

# Chemisches Zentralblatt.

1930 Band I.

Nr. 12.

19. März.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

**Roy L. Dorrance**, *Moderne Methoden beim elektrochemischen Unterricht*. Besonderer Wert wird gelegt auf Kenntnis der Geschichte der Elektrochemie, Beherrschung der Methoden zur Messung der Einheiten u. Vertrautheit mit den wichtigsten amerikan., engl. u. deutschen elektrochem. Zeitschriften. (Journ. chem. Education 7. 25—27. Jan. Kingston, Canada, Univ.) WRESCHNER.

**Louis Kahlenberg**, *Über den Unterricht in Elektrochemie*. (Vgl. vorst. Ref.) Auch in dieser zusammenfassenden Darst. wird besonderer Wert auf die Geschichte der Elektrochemie gelegt. (Journ. chem. Education 7. 28—32. Jan. Madison, Wisconsin, Univ.) WRESCHNER.

**C. J. Brockman**, *Der Unterricht der elektroorganischen Chemie*. Vf. wünscht die Einrichtung eines speziellen Unterrichts in elektroorgan. Chemie. In dieses Fach gehören alle Stufen der Oxydations- u. Red.-Rkk., die an Elektrodengrenzflächen auftreten, ferner die Trennung u. Best. vieler gleichzeitig auftretender organ. Verb. in den resultierenden Lsgg. Derartige Unterr. werden fast ausschließlich in Deutschland (Ztschr. Elektrochem.) u. in der Schweiz (Helv. chim. Acta) veröffentlicht. (Journ. chem. Education 7. 66—68. Jan. Athens, Georgia, Univ.) WRESCHNER.

**N. Howell Furman**, *Die Bedeutung der Elektrochemie beim Unterricht der analytischen Chemie*. Die Wichtigkeit einer guten elektrochem. Ausbildung für Chemiker wird betont. (Journ. chem. Education 7. 62—65. Jan. Princeton, New Jersey Univ.) WRESCHNER.

**Alfred Stansfield**, *Eine graphische Methode zum Unterricht der Thermochemie hoher Temperaturen*. Graph. Darst. von Kreisprozessen in Anlehnung an das Lehrbuch von RICHARDS „Metallurg. Berechnungen“. (Journ. chem. Education 7. 43—47. Jan. Montreal, Canada, Mc. Gill. Univ.) WRESCHNER.

**Henry C. Parker**, *Elektrische Meßinstrumente zum Gebrauch im elektrochemischen Unterricht*. Verschiedene handelsübliche Meßinstrumente werden kurz beschrieben u. abgebildet. Es handelt sich dabei um Potentiometer, WHEATSTONEsche Brücken, kombinierte Apparaturen zur  $p_{H^+}$ -Best. u. dgl. (Journ. chem. Education 7. 69—80. Jan. Washington, U. S. Patent Bureau.) WRESCHNER.

**J. N. Frers**, *Über ein natürliches periodisches System der nichtionogenen Verbindungen*. Auf Grund unserer heutigen Anschauung teilt man das gesamte Reich der Verb. ein in heteropolare u. homöopolare Verb. Vf. trifft eine andere Einteilung u. zwar in *ionogene* u. *nichtionogene* Verb. Der Begriff ionogen deckt sich nicht mit dem Begriff heteropolar, da viele Verb., die prakt. keine Ionen bilden, als heteropolar aufgefaßt werden. Nur die nichtionogenen Verb. werden in das vorliegende System eingeordnet; dabei werden alle Ionen wie selbständige Verb. behandelt. Solche Ionen, die nichtionogene Aggregate sind, werden daher ebenfalls eingeordnet. Den Ausgangspunkt der gedanklichen Entw. bilden die Nebenvalenzverb., von denen zunächst nur besonders einfache, einkernige Komplexe betrachtet werden. Die Verb. werden geordnet nach der Anzahl der Elektronen des Zentralatoms. Zu der *Elektronenzahl des Zentralatoms* kommt Vf. durch die grundlegende Annahme, daß in komplexen Ionen alle Atome mit Ausnahme des Zentralatoms elektr. neutral sind. Die Über- oder Unterschuladungen eines komplexen Ions zeigen also direkt die Ladung des Zentralatoms u. damit indirekt seine Elektronenzahl an, bei elektr. neutralen Verb. ist diese gleich der Ordnungszahl des Atoms. Z. B. ist die Elektronenzahl des Zentralatoms im Ion  $[NO_3]^-$  gleich 8, da die Überschußladung zu den 7 Elektronen des neutralen N-Atoms hinzuzuzählen ist. Im Ion  $[NH_4]^+$  trägt das N-Atom eine Unterschuladung, seine Elektronenzahl ist daher  $7 - 1 = 6$ . Vf. stellt die Verb. auf den Platz im natürlichen System der Elemente, den ein Element mit gleicher Elektronenzahl, das *Bezugselement*, einnimmt. So wird z. B.  $[NO_3]^-$  u.  $[CO_3]^{2-}$ ,

