Histologie von Fischhäuten.* Vff. untersuchten die Schwellung von grüner, getrockneter u. vorbehandelter Fischhaut. Die vorbehandelte Fischhaut war 24 Stdn. mit einer 0,2^o/_{ig}. Sodalsg. behandelt, von den Schuppen befreit, dann 24 Stdn. mit einer 0,2^o/_{ig}. SO₂-Lsg. behandelt u. gewaschen worden, während die unbehandelte nur gewaschen u. von den Schuppen befreit war. Stücke von 1 g wurden in je 300 ccm der verschiedenen Säuren bei 25^o während 20 Stdn. aufbewahrt, vor u. nach der Säurebehandlung das Gewicht der Haut ermittelt u. in der Quellfl. der N-Geh. bestimmt. Die Schwellung von Fischhaut in HCl u. NaOH hängt von der Vorgesichte der Häute ab. Vorbehandelte Häute schwellen stärker als getrocknete, getrocknete stärker als grüne. Grüne Häute werden in HCl-Lsg. mit einem p_H unter 2,14 zerstört, in alkal. Lsgg. mit einem p_H -Wert über 11,7 neigen alle drei Arten Fischhaut zur Auflsg. Die in Lsg. gehende N-Menge ist zwischen p_H 4 u. 11 gering, den größten N-Verlust weisen grüne, den geringsten vorbehandelte Häute auf. Im Punkte der maximalen Schwellung auf der sauren Seite zeigen grüne Häute den stärksten Stickstoffverlust u. vorbehandelte den geringsten, bei p_H -Werten über 12 ist gerade das Umgekehrte der Fall. Die Schwellung von grüner u. vorbehandelter Haut in organ. Säuren ist einander weitgehend ähnlich u. nimmt von der Essigsäure über die Propionsäure zur Buttersäure zu. Der Schwellungsgrad der vorbehandelten Haut ist bei gleichem p_H der Lsg. 3—4-mal so groß wie bei grüner Haut. Bei getrockneter Haut nimmt die Schwellung von der Essigsäure über die Propionsäure zur Buttersäure ab. Der Stickstoffverlust ist bei allen drei Fischhautarten von der gleichen Größenordnung. Es wurden weiter noch Mono-, Di- u. Trichloressigsäure, Milchsäure, Oxalsäure, Weinsäure u. Citronensäure in ihrer Schwellung auf Fischhaut untersucht. Die Schwellung der Fischhaut ist auch bei diesen Säuren abhängig von der Vorgeschichte der Haut u. der Konst. der Säuren.

Anhang: Die Faserstruktur der Fischhaut unterscheidet sich von der Struktur der Haut der Säugetiere dadurch, daß die Fasern nicht miteinander verwoben sind, sondern in horizontalen Schichten liegen. Dadurch ist die Fischhaut weniger widerstandsfähig als die Säugetierhaut. Trocknen verändert die Struktur der Fischhaut so, daß sie nur schwer, wenn überhaupt, durch Weichen wieder auf ihren n. Quellzustand gebracht werden kann. NaOH bewirkt einen Angriff der Kollagenfasern der Fischhaut, der durch SO₂ noch vergrößert wird. Fischhaut enthält nur sehr wenig elast. Fasern u. keinerlei Fettsubstanzen. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie B. 105. 280—97. 2/9. 1929.)
STATHER.

Irvin H. Blank und George D. McLaughlin, *Schäden an Schaffellen.* Zu den häufigsten u. gefürchtetsten Schäden an Schaffellen u. Schafblößen gehören krank-

hafte beulenförmige Verdickungen auf der Narbenseite (cockle), rippenförmige Falten auf der Narbenseite, Stippen auf dem Narben, Losnarbigkeit u. geringe Reißfestigkeit. Alle diese Schäden sind entweder direkt schon auf dem Fell des lebenden Tieres vorgebildet, oder es finden sich wenigstens bereits in der Haut des lebenden Tieres besondere Vorbildungen zum Auftreten des Schadens in der Gerberei. Bei den beulenförmigen Verdickungen läßt sich histolog. eine Anhäufung von Blutadern, die direkt nach den Beulen führen, u. ebenso eine Anhäufung der Zellen feststellen. Die Beulen färben sich mit Eosin stärker an als das gesunde Gewebe. Die Ursache des Schadens ist noch unbekannt. Die rippenförmige Faltenbildg. ist histolog. charakterisiert entweder durch anormale Fettablagerung oder durch eine überstarke Faserstruktur an der oberen Grenze des Coriums. Eine ähnlich starke Fettablagerung, jedoch nicht in Rippen angeordnet, ist die Ursache der Losnarbigkeit von Schafblößen. Durch die Fettablagerung ist die Verb. zwischen Corium u. Epidermis gelockert. Die Stippen auf der Narbenseite, vor allem feinwolliger Schaffelle, sind auf die Zerstörung der äußerst dünnen Zwischenwände zwischen den einzelnen Wollbälgen durch das Alkali bei der Enthaarung zurückzuführen. Die Neigung der Schafshaut, nur geringe Reißfestigkeit zu besitzen, hängt mit dem geringen Ausmaß des eigentlichen Coriums u. dem Vorhandensein zahlreicher Drüsen zusammen. Schaffelle sind immer stark mit Bakterien behaftet; in der Weiche vermehren sich diese stark u. beschädigen leicht die Haut. Niedere Temp., die Anwendung von Meereswasser u. häufiger Wasserwechsel vermindern das Bakterienwachstum in der Weiche. Durch Walken vor dem Wasserwechsel wird die Bakterientätigkeit in der Weiche weiter vermindert. Frische Felle müssen zur Verhinderung starker Bakterientw. möglichst unmittelbar nach dem Abziehen eingeweicht werden. (Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. 24. 544—67. Okt. 1929. Cincinnati, Univ. Dep. of leather researche.) STATHER.