in denen die Elektronenzahl des Zentralatoms 8 beträgt, dem Bezugsэлемент O zugeordnet. Bestimmte *Verb.-Gattungen*, die nach dem betreffenden Bezugsэлемент benannt sind, werden zu Familien zusammengefaßt; so bilden die Gattungen O, S, Se, Te u. Po die Hauptfamilie der 6. Gruppe des Systems, die Gattungen Cr, Mo, W u. U die Nebenfamilie dieser Gruppe. Das System weist also einen dem period. System der Elemente durchaus analogen Bau auf, während aber dieses mit U, Ordnungszahl 92, aufhört, schließt das System der nicht ionogenen Verbb. mit der Gattung 96, also erst nach Ausbildung einer vierten Triade der Nebenfamilie der 8. Gruppe. Nach Darst. des ordnenden Prinzips werden einige Gruppen in ihren Einzelheiten geschildert. Aus Raummangel konnte Vf. nicht alle Gattungen des Systems durch Beispiele belegen. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **186**. 145—53. 23/1. Hamburg, Univ.) WRESCHNER.

**Georges Fournier**, *Über eine arithmetische Beziehung zwischen dem Atomgewicht und der Atomnummer*. (Vgl. C. 1929. II. 825.) Vf. bildet die Reihen der

Primzahlen $p$ . . . . .	1	3	5	7	11	13	usw.
der ungeraden Zahlen $i$ . . . . .	1	3	5	7	9	11	usw.
u. der Summe $p + i$ . . . . .	2	6	10	14	20	24	usw.

u. trägt graph. die Werte für  $p$  als Ordinate, die entsprechenden Werte für  $p + i$  als Abszisse auf. In dasselbe Koordinatensystem werden Punkte für die einzelnen Atome eingetragen, wobei die verschiedenen Isotopen als selbständige Elemente behandelt werden. Als Ordinate wird dabei  $A/4$  ( $1/4$  des Atomgewichts) als Abszisse, die Atomnummer gewählt. Die aus den Atompunkten gebildete Kurve verläuft gleichförmig mit der Kurve, die aus den Punkten für die Primzahlen gebildet wird. Welche Rolle die Primzahlen im interatomaren Aufbau spielen, läßt sich noch nicht sagen. (Compt. rend. Acad. Sciences **190**. 118—19. 13/1.) WRESCHNER.

**J. J. Saslawsky und E. G. Standel**, *Die Volumänderung bei der Neutralisation*. II. Im I. experimentellen Teil dieser Unterss. (C. 1929. II. 145) haben Vff. gezeigt, daß eine volle Neutralisation von Salpeter-, Essig- u. Schwefelsäure mit Alkalilsgg. von einer Vol.-Zunahme begleitet wird. Die Größe dieser Ausdehnung nimmt anfangs mit wachsender Konz. zu, dann wird umgekehrt eine allmähliche Verminderung beobachtet. Es besteht also ein *Ausdehnungsmaximum*. Dagegen zeigen Lsgg. von  $NH_3$  bei Neutralisation eine Kontraktion, die ungefähr der Konz. proportional ist. An Hand der neueren Erfahrungsdaten aus der Literatur (LANDOLT-BÖRNSTEIN-Tabellen) stellten Vff. fest, daß ihre Beobachtungen spezielle Fälle eines allgemeinen Vol.-Änderungsgesetzes sind. Die Vol.-Zunahme u. auch die Vol.-Verminderung bei der Neutralisation kann sehr bedeutende Größen erreichen, von  $-9$  bis zu  $+6,5\%$ . (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **186**. 171—75. 23/1. Iwanowo-Wosnessensk, Polytechn. Inst.) WRESCHNER.

**F. London**, *Quantenmechanische Deutung des Vorganges der Aktivierung*. Zusammenfassung der quantenmechan. Theorie der chem. Bindung (vgl. C. 1929. II. 1128) unter besonderer Berücksichtigung des Aktivierungsvorganges. Die Quantenmechanik liefert bereits unter Zugrundelegung einer recht groben Idealisierung (Annahme steifer Atome) einen so scharf umrissenen qualitativen Einblick in den charakterist. Mechanismus der chem. Bindungskräfte, daß die Überzeugung durchaus gerechtfertigt ist, daß eine exakte Durchführung der theoret. Berechnung zu einer auch numer. vollständigen Übereinstimmung mit dem Experiment führen dürfte. — In der Diskussion begründet Vf. näher seine Annahme, daß die Fiktion steifer Atome nichts Wesentliches ändert. (Ztschr. Elektrochem. **35**. 552—54. Sept. 1929. Berlin, Vortrag auf d. Tag. d. Dtsch. BUNSEN-Ges. 1929.) LESZYNSKI.

**J. Frenkel und N. Ssemenow**, *Chemische Kräfte und molekulare Attraktion*. Im Anschluß an eine Bemerkung von POLANYI (C. 1929. II. 3206) weisen Vff. darauf hin, daß die Vorstellung, daß die chem. Kräfte infolge ihrer raschen Abnahme bei Vergrößerung des Abstandes keinen merkbaren Einfluß auf die VAN DER WAALSchen Attraktionswrkgg. ausüben, prinzipiell unberechtigt ist. (Ztschr. Physik **59**. 638—39. 1/1. Leningrad, Physikal.-Techn. Röntgeninst.) LESZYNSKI.

**J. Frenkel**, *Eine Revision der klassischen Theorie der Stoßwirkungen in einem Gase*. Es wird gezeigt, daß der Begriff der freien Weglänge für die kinet. Gastheorie nutzlos ist, u. durch den Begriff des Reibungskoeffizienten der Moll. als fundamentale Größe, aus der sich alle anderen Größen berechnen lassen, zu ersetzen ist. Es wird die allgemeine Definition dieses Koeffizienten, sowie die Methode zu seiner Berechnung gegeben. Diese Berechnung wird mittels der wellenmechan. Stoßtheorie für einen Spezialfall von Abstoßungskräften durchgeführt, u. es wird die Rolle der Abstoßungs-

kräfte kurz diskutiert. (Ztschr. Physik 59. 640—49. 1/1. Leningrad, Physikal.-Techn. Röntgeninst.)

LESZYNSKI.

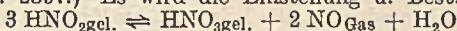
**N. v. Raschevsky**, *Über durch Diffusion und Auflösung verursachte Wachstumserscheinungen in kleinen Tropfen.* (Vgl. C. 1929. II. 1373. 3205.) Es wird die Wachstumskurve von Tropfen, welche durch Hineindiffundieren von außen u. nachfolgender chem. Umsetzung von Stoffen wachsen, untersucht unter der Annahme, daß außer der Massenzunahme durch Hineindiffundieren äußerer Stoffe auch eine gleichzeitige Massenabnahme durch Auflösung an der Oberfläche stattfindet. Es stellt sich heraus, daß unter einer bestimmten Größe ein Tropfen überhaupt nicht lebensfähig ist, da er sich auflöst. Damit der Tropfen weiter wachsen kann, muß eine bestimmte Mindestgröße erreicht sein. Eine Tropfenneubldg. ist nicht möglich, der Tropfen kann sich aber durch fortschreitende Teilung fortpflanzen. Auf die Analogie zu gewissen Lebenserscheinungen wird hingewiesen. (Ztschr. Physik 59. 558—61. Pittsburgh [Pa.], Res. Dep. Westinghouse El. and Mfg. Co.)

LESZYNSKI.

**J. J. van Laar**, *Über die Verschiebung des heterogenen Gleichgewichts von zwei geschmolzenen Metallen mit ihren Salzen durch einen dritten, indifferenten Stoff.* Arbeit thermodynam. mathemat. Inhalts, in der Vf. die, gemeinschaftlich mit dem verstorbenen R. LORENZ entwickelten neuen Grundgleichungen zum Massenwirkungsgesetz für kondensierte u. heterogene Systeme, speziell für den Fall eines „Zusatzes zu den Komponenten einer Phase“ ableitet. Die Ausdrücke für die molekularen thermodynam. Potentiale wurden bereits entwickelt (LORENZ u. VAN LAAR, C. 1926. I. 2525); Vf. wendet diese Formeln auf das betreffende Gleichgewichtsproblem an. Als Beispiel dient die Koexistenz einer Metall- u. einer Salzphase, etwa das System  $Cd + PbCl_2 \rightleftharpoons Pb + CdCl_2$ . Die rein thermodynam., mit Annäherungsformeln abgeleiteten Gleichungssysteme sind im Original einzusehen. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 185. 35—48. 10/12. 1929. Tavel sur Clarens, Schweiz.)