A. Bloemen, Synthetische Gerbstoffe. Vf. gibt eine Literaturzusammenstellung über Herst., Anwendung u. Analyse synthetischer Gerbstoffe. (Gerber 55. 162 bis 164. 10/9. 1929.) STATHER.

M. C. Lamb, Lederfärbung und Lederzurichtung. Es werden einige Probleme der Lederfärbung u. Lederzurichtung kurz behandelt. (Leather World 21. 778—82. 3/10. 1929. London, Leathersellers Techn. Coll.) STATHER.

M. C. Lamb, Haltbare Lederfarben. Abhandlung über die Anforderungen, die die Lederindustrie an die Haltbarkeit von Farbstoffen gegen Licht, Hitze u. andere Einflüsse stellen muß u. neue Methoden zur Prüfung von Farbstoffen auf ihre techn. Anwendbarkeit. Es werden die Untersuchungsergebnisse der letzten Jahre besprochen, die sich mit dem Vergleich von Farbstoffen für die Lederindustrie befassen. (Chem. Age 21. Nr. 533. Dyestuffs Monthly Suppl. 19—21. 14/9. 1929. London.) JUNG.

M. C. Lamb, Zurichtfarben. Dieselben haben durch wesentliche Verbesserungen der Darst. an Qualität u. Anwendungsmöglichkeit gewonnen u. dienen dem Zweck, Gleichmäßigkeit der Farbe auf den Ledern zu erzielen. Vf. unterscheidet je nach Lösungs- u. Bindemittel die wss. Zurichtfarben von den Celluloselacken. A. W s s. Z u r i c h t f a r b e n bestehen aus Mineralerden in wss. Lsg. — Zinkoxyd, Bleicarbonat, Lithopone, Bariumcarbonat, Ockerbraun, Chrombraun, Terra sienna, Indischrot, Preußischblau, Ultramarinblau u. a. m.; auch Anilinlacke kommen, trotz höheren Preises, geringerer Lichtbeständigkeit u. geringerer Deckkraft zur Verwendung, um den Glanz zu erhöhen. Als Bindemittel dienen in schwach alkal. Medium Schellack (Gummi verschiedener Provenienz) Pflanzensäfte, Eier- u. Blutalbumin; in Seifensuspension auch Wachs. Zur Erhöhung der Plastizität u. Weichheit werden sulfonierte Öle, Seife, Glucose oder Glycerin zugesetzt. Als wesentlicher Bestandteil unterliegt der Schellack mancherlei Verfälschungen (z. B. durch harzige Säuren), die jedoch beim Glanzstoßen u. Satinieren sehr schädigend wirken können. Von Zurichtfarben muß gefordert werden: Weitgehendste kolloide Verteilung, Licht-, Alkali-, Wärmebeständigkeit, Unempfindlichkeit gegen atmosphär. Einflüsse u. gutes Deckvermögen auch in geringer Konz. Ein Nachteil der wss. Zurichtfarben besteht in ihrer Unbeständigkeit gegen feuchte Reibung, der man durch Zusätze von Casein, Gelatine oder Fischleim zu begegnen sucht. B. T r a n s p a r e n t e L a c k e, je nach Anwendung (Spritz- oder Bürstverf.) verschieden in Zus., zeichnen sich gegenüber den wss. Zurichtfarben durch W.-Undurchlässigkeit aus. Als Bindemittel dient Nitrocellulose, wobei ein bestimmter Nitrationsgrad je nach Verwendungsart (10—30% N₂) erforderlich ist. Als Lösungsm. kommen Ä., Amylacetat, Aceton, heute in steigendem Maße Butyl-, Äthyl-, Methylacetat, Furfuraldehyd, Xylol, Toluol, Benzol in Frage. Die farbenden

Bestandteile sind Mineralfarben, häufiger jedoch Anilinalacke. Weichheit u. Plastizität des aufgetragenen, als dünner Film auf dem Narben haftenden Lackes erzielen Harz- oder Gummilsgg. u. alkoh. Campher- oder Ricinuslsgg. C. Vergleich der wss. mit den Cellulosezurichtfarben. Die transparenten Lacke stellen sich im Preis höher, sind leichter entflammbar (besondere Schutzmaßnahmen), schwieriger zu handhaben u. leichter vom Narben l., dafür aber wesentlich beständiger gegen Reibung u. Waschen als die wss. Zurichtfarben; an Elastizität u. Geschmeidigkeit aber überragen die wss. Zurichtfarben die Lacke, die zudem eine sorgfältige Vorbereitung der Haut erfordern. (Journ. Int. Soc. Leather Trades Chemists 13. 231—38. Cuir. techn. 22. 247—51. 15/6. 1929. London, Leathersellers Techn. College.) STOCK.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Leder*. Als Gerb- oder Imprägnierfl. geeignete Lsg. wird durch Einw. von Ölen oder Fetten auf wss. Lsgg. von Alkylcellulose erhalten. Geeignet sind ungesätt. Fette u. Öle, die an sich als Gerbmittel nicht wirksam sind, wie *Rüböl*, *Knochenöl*, *Talg*, *Mineralöl*, *Paraffinöl*. — Z. B. werden vermengt: *Tranöl* u. *Dimethylcellulose (I)*, *Klaueöl* u. *I*, *Mineralöl* oder *Mineralöl* u. *Knochenöl* mit *I*, wobei noch Netzmittel wie *dibutyl-naphthalinsulfonsaures Na* zugesetzt werden können. Ferner *Wollfett* in CCl_4 u. *I*, *Tran* u. *Eieröl* mit sulfoniertem *Tran* u. *Methylcellulose*. (E. P. 318 070 vom 27/12. 1928, ausg. 19/9. 1929.)

ALTPETER.

British India Corp. und G. Peace, Cawnpore, Indien, *Herstellung von Leder*. Zwecks Vorbereitung zur vegetabil. Schnellgerbung werden die Häute nach dem Kalken gepickelt u. hierauf mit einem Na-Salz einer schwachen Säure, z. B. Na-Thiosulfat behandelt, worauf nach Waschen auf $\text{pH} = 3,5-5,0$ eingestellt wird. Als geeignete Gerblf. wird ein Gemisch von *Bablarinde*, *Myrobalanen* u. *Weidenrinde* verwendet. (E. P. 307 987 vom 21/12. 1927, ausg. 11/4. 1929.)

ALTPETER.

XXII. Leim; Gelatine; Klebmittel usw.

Torsten Sörensen, *Leder- und Knochenleim mit spezieller Beachtung von einigen Daten bei Beurteilung derselben*. Angaben über Herst., Ansprüche, Beurteilung sowie über Unters. auf physikal. u. chem. Wege. (Teknisk Tidskr. 59. Kemi 45 bis 48. 13/7. 1929.)

E. MAYER.

W. Nagel, *Neuere Untersuchungen über Kitten*. Es werden Versuchsergebnisse mitgeteilt, die durch Haftfestigkeitsmessungen u. Widerstandsmessungen zur Ermittlung der Zeiten, welche Kitten zum Erhärten brauchen, gewonnen wurden. Die Resultate sind durch Kurven voranschaulicht. (Metallbörse 19. 1909—10. 1965—66. 28/8. 1929.)

JUNG.

M. Balla, Szantod (Ungarn), *Lederleimgewinnung*. In übereinander gelagerten, drehbaren Siebtrommeln (Metall oder Holz) werden wie üblich vorbehandelte Lederabfälle mit Dampf von 70° behandelt. Zuerst wird Dampf in die oberste Trommel eingeleitet, die gebildete Leimlsg. fließt auf die nächsten Trommeln, wärmt das Leder u. reichert sich allmählich mit Leim an u. verläßt das aus mehreren Siebtrommeln bestehende geschlossene System vermittels eines Syphons. Nach 18std. Einleiten von Dampf wird die Temp. allmählich bis auf 160° in der ersten Trommel erhöht u. dann auch die anderen Trommeln mit Dampf von 6 at ausgelaugt. Dauer des Prozesses ca. 20 Std. Weitere Verarbeitung der Leimbrühe nach bekannten Verf. (Ung. P. 96 730 vom 8/5. 1928, ausg. 1/10. 1929.)

KÖNIG.

Marie Anne Lemattre, Seine, Frankreich, *Gelatinemassen*. Man vermischt etwa 750 g Glycerin mit 700 g Gelatine, 520 g Carnaubawachs u. 200 g ZnO u. formt. (F. P. 652 884 vom 14/4. 1928, ausg. 14/3. 1929.)

FRANZ.

Röhm & Haas Akt.-Ges., Darmstadt, *Klebmittel*, bestehend aus mehr oder weniger polymerisierten Acrylsäureestern, z. B. *Acrylsäureäthylester*, allein oder in Verbindung mit anderen Stoffen. — Die Polymerisate gebraucht man entweder in Lsg., z. B. in Aceton, oder in Form von *Klebefolien*, wobei Druck u. Hitze beim Verleimen anzuwenden sind. (E. P. 311 339 vom 8/5. 1929, Auszug veröff. 3/7. 1929., Prior. 9/5. 1928.)

THIEL.

Josef Fritz, Deutschland, *Kitt*, bestehend aus *Alabastergips*, *Schwefelblume* u. geloschtem *Kalk*. Der Kalk kann durch *Kreide* ersetzt, ferner können *Eisenfeilspäne* u. *Graphit* zugesetzt werden. — Z. B. vermischt man 200 g Gips, 20 g S, 20 g Ca(OH)_2 ,

20 g Graphit u. 260 g Fe-Späne u. teigt das pulverförmige Gemisch mit W. an. (F. P. 663 792 vom 10/11. 1928, ausg. 26/8. 1929.) SARRE.

Societa Anonima Italiana Prodotti Isolanti ed Affini, Italien, *Kitt*, bestehend aus dem Gemisch eines langsam abbindenden *Zementes*, *Holzteeer*, *Bitumen* u. leichten u. mittelschweren *Teerölen*, mit oder ohne Zusatz von Füllstoffen, wie z. B. Holzmehl, Bimsstein, Korkabfällen, Asbestfasern usw. — Z. B. mischt man 2 Teile Zement, 1 Teil Holzteeer u. 0,2 Teile einer Bitumenslg. in Teerölen. (F. P. 657 481 vom 13/7. 1928, ausg. 23/5. 1929. It. Prior. 14/7. 1927.) THIEL.

XXIII. Tinte; Wichse; Bohnermassen usw.

R. Maclaurin und **J. M. Maclaurin**, Stirling (England), *Herstellung von Tinte* aus Tieftemperaturteeer, der von Naphthalin, harzartigen oder asphaltigen Stoffen durch Zusatz von Petroleum oder Paraffinöl u. von 3^o/₁₀g. H₂SO₄ befreit worden ist, ferner aus Leinöl unter Zusatz eines Verdünnungsmittels, wie Terpentin, Bzl., Solventnaphtha oder harzfreier Teeer, u. von Eisenhydroxyd oder FeSO₄. — Tieftemperaturteeer wird mit Leinöl u. Ätznatron erhitzt u. dann wird Ruß oder eine schwarze Pigmentfarbe oder ein Teeröldestillat u. FeSO₄ zugesetzt. (E. P. 312 745 vom 30/3. 1928, ausg. 27/6. 1929.) M. F. MÜLLER.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington (Delaware), übert. von: **J. M. Verderosa**, South River (New Jersey), *Herstellung einer Tusche oder Farbe* mit marmoriertem Effekt auf Holz oder Metall auf Pyroxylin-Emaillegrundlage unter Verwendung einer Dispersion aus einem Pigmentfarbstoff in *Äthylenglykol* u. W., beispielsweise aus 30^o/₁₀ Pigment, 2,5^o/₁₀ Gummi arabicum, 7,5^o/₁₀ W. u. 60^o/₁₀ Äthylenglykol. (E. P. 315214 vom 6/5. 1929, Auszug veröff. 4/9. 1929. Prior. 9/7. 1928.) M. F. MÜLLER.