FRANKENBURGER.

**Alfons Klemenc und Erich Hayek**, *Zur Kenntnis der Salpetersäure. V. Über die Einwirkung des Stickoxydes auf Salpetersäure bis zur Erreichung des Gleichgewichtes.* (IV. vgl. C. 1929. I. 2397.) Es wird die Einstellung u. Best. des Gleichgewichtes



bei 12,5 u. 30,0° im Konz.-Bereich der  $\text{HNO}_3$  von 0,02 bis 1-n. untersucht u. die sich ergebende Konstante  $K$  auf große Verdünnung extrapoliert. Vff. finden:

$$12,5^\circ K_0 = 13,3 (\pm 0,2); \quad 30,0^\circ K_0 = 39,6 (\pm 0,4).$$

Die freie Energie des Vorganges wird durch die Gleichung dargestellt:  $\Delta F^0 = 10\,720 - 42,67 T$ . Die Abhängigkeit der Konstante  $K$  von der  $\text{HNO}_3$ -Konz. gibt die Möglichkeit zur Berechnung des Aktivitätskoeffizienten der  $\text{HNO}_2$ . Es werden die Gleichgewichtspotentiale des genannten Systems gemessen, u. es wird gefunden, daß die Elektrode auf den Vorgang  $2 \text{NO}_2' \rightarrow \text{NO}_3' + \text{NO} + \ominus$  anspricht, was mit Angaben der Literatur in Einklang steht. Es treten indessen bei 12,5° schon von ca. 0,5-n.  $\text{HNO}_3$ -Gleichgewichtskonz. an Abweichungen ein, die das Auftreten neuer Mol.-Arten anzeigen. Die Leitfähigkeitsmessung an dem Gleichgewichtssystem zeigt, daß die aus den spezif. Leitfähigkeiten ermittelten  $\text{HNO}_3$ -Gleichgewichtskonz. nur in großer Verdünnung einen richtigen Wert geben. Es wird eine Tabelle für die Aktivitätskoeffizienten der  $\text{HNO}_3$  (0,01—1-n.) bei 12,5 u. 30,0° zusammengestellt. Die thermochem. Daten von THOMSEN u. BERTHELOT über die Bildungswärme der  $\text{HNO}_{2\text{gel.}}$  erscheinen Vff. um 1800 bzw. 1400 cal. zu hoch, richtig erscheint ihnen der von SWIETOSLAWSKY (C. 1910. I. 1917) angegebene Wert. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 186. 181—224. 23/1. Wien, Univ.)

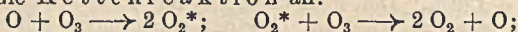
WRESCHNER.

**Martin E. Nordberg**, *Die Zersetzung von Ozon bei Gegenwart von Stickstoffpentoxyd.* Nach SCHUMACHER u. SPRENGER (C. 1929. I. 2725) läßt sich die katalyt. Zersetzungsgeschwindigkeit von  $\text{O}_3$  bei Ggw. von  $\text{N}_2\text{O}_5$  nach folgender Gleichung ausdrücken:  $-d[\text{O}_3]/dt = K_1 [\text{N}_2\text{O}_5] + K [\text{N}_2\text{O}_5]^{1/2} \cdot [\text{O}_3]^{1/2}$ . Zu fast gleichen Ergebnissen ( $\pm 10\%$ ) kommt Vf. Die Messungen wurden bei 25 u. 35° ausgeführt. Der Partialdruck des  $\text{N}_2\text{O}_5$  wurde im Verhältnis 1:30 geändert. Der maximale Partialdruck des Ozons betrug 40 mm Hg. Die meisten Verss. wurden mit einem großen Überschuß von  $\text{O}_2$  (aus Stahlflasche) ausgeführt. Der Gesamtdruck variierte zwischen  $\frac{1}{4}$  u. 1 at. (Science 70. 580—81. 13/12. 1929. Gates Chemical Laboratory, California Inst. of Technology.)

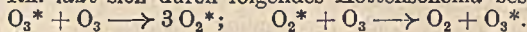
ASCHERMANN.