Shinjiro Horii, Tokio, Japan, *Schablonenbogen*, bestehend aus einem Faserstoff als Träger, z. B. Japanpapier, der mit einer M., bestehend aus Estern der Polysaccharide u. Quittenöl, überzogen oder imprägniert ist. Die M. ist beispielsweise zusammengesetzt aus 10 Teilen Cellulosenitrat, 20 Teilen Aceton, 20 Teilen A., 20 Teilen Äthylacetat, 40 Teilen Amylacetat, 20 Teilen Bzl., 20 Teilen Quittenöl, 5 Teilen Olein u. 5 Teilen Stearin. Durch das Quittenöl soll der Bogen haltbarer u. widerstandsfähiger werden. (A. P. 1 729 072 vom 31/12. 1927, ausg. 24/9. 1929. Japan. Prior. 8/12. 1927.) GROTE.

Wilhelm Koreska, Wien, *Herstellung von Schablonenbogen*, deren Belagmasse *Celluloseester* als farbandurchlässigen Stoff enthält, dad. gek., daß dieser Belagmasse nichtrocknende Weichmachungsmittel, welche Celluloseester nicht zu lösen vermögen, vorzugsweise bei gewöhnlicher Temp. feste, fettartige Zusatzstoffe mineral., vegetabil. oder animal. Ursprungs, einverleibt werden, so daß die Sprödigkeit der Celluloseester allenfalls auch unter Zuhilfenahme von *Ricinusöl* oder ähnlichen Celluloseester lösenden Ölen in entsprechender Weise herabgesetzt werden kann, ohne daß die Belagmasse klebrig wird. (Oe. P. 114 013 vom 1/8. 1922, ausg. 26/8. 1929.) ENGEROFF.

Ivan Leitner, Bosanski Novi, *Künstliche Kreide*. CaSO₄ wird auf 160–180^o erhitzt u. mit einer 1–2^o/₁₀g. MgCl₂-Lsg. im Verhältnis 1:1,2 gut durchgerührt. Nach 4–10-tägigem Stehenlassen an der Luft wird die hartgewordene M. mit Farben vermischt. (Jugoslaw. P. 5 468 vom 13/4. 1927, ausg. 1/2. 1929.) SCHÖNFELD.

Edmond Retailliau, University City, Missouri, *Schuhpolitur* für weiße u. farbige Schuhe, bestehend aus 0,35 bis 0,5^o/₁₀ Phenol, 1,8^o/₁₀ bis 2,0 Seife, 4,2 bis 5^o/₁₀ ZnO, 6,0 bis 4,0^o/₁₀ NH₄-Sulfuricinat, 13,0 bis 15,0^o/₁₀ Lithopon, 0,1 bis 0,2^o/₁₀ Citronellöl, 1,8 bis 2,5^o/₁₀ Glycerin, 27,0 bis 25,0^o/₁₀ CaCO₃, 4,0 bis 2,0^o/₁₀ Gelatine, 0,125 bis 0,3^o/₁₀ wss. NH₃ u. 41,625 bis 43,5^o/₁₀ W. (A. P. 1 730 626 vom 3/3. 1927, ausg. 8/10. 1929.) M. F. M.

F. Mills, London, *Poliermittel* auf Nitrocellulosebasis, bestehend aus *Bienenwachs*, *Terpentin*, *Paraffinöl* u. einer Lsg. von *Nitrocellulose* in Amylalkohol, eventuell unter Zusatz von Farbstoffen. (E. P. 317 962 vom 19/7. 1928, ausg. 19/9. 1929.) M. F. M.

Usines de Rhuyt et Laboratoire Maritime de Port-Navalo, Frankreich, *Morbihan*, *Herstellung eines Polier- und Reinigungsmittels* aus Sepiaknochen u. dgl., die zunächst an der Sonne getrocknet, dann zerkleinert u. fein gepulvert werden. Das staubfreie Pulver dient als Polier- oder Zahnputzmittel. (F. P. 660 808 vom 21/9. 1928, ausg. 17/7. 1929.) M. F. MÜLLER.

Thawpitt, Ltd., England, *Reinigungsmittel*. Es besteht aus einer Mischung von etwa 91 CCl₄ mit 15,5 g *Eucalyptusöl*, der man noch Terpentinöl u. Riechstoffe zu-

setzen kann; das Mittel dient zum Entfernen von *Fettflecken* oder *Teer*. (F. P. 661 100 vom 26/9. 1928, ausg. 20/7. 1929. E. Prior. 23/9. 1927.) FRANZ.

Sigurd Thorleif Sorensen, Norwegen, *Reinigungsmittel*, gek. durch ein Gemisch, das aus folgenden Stoffen besteht: Stoffen mit Absorptionsvermögen, wie gemahlener Tonerden, festen Fettsäuren u. Alkalien, fl. Fettsäuren, Elektrolyte enthaltendem W. u. gegebenenfalls Seife, Farb- u. Riechstoffen. (F. P. 664 289 vom 21/11. 1928, ausg. 31/8. 1929.) ENGEROFF.