**E. H. Riesenfeld und E. Waßmuth**, *Der Einfluß indifferenten Gase auf den thermischen Ozonzerfall.* Vff. untersuchen nach einer stat., eingehend beschriebenen Methode den Zerfall hochkonzentr., gasförmigen Ozons in Ggw. verschiedener Gase ( $\text{O}_2$ , He,

Ar, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) bei Drucken zwischen 100 u. 1000 mm Hg u. Temp. zwischen 90 u. 100°. Die äußerst sorgfältige Reinhaltung der Apparatur u. Reindarst. der Gase ermöglicht Reproduzierbarkeit der Messungen; nähere Einzelheiten über das experimentelle Vorgehen vgl. im Original. Bei hinreichender Reinheit wird die Rk.-Geschwindigkeit durch die einzelnen Gase in jeweils gleicher Weise beeinflusst, wenn diese auch auf verschiedene Weise hergestellt worden sind. Die Gesamttrk. läßt sich stets in eine monomolekulare u. eine, parallelgeschaltete bimolekulare zerlegen, deren Konstanten nach dem Ansatz  $d c/d t = K_1 \cdot c + K_2 \cdot c^2$  errechnet wurden. Die allgemeine Form der Konstanten ist  $K_1 = A_1 + B_{1g}(\pi_g)$  l/Min. u.  $K_2 = A_2 + B_{2g}(\pi_g)$  l/Mol. Min., worin A<sub>1</sub> u. A<sub>2</sub> von der Gasart unabhängige Konstanten, B<sub>1g</sub> u. B<sub>2g</sub> spezif. Proportionalitätsfaktoren (π<sub>g</sub>) Partialdruck des Zusatzgases in mm Hg sind. A<sub>1</sub> u. A<sub>2</sub> sind die Konstanten der Grenzfällgeschwindigkeit des reinen O<sub>3</sub> für die mono- u. die bimolekulare Rk., im Mittel betragen sie A<sub>1</sub> = 7,8 · 10<sup>-3</sup>; A<sub>2</sub> = 2,3. B<sub>1g</sub> ist negativ, d. h. die Zusatzgase h e m m e n die monomolekulare Rk. u. zwar im Verhältnis He(0): N<sub>2</sub>(3): Ar(6): O<sub>2</sub>(6): CO<sub>2</sub>(10). B<sub>2g</sub> ist positiv: Die Gase beschleunigen die bimolekulare Rk. proportional ihrem Partialdruck, abnehmend in der Reihenfolge im Verhältnis CO<sub>2</sub>(10): N<sub>2</sub>(4): Ar(3): He(3): O<sub>2</sub>(0). Der Temp.-Koeffizient wird durch zugesetzte Gase nicht wesentlich verändert; er beträgt zwischen 90 u. 100° für die monomol. Rk. 1,8, für die bimol. 3,0. Verschiedenes spricht dafür, daß sowohl die monol. als auch die bimol. Rk. K e t t e n r e a k t i o n e n sind. Der monomol. Umsatz verläuft danach in folgender Weise: Primärk.: O<sub>3</sub>\* + F → (O<sub>2</sub>F) + O; O<sub>2</sub>F → F + O<sub>2</sub>. Diese „Auslösungsrk.“ erfolgt durch Spuren eines, stets wieder regenerierten Fremdstoffes F; die Aktivierungswärme des energiereichen O<sub>3</sub>-Mol. O<sub>3</sub>\* wird dabei verbraucht. Ihr schließt sich die K e t t e n r e a k t i o n an:



d. h. die bei der Primärk. gebildeten O-Atome zertrümmern O<sub>3</sub>-Molekeln, wobei energiereiche, ebenfalls zur O<sub>3</sub>-Zertrümmerung u. Bldg. von neuen O-Atomen befähigte O<sub>2</sub>\*-Moll. entstehen. Indifferente Gase wirken reaktionsverzögernd, indem sie entweder die Kette abbrechen oder die, die Primärk. auslösenden akt. Bezirke bedecken. Die bimolekulare Rk. läßt sich durch folgendes Kettenschema beschreiben:



Die bei dieser Rk. entstehenden, energiereichen O<sub>2</sub>\*-Moll übertragen ihre Energie direkt oder über andere O<sub>2</sub>-Moll. auf O<sub>3</sub>; die indifferenten Gase wirken bei diesem Rk.-Verlauf dadurch beschleunigend, daß sie an Stelle von O<sub>2</sub> als Energieüberträger in die Kette eintreten u. die Energie, da sie dieselbe weniger leicht dissipieren, leichter übertragen als die O<sub>2</sub>-Moll. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A 143. 397–434. Sept. 1929. Berlin. Physik. chem. Inst. Univ.)