Grigori Petrow, Moskau, *Herstellung von Reinigungsmitteln*, dad. gek., daß man die Einwirkungsprodd. polymerisierter trocknender oder halbtrocknender Öle u. Fette mit Sulfonsäuren der KW-stoffe von Naphtha oder Mineralölen oder Sulfurierungsprodd. solcher Öle, allein oder in einer Mischung mit arom. KW-stoffen, anwendet. — Die Prodd. können in saurem, neutralem u. schwach alkal. Zustand angewendet werden; zur Verstärkung der Waschrkg. können auch organ. Lösungsm., wie CCl₄ eingeführt werden. (D. R. P. 484 129 Kl. 8i vom 27/1. 1925, ausg. 11/10. 1929.) FRANZ.

G. Mazzetti, Rom, *Kosmetisches Reinigungsmittel*, erhalten durch Verseifen eines Gemisches aus *Cocosnußöl* u. *Glycerin* mit K₂CO₃ u. Zusatz von A., *Gasolin* u. Parfüm. Das Gasolin kann ganz oder teilweise ersetzt werden durch *Terpentin*, CCl₄ oder CS₂. Das Prod. wird trocken oder feucht angewendet. (E. P. 317 819 vom 6/4. 1929, Auszug veröff. 16/10. 1929. Prior. 23/8. 1928.) M. F. MÜLLER.

Paul Horvát, Budapest, *Metallputzmittel*, bestehend aus Wachs oder wachsartigen Substanzen (Bienen-, Carnauba-, Schellak-, Japan-, Montanwachs, Paraffin, Ceresin), Olein oder ähnlichen mineral. oder pflanzlichen Ölen u. Kreidepulver (Trippelerde), werden nach dem Schmelzen in gewünschte Formen gegossen. Es können auch verseifte Wachse verwendet werden. (Ung. P. 96 699 vom 11/6. 1928, ausg. 1/10. 1929.) KÖNIG.

XXIV. Photographie.

J. Eggert und **H. Mediger**, *Fortschritte in der Photographie in den letzten 10 Jahren*. Vff. berichten über die Fortschritte auf folgenden Gebieten: Herst. von Ag-Salz-Emulsionen; opt. Sensibilisierung; Prüfungs- u. Analysenmethoden; Sensitometrie u. Messungen an photograph. Schichten; lichtempfindliche Schichten ohne Ag-Salze; Trocknen photograph. Schichten; Schichtträger; Entw., Desensibilisierung; Apparatives; angewandte Photographie; Farbenphotographie u. kinematographie; Tonfilm. Unter „Herst. von Ag-Salzemulsionen“ sind besonders die Arbeiten über die Reifung bewirkenden Bestandteile der Gelatine besprochen; unter Sensibilisierung die für panchromat. Schichten u. einzelne Bezirke (Ultraviolett, Infrarot). Abschnitt Sensitometrie u. Messungen behandelt außer Apparatur u. Verff. zur Darst. der charakterist. Kurve Methoden zur Messung des Deckungsvermögens, der Körnigkeit, Lichtstreuung u. des Auflösungsvermögens. Von den Schichten ohne Ag-Salze sind besonders die mit Hg-Salzen u. Diazoverbb. behandelt. — Unter den photograph. Schichtträgern sind in erster Linie die schwer entflammaren besprochen, ferner Arbeiten über Erhöhung der mechan. Festigkeit, Verhinderung der elektr. Aufladung u. Regenerierung des Films. Im Kapitel „Apparatives“ erscheinen Sonderapp. (Kleinbild, Schmalfilm, Zeitlupe usw.) u. lichtstärkste Optik. Aus der angewandten Photographie sind ausgeführt Stereo-, Mikro-, medicin. u. Röntgenphotographie u. -Kinematographie. Zahlreiche Arbeiten beschäftigen sich mit Farbenphotographie u. -kinematographie. Sie betreffen Verff. zur Herst. von Rastern, Zwei- u. Dreischichtenmethoden; Verff. mit Teilung des Strahlengangs, mit Linsenrastern auf dem Schichtträger u. mit Schichten, die kein Ag enthalten. (Ztschr. angew. Chem. 42. 653—59. 15/6. 684—87. 22/6. 700—03. 29/6. 1929. Dessau.) LEISTNER.

—, *Übersicht über die Photographie*. Kurze Übersicht über eine Reihe in den letzten Jahren vorwiegend in französischen Zeitschriften erschienener Arbeiten über das Altern von Negativemulsion, über Entw., Positivverff., Verstärkung, Abschwächung u. farbenphotograph. Verff. (Rev. Chim. ind. 38. 98—100. 133—37. April. Mai 1929.) LESZ.

H. H. Schmidt und **Fr. Pretschner**, *Über die Gültigkeit des Einsteinschen Äquivalentgesetzes bei sensibilisierten und nichtsensibilisierten Trockenplatten*. (Vgl. C. 1929 II. 2137.) Es wird auf die bereits (C. 1928. II. 1415) erhobenen Einwände gegen die Arbeiten von EGGERT, NODDACK u. LESZYNSKI hingewiesen. Es ist bisher nicht entschieden, wie weit das photochem. Äquivalentgesetz bei sensibilisierten u. nicht sensibilisierten Trockenplatten Gültigkeit besitzt. Die Ergebnisse LESZYNSKIs (C. 1927. I. 678) können daher auch nicht als Einwand gegen die *Sensibilisierungstheorie* von

SCHMIDT (C. 1926. II. 1608) angesehen werden. Nach dieser Theorie ist bei der Sensibilisierung mit Erythrosin an der Kornoberfläche die Bldg. von $C_{20}H_6O_5J_4Ag_2$ u. bei der Belichtung die Abscheidung von höchstens zwei Ag-Atomen pro Farbstoffmol. anzunehmen. (Ztschr. Physik 58. 139—42. 14/10. 1929. München, Wiss. Lab. d. Fa. O. PERUTZ G. m. b. H.)

LESZYNSKI.

Tasumi Terada, *Die umkehrungsartigen Erscheinungen bei den Entladungsfiguren auf photographischen Platten*. Es werden die Erscheinungen untersucht, die auftreten, wenn bei der Aufnahme von Entladungsfiguren die Platte gleichzeitig der Einw. von Funkenlicht ausgesetzt ist. Die entstehenden umkehrungsartigen Erscheinungen ähneln den LICHTENBERG-Figuren. Vf. nimmt an, daß für das Zustandekommen des beobachteten Effekts die in der Schicht gebildeten Ionen die ausschlaggebende Rolle spielen. (Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. Serie A 12. 217—22. Juli 1929.)

LESZYNSKI.

Irena Bobrówna, *Untersuchungen über Solarisation*. (Vgl. C. 1929. II. 376.) Die Erscheinung der Solarisation wurde nach der DEBYE-SCHERRER-Methode untersucht. Die AgBr-Emulsion wurde der Einw. der Röntgenstrahlen unterworfen: 1. bis zur n. Schwärzung, 2. bis zur Erreichung der Solarisation, 3. bis zum Überschreiten der Solarisation. Es zeigte sich, daß die Menge des abgeschiedenen Ag mit fort-dauernder Belichtung zunimmt. Die Ergebnisse stehen im Einklang mit der Theorie von EGGERT u. NODDACK u. im Widerspruch zur Theorie von LÜPPO-CRAMER. (Sprawozdania i Prace Polskiego Towarzystwa Fizycznego 4. 171—74. 1929. Warschau, Physikal. Inst. Univ.)

SCHÖNFELD.

Lüppo-Cramer, *Solarisation und Entkeimung*. Unters. der Wrkg. der Entkeimung im Gebiete der Solarisation. Gut solarisierende Platten werden mit Chromsäure behandelt, unter Einschaltung eines Bades von Glaubersalzlsg. (zur Adsorptionsverdrängung der Chromsäure) gewaschen u. getrocknet u. hinsichtlich ihres Verh. im Gebiete der Solarisation mit unbehandelten Platten verglichen. Bei den von Reifungskeimen befreiten Platten tritt schon nach Erreichung sehr geringer Schwärzungen u. bei ungefähr denselben Lichtmengen Schwärzung ein wie auf den unbehandelten Schichten. Vf. weist auf die Bedeutung dieses Befundes für die Theorie der Solarisation hin. Der für die Solarisation entscheidende Vorgang ist offenbar von den durch die Chromsäure zerstörbaren Reifungskeimen an der Kornoberfläche in gewisser Beziehung unabhängig. Auch das Verh. gegen Bromacceptoren u. gegen Keimblöglung zeigt, daß auf den vorbehandelten Platten die Umkehr denselben Rkk. unterliegt wie auf den unbehandelten. — Das Prinzip der Herst. der benutzten leicht solarisierenden Schichten beruht darauf, daß unter sonst gleichen Verhältnissen ein großer Br-Salz-Überschuß verwendet wurde. Vf. führt einen systemat. Vergleich des Verh. derartiger Platten mit dem von solchen, die einen wesentlich geringeren Br-Salz-Überschuß enthielten, durch. Die Emulsion mit dem höheren Überschuß hatte ein größeres Korn. Zur Deutung der Verschiedenheiten sowohl im aufsteigenden Teil der Schwärzungskurve als auch im Gebiete der Solarisation reicht dieser Korngrößenunterschied aber nicht aus, es ist vielmehr eine innere Strukturverschiedenheit der Körner anzunehmen. (Kino-technik 11. 285—87. 5/6. 1929.)

LESZYNSKI.

A. P. H. Trivelli, *Der Herscheleffekt*. Photogr. Industrie 27. 1078—83. 1106—13. 9/10. — C. 1929. II. 1618.)

LESZYNSKI.

Lüppo-Cramer, *Der Intensitätsfaktor bei der Belichtung des Jodsilbers*. Die photochem. Zers. des AgJ hängt von der Intensität des wirkenden Lichtes ab: Bei kurz vorbelichteten AgJ-Platten tritt nach der 2. Belichtung Ausbleichung ein, wenn die 2. Belichtung von geringer, Schwärzungszunahme, wenn sie von hoher Intensität ist. Der Prozeß unterscheidet sich aber grundsätzlich von der Solarisation u. vom Herscheleffekt. (Kino-technik 11. 65—66. 5/2. 1929.)

LEISTNER.

Lüppo-Cramer, *Das farbenempfindliche Jodsilber*. Vf. berichtet über Verss. zur Ausbleichung der AgJ-Bilder durch eine auf diffuse Vorbelichtung folgende kräftige Belichtung. Dieser Rk. kann durch opt. Sensibilisierung eine Farbenempfindlichkeit erteilt werden, wobei als Sensibilisatoren sowohl solche Farbstoffe wirken, die AgBr sensibilisieren — wie Erythrosin — als auch solche, die auf AgBr als Desensibilisatoren wirken — wie Phenosafranin, Pinalakryptolgrün usw. Der Prozeß ist vorläufig keiner prakt. Anwendung fähig. Vf. gibt eine theoret. Deutung der Verss. (Kino-technik 11. 119—22. 5/3. 1929.)

LEISTNER.

Lüppo-Cramer, *Bromsalze bei der Sensibilisierung und Desensibilisierung*. Verss. über die Verminderung der Wrkg. von Sensibilisatoren u. die Erhöhung der Wrkg.

von Desensibilisatoren durch Zusatz von Br-Salzen ergeben, daß bei der Sensibilisierung NH_4Br stärker wirksam ist als KBr in äquivalenter Menge, bei der Desensibilisierung dagegen KBr das überlegene Salz ist. Vf. setzt diesen Effekt in Beziehung zu der Konz.-Anomalie der Desensibilisierung (stärkere Wrkg. verdünnterer Desensibilisatorlsgg.) u. kann zeigen, daß auch für die Br-Salzlsgg. eine entsprechende Konz.-Anomalie existiert. Zur Deutung kann auch im Falle der Br-Salze eine Austauschadsorption angenommen werden. (Kinotechnik 11. 399—402. 5/8. 1929.) LESZYNSKI.