FRANKENBURGER.

P. Mondain-Monval und Pierre Galet, *Über Anomalien physikalischer Größen im Glaszustand. Amorpher Schwefel und amorphes Selen.* Die Vff. finden hier an Elementen, die im glasigen Zustand erhalten werden können, dieselben Verhältnisse wie bei Gläsern. Auch für S u. Se finden sie im glasigen Zustand eine Umwandlung; auf diese schließen sie aus einer plötzlichen Viscositätsverminderung, Erhöhung des Ausdehnungskoeffizienten u. aus einer Wärmetönung bei dieser Umwandlungstemp., die für S ungefähr –21°, für Se 45° beträgt. Die aus den Änderungen der verschiedenen physikal. Eigg. sich ergebenden Werte für die Umwandlungstemp. stimmen schlecht überein. (Compt. rend. Acad. Sciences 190. 120–22. 13/1.)

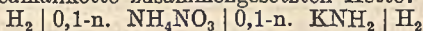
FABER.

Marcel Chopin, *Über die Strömung eines Gases durch eine Öffnung in einer dünnen Wand bei verschiedenen Temperaturen.* (Vgl. C. 1928. II. 917.) Ein Strahl Wasserdampf strömt durch eine 5 mm weite Bohrung in einem 0,3 mm starken Platinblech. Die Strömungsgeschwindigkeit wird konstant gehalten. Druckabfall u. Temp. werden gemessen. Verss. bei Temp. von 636–1298° absol. ergeben, daß der Düsendurchmesser sich in dem ganzen Bereich nicht merklich ändert, u. es daher möglich ist, auf diesem Wege Temperaturmessungen auszuführen. (Compt. rend. Acad. Sciences 189. 979–82. 2/12. 1929.)

EISENSCHITZ.

Karl Fredenhagen, *Löslichkeitsprodukte anorganischer Salze im flüssigen Ammoniak und ihr Vergleich mit den Verhältnissen in anderen Lösungsmitteln unter besonderer Berücksichtigung ihrer Dielektrizitätskonstanten.* Teils durch Messungen der Leitfähigkeiten, teils durch Konz.-Kettenmessungen wurden die Löslichkeiten der folgenden Salze in [NH<sub>3</sub>] quantitativ bestimmt: AgNO<sub>3</sub>, AgJ, AgBr, AgCl, AgF,

$NH_4NO_3$ ,  $NH_4J$ ,  $NH_4Br$ ,  $NH_4Cl$ ,  $NH_4F$ ,  $KJ$ ,  $KBr$ ,  $KCl$ ,  $KF$ ,  $KOH$ ,  $LiF$ . Die Nitrate zeigen in  $[H_2O]$  u. in  $[NH_3]$  im allgemeinen angenähert gleiche Sättigungskonz. Bei den Jodiden sind die Sättigungskonz. in  $[NH_3]$  erheblich größer als in  $[H_2O]$ , u. zwar beim  $AgJ$  um das  $10^8$ -fache. Beim  $AgF$  dagegen ist die Sättigungskonz. in  $[H_2O]$  rund  $10^{15}$ -mal größer als in  $[NH_3]$ , in dem die untersuchten Fluoride überhaupt keine nachweisbare Löslichkeit zeigen. Die Löslichkeitsverhältnisse der Chloride u. Bromide liegen zwischen diesen beiden Extremen, u. zwar zeigen die Bromide in  $[NH_3]$  allgemein eine größere Sättigungskonz. als die Chloride. Ebenso wie die Fluoride zeigen auch die Hydroxyde in  $[NH_3]$  keine nachweisbare Löslichkeit.  $KOH$  als Bodenkörper in  $[NH_3]$  bewirkt keine Erhöhung der Leitfähigkeit. Das mit  $[NH_3]$  mischbare Hydroxyd des H, das W., erhöht die Leitfähigkeit des  $[NH_3]$  ebenfalls nicht nachweisbar, kann also weder direkt noch als  $NH_4OH$  merklich in Ionen zerfallen sein. Es wurde die Viscosität des fl.  $NH_3$  bei  $-33,5^{\circ}$  u. bei  $-70^{\circ}$  bestimmt. Die Eigenleitfähigkeit des reinen  $NH_3$  wurde durch direkte Leitfähigkeitsmessungen bei  $-73,5^{\circ}$  zu  $\sim 1,6 \cdot 10^{-8}$  bestimmt. Das Ionenprod. des  $[NH_3]$  wurde durch Messung der Potentialdifferenz der nach Art der Säurealkaliette zusammengesetzten Kette:



←  
0,746 Volt

bei  $-70^{\circ}$  zu  $\sim 10^{-22}$  bestimmt. Hieraus berechnet sich eine Eigenleitfähigkeit des  $[NH_3]$  bei  $-70^{\circ}$  zu angenähert  $1,6 \cdot 10^{-9}$ . Nach der elektrost. Theorie der elektrolyt. Dissoziation, z. B. nach der von BJERRUM aufgestellten Formel sollen die Ionensättigungskonz. der Salze in verschiedenen Lösungsm. durch die DE. der Lösungsm. bestimmt sein. Die gemessenen Sättigungskonz. in  $[H_2O]$  u.  $[NH_3]$  werden einander gegenübergestellt, dabei zeigt sich, daß die geforderte Gesetzmäßigkeit auch nicht in erster Annäherung erfüllt ist. Analog wie dem W. in seinem chem. Verh. u. seinem Lösungsvermögen Methyl-, Äthyl-, Propylalkohol usw. ähnlich sind, stehen dem  $NH_3$  Methyl-, Äthyl-, Dimethyl-, Propyl-, Trimethylamin usw. zur Seite. Innerhalb jeder dieser beiden Gruppen von Lösungsm. besteht eine gewisse Parallelität zwischen dem Lösungsvermögen u. der DE. ihrer einzelnen Glieder, u. zwar in dem Sinne, daß beide Größen in der angegebenen Reihenfolge abnehmen. Andererseits aber bleiben zwischen allen Gliedern dieser beiden Gruppen hinsichtlich ihres Lösungsvermögens dieselben Unterschiede bestehen wie zwischen  $[H_2O]$  u.  $[NH_3]$ , so daß also die von der elektrost. Theorie geforderten Gesetzmäßigkeiten auch bei ihnen nicht erfüllt sind. Es wird weiter gezeigt, daß Lösungs- u. Ionisierungsvermögen von Blausäure (DE. bei  $0^{\circ} = 152,1$ ) u. Acetonitril (DE. = 36) vollständig andere sind, als man nach den Werten der DE. erwarten müßte. Trotz der hohen Werte der DE. sind beide Stoffe ausgesprochen schlechte Lösungsm. für die Mehrzahl der in  $[H_2O]$  ll. u. stark dissoziierten Salze. Die Ergebnisse bisher noch nicht veröffentlichter Messungen des Vf. über das Lösungs- u. Dissoziierungsvermögen des  $[HF]$  werden angegeben, auch diese sind mit der Forderung unvereinbar, daß das Lösungsvermögen der Lösungsmittel in erster Linie durch ihre DE. bestimmt sei. Nur die Fluoride zerfallen in  $[HF]$  in analoger Weise wie in  $[H_2O]$ , nämlich in Metallkationen u. in F-Anionen. Alle anderen Salze aber erleiden bei ihrer Auflösung in  $[HF]$  Umsetzungen mit dem Lösungsm., wobei die sich bildenden Verbb. in der Weise elektrolyt. dissoziieren, das als Anion stets nur das F auftritt, während als Kationen neben den bekannten Metallionen zahlreiche neuartige Ionen gebildet werden. Die vom Vf. aufgestellte *Theorie der spezif. Lösungskräfte* (C. 1929. II. 13) gibt die experimentell gefundenen Tatsachen mit guter Annäherung wieder u. erklärt auch, daß bei chem. ähnlichen Lösungsm. eine angenäherte Parallelität zwischen Lösungs- u. Dissoziierungsvermögen u. den Werten der DE. vorhanden ist. Die Leitfähigkeitsmessungen wurden von Krieghoff, die Messungen der Konz.-Ketten von v. Freytag-Loringhofen ausgeführt. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 186. 1—37. 23/1. Greifswald, Chem. Inst.) WRESCHNER.

W. G. Burgers, *Über das Auftreten einer orientierten Rekrystallisation bei Aluminium.* (Vorl. Mitt.) (Vgl. BURGERS u. BASART, C. 1929. I. 2916.) Es wird darauf hingewiesen, daß die Rekrystallisation von Aluminium im Prinzip nicht regellos ist, sondern daß die neuen Krystalle — besonders bei Rekrystallisation nach relativ starker Deformation — im allgemeinen eine Anisotropie in ihrer Orientierung aufweisen. Diese Orientierung wird auf eine kristallograph. festgelegte Weise bestimmt durch den Deformationsprozeß, welcher der Rekrystallisation vorangegangen ist. (Ztschr. Physik 59. 651—55. 1/1. Eindhoven, Natuurk. Lab. d. N. V. PHILIPS' Gloeilampenfabr.) LESZ.