Lüppo-Cramer, *Bromidwirkungen*. (Vgl. vorst. Ref.) Beim Herscheleffekt, sowie bei der Abschwächung des latenten Bildes durch p-Phenylendiaminbase ist NH_4Br dem KBr überlegen. Bei der abschwächenden Wrkg. saurer Lsgg. scheint die Art des Br-Salzes ohne Einfluß. Ganz ohne Wrkg. ist der Zusatz von Br-Salzen bei der Einw. von Thioacetanilid auf die photograph. Emulsion, ebenso bei der Einw. von Thioacetp-toluid. Die verschleiende Wrkg. der Thiocarbamide bleibt aus u. macht einer abschwächenden Wrkg. Platz, wenn man latent belichtete Platten in genügend saurer Lsg. unter Zusatz von Br-Salz badet. Ebenso wirken die Allyl-, Diallyl-, Phenyl- u. Allylphenyl-Thiocarbamide. Bei diesen Rkk. ist die Art des Br-Salzes ohne Einfluß. In den Fällen, in denen sich das $\text{NH}_4\text{-Salz}$ als überlegen erweist, dürfte dies in seiner größeren Neigung zur Komplexbldg. mit dem AgBr begründet sein. (Kinotechnik 11. 485—88. 20/9. 1929.) LESZYNSKI.

A. Steigmann, *Neue panchromatische Silbersalzsensibilisatoren und ihre Bedeutung für die Theorie der Hypersensibilisierung und der Sensibilisierung*. Es ist dem Vf. gelungen, die Synthese der (C. 1928. I. 2228) bereits andeutungsweise beschriebenen Sensibilisatoren einwandfrei durchzuführen, die neuen Farbstoffe rein darzustellen u. ein Verf. auszuarbeiten, nach welchem die neuen Farbstoffe auch für Negativemulsionen verwendbar sind. Die Herst.-Meth. besteht darin, daß man Fluoresceine (z. B. Fluorescein, Erythrosin) zunächst stark oxydierend nitriert. Einzelheiten im Original. Bei dem etwas undurchsichtigen Red.- u. Amidierungsprozeß erhält man eine Lsg. des violetten Farbstoffs, der aus A. rein gewonnen werden kann. Der Farbstoff ist S-frei, bildet mit AgNO_3 ähnlich wie Eosin ein Ag-Salz, ll. in NH_3 . Wird der Farbstoff in einer kaltesätt. alkoh. Lsg. von Anthrachinon belichtet, so wird er oxydativ verändert u. ausgebleicht; ebenso wird durch Methylenblau die rein wss., schwach alkal. Lsg. ausgebleicht. Der Farbstoff sensibilisiert ohne weiteres nur Chlorsilber u. Chlorbromsilber u. läßt Negativemulsionen unbeeinflusst. Wird aber Chlorsilber oder Chlorbromsilber zu der Emulsion gegeben bzw. nachträglich in ihr erzeugt, so gelingt die Sensibilisierung genau so gut, als ob eine reine Chlorbromsilberemulsion von der gleichen Empfindlichkeit der Negativemulsion vorläge. Damit ist bewiesen (vgl. C. 1928. I. 2785), daß die Lichtempfindlichkeit des Bromjodsilbers einer Negativemulsion nur insofern den Farbstoffeffekt hochempfindlich erscheinen läßt, als er in seinen Reifungskeimen einen überaus feinen Indikator für das aus dem sensibilisierten Chlorsilber reduzierte Silber besitzt. Das Bromjodsilber selbst beeinflusst in keiner Weise die Lichtempfindlichkeit des Farbstoffes. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 7. 117—118. Okt. 1929.) LESZYNSKI.

A. Steigmann, *Photochemische Silbersalzreduktionen durch Pinachrom*. (Vgl. C. 1929. I. 1880.) Pinachrom bereitet der Hydrierungstheorie der Sensibilisierung Schwierigkeiten. Vf. berichtet von Vers., die zwar keinen Beweis für die Anwendbarkeit der Hydrierungstheorie darstellen, aber diese Möglichkeit eröffnen, da gezeigt wird, daß unter gewissen Bedingungen Photoreduktionen des Pinachroms eintreten. Im System Pinachrom- $\text{AgNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ wurden Ag-Ionen reduziert u. wurde Pinachrom gebleicht, während unter gleichen Bedingungen im System $\text{AgNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ keine Red. u. im System Pinachrom- H_2O keine merkbare Bleichung eintrat. Auch Silberoxydammoniak wird durch Pinachrom photochem. reduziert. Red. der Ag-Ionen trat auch auf, wenn das Pinachrom mit Spuren Methylenblau völlig gebleicht u. erst dann AgNO_3 zugegeben wurde. In alkoh. Lsg. wurden qualitativ die gleichen Ergebnisse — allerdings weniger ausgeprägt — erhalten. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 27. 113—16. Okt. 1929.) LESZYNSKI.

Lüppo-Cramer, *Über Bilderstörung bei der Hellichtentwicklung*. Es wird bestätigt, daß das latente Bild durch die bloße Behandlung mit Desensibilisatoren nicht merklich angegriffen wird. Dagegen übt eine Rotbelichtung vor der Entw. eine stark zerstörende Wrkg. aus, die aufhört, sobald die Schicht in den Entwickler gebracht wird. Auf die Wrkg. des roten Lichtes dürften die Beobachtungen von Bilderstörungen bei der Hellichtentw. zurückzuführen sein. (Photogr. Rdsch. 66. 441—44. 1929.) LESZYNSKI.

Kalle & Co. Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Herstellung lichtempfindlicher Schichten* durch Verwendung der Diazoverbb. der *Aminonaphtholcarbonsäuren*. Beispiel: Papier oder Film wird mit einer Lsg. aus 1,6 Gew.-Teilen *1-Diazo-2-oxy-3-naphtoesäure* u. 20 Raumteilen verd. NaOH bestrichen oder getränkt u. dann getrocknet. Nach Belichten u. Auswaschen erhält man ein blauschwarzes Bild auf reinweißem Grunde. (F. P. 665 132 vom 5/12. 1928, ausg. 14/9. 1929. D. Prior. 13/12. 1927.) GROTE.

Paul Rehländer, Deutschland, *Träger für photographische Negativemulsionen*, bestehend aus Celluloid, das in seiner ganzen M. mit Körpern von hoher Albedo so versetzt ist, daß ein hoher Prozentsatz des auffallenden Lichtes bei möglichst starker Lichtzerstreuung hindurchgelassen wird. Beim Kopieren eines Negativs auf diesem opaken Material wirkt die gute Zerstreung des Kopierlichtes in dem Sinne, daß die Tonwerte in den schwach gedeckten Schattenpartien besser gegeneinander abgehoben werden. Auch kann das Verkratzen des Negativs auf solchem Träger nicht mehr so schädlich wirken. (F. P. 666 997 vom 5/1. 1929, ausg. 8/10. 1929. D. Prior. 5/1. 1928.) GROTE.

Wolff & Co. Komm.-Ges. auf Aktien, Walsrode (Erfinder: **Richard Weingand**, Bomlitz), *Hülle für photographische Platten, Filme oder Papiere*, 1. gek. durch die Verb. der folgenden beiden bekannten Eigg.: a) Durchlässigkeit für photograph. Fl., b) Durchlässigkeit für photograph. unwirksames Licht. — 2. bestehend aus entsprechend gefärbten, regenerierten Cellulosefolien. — Diese Hülle soll die Ausführung des Entw.-Vorganges außerhalb der Dunkelkammer im hellen Raum ermöglichen. (D. R. P. 484 308 Kl. 57c vom 15/10. 1927, ausg. 14/10. 1929.) GROTE.

Carl Roehrich, Deutschland, *Vermeidung von Fleckenbildung durch Auskrystallisieren auf mit chemischen Lösungen behandelten Kolloidschichten* durch Nachbehandlung dieser mit A.-haltiger wss. Lsg. Dies kommt besonders für Chromatschichten in Verb. mit Metallsalzen in Frage. (F. P. 667 078 vom 8/1. 1929, ausg. 12/10. 1929. D. Prior. 21/1. 1928.) GROTE.

Otto Loisa, Wien, *Herstellung zweifarbigter Filme* nach D. R. P. 465 459, dad. gek., daß der ein klares Ferrocyanokupfer- oder Ferrocyanokobaltbild tragende Film (Platte) mit einer Chromat oder Dichromat u. einen auswaschbaren Farbstoff enthaltenden Lsg. getränkt, unter einem Negativ belichtet u. der überschüssige Farbstoff ausgewässert wird. — So kann das blaugüne Teilbild direkt vom Originalnegativ kopiert werden, wodurch das Verf. des Hauptpatents vereinfacht ist. (D. R. P. 484 306 Kl. 57 b vom 13/1. 1928, ausg. 14/10. 1929. Zus. zu D. R. P. 465 459; G. 1928. II. 2092.) GROTE.

E. Mauvillin und A. Héroult, Frankreich, *Herstellung photographischer und kinematographischer Bilder in mehreren Farben*. Auf einem Film werden die verschiedenen Teilfarbenbilder übereinander hergestellt, indem der Film vor dem Kopieren jedes Teilfarbennegativs neu lichtempfindlich gemacht wird. Das Einfärben der einzelnen Bilder erfolgt in bekannter Weise, z. B. nach dem Beizverf. (F. P. 664 572 vom 3/3. 1928, ausg. 5/9. 1929.) GROTE.

Harold Wade, England, *Herstellen mehrfarbiger Raster für Farbenphotographie oder -Kinematographie*. Auf einen Film aus Celluloseacetat oder einem ähnlichen Celluloseester einer organ. Säure wird vor dem Aufbringen der Farbstoffe eine Lsg. von Kollodium oder eine ähnliche Cellulosenitrat-Lsg. allein oder in Mischung mit Erweichungs- oder Plastizierungsmitteln aufgebracht. Die Lsg., die sich mit dem Film innig verbindet, kann Farbstoffe enthalten, die in den Film eindringen. Das Raster kann in bekannter Weise durch Aufbringen der Farben mittels Reservege hergestellt werden. (F. P. 667 253 vom 11/1. 1929, ausg. 15/10. 1929. E. Prior. 3/8. 1928.) GROTE.

Walther Traxl, Wien, *Vervielfältigung photographischer Bilder durch Flachdruck* unter Verwendung von in bekannter Weise hergestellten Quell-u. Auswaschreliefs u. inerten Druckplatten, dad gek., daß die Quell- oder Auswaschreliefs in noch nassem Zustand verwendet werden, u. zwar so, daß die vollgesogene Gelatine Träger des Reagens ist, welches mit der Präparierung der inerten Platte die mit Fettfarbe einwalzbaren Bildelemente hervorruft. Als Reagens können Na₂CO₃ oder andere Alkalien oder sonst fallend auf Metallsalze oder organ. Körper der präparierten Platte wirkende Reagentien verwendet werden, oder auch lediglich neutrales Glycerin-W.-Gemisch. (Oe. P. 114 282 vom 9/10. 1926, ausg. 25/9. 1929.) GROTE.