G. Sachs und J. Weerts, *Die Orientierung einzelner durch Rekrystallisation gewonnener Krystalle*. Die Vff. besprechen zusammenfassend die von verschiedenen Autoren veröffentlichten Ergebnisse über die Orientierung einzelner durch Rekrystallisation gewonnener Al-Krystalle u. solcher einer Legierung mit 5% Cu. Die Vff. finden eine eigentümliche Einw. der Verunreinigungen auf die Orientierung der Krystalle. Reines Material (99,6—99,7% Al) ergibt Krystalle, die die Flächendiagonale [110] bevorzugen. Weniger reines Al rekrystallisiert ungesetzmäßig. Legierungskrystalle (5% Cu) mit 0,5—0,7% Verunreinigungen (Si + Fe) bevorzugen die Raumdiagonale [111] u. die Würfelkante [100]. Die merkwürdige Wrkg. der Verunreinigungen ist vielleicht darauf zurückzuführen, daß bei ihrer Ggw. große Krystalle eher zu erhalten sind als bei reinem Material. (Ztschr. Physik 59. 497—500. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Metallforschung.) FABER.

René Dubrisay, *Zur thermodynamischen Theorie der Katalyse. Antwort auf A. M. Berthoud*. Entgegnung auf eine Kritik von BERTHOUD (C. 1929. II. 692) an Ausführungen des Vf. (C. 1929. I. 600) über eine „thermodynam. Theorie der Katalyse“. Vf. betont im wesentlichen, daß zwar die Mengen katalyt. wirkender Stoffe gewöhnlich äußerst klein sind gegenüber den Konz. der Reaktionspartner, hingegen größenordnungsmäßig gut vergleichbar mit den Konz. der „aktiven“, d. h. in einem Zeitmoment jeweils reaktionsbefähigten Moll. der Reaktionsteilnehmer. Dies hat zur Folge, daß eine thermodynam. Betrachtung über Wechselwrkgg. der Katalysatoren mit diesen, in sehr kleinen Konz. vorliegenden reaktionsbefähigten Moll. theoret. gerechtfertigt sind. (Journ. Chim. physique 26. 497—99. 25/11. 1929.) FKBG.

F. Merck und E. Wedekind, *Magnetisch-analytische Untersuchungen über Kobaltoxyd als Katalysator der Kohlenoxydverbrennung bei Zimmertemperatur*. Als Ausgangspunkt für ihre Unters. wählten Vff. eine Gruppe von Kontaktstoffen, die bei Zimmertemp. CO u. O<sub>2</sub> zu CO<sub>2</sub> umzusetzen vermögen. Es sind dies Oxyde, die in systemat. Verss. von LAMB, BRAY u. FRAZER (C. 1920. IV. 640) wirksam befunden wurden u. in geeigneter Kombination als *Hopkalit* für Gasmasken Verwendung finden. Hierzu gehören die paramagnet. Oxyde Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. MnO<sub>2</sub>, die auch für sich allein schon wirksame, wenn auch schlecht Katalysatoren darstellen. Sehr wesentlich für die Aktivität dieser Stoffe ist die Trockenheit der Gase, durch W.-Dampf wird der Kontakt sehr bald vergiftet. Es wurde zunächst ein Kobaltioxydkatalysator magnet. u. analyt. untersucht. Die magnet. Messungen wurden dabei mit der Mikrowaage von WEDEKIND ausgeführt (vgl. C. 1928. II. 917). Das Kobaltioxyd tritt in den Katalysatoren als Mischung zweier Krystallphasen auf, deren eine CoOOH, deren andere Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> enthält, wobei Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wohl vorwiegend in letzterer Phase auftritt. Die Komponenten CoOOH u. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sind für sich katalyt. unwirksam. Die katalysierte Rk. geht an der Phasengrenze vor sich. Das Kobaltioxyd im Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Gitter wird von verd. CO oberflächlich reduziert. Der Magnetismus steigt vom Hydrat zum Oxyd, für Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> liegt  $\chi$  ca. bei  $32 \cdot 10^{-6}$  u. schwankt nur verhältnismäßig wenig mit dem titrierbaren O<sub>2</sub>-Geh. Bei der Umwandlung Hydrat  $\rightarrow$  Oxyd konnte zuweilen ein akt. Zwischenzustand gefaßt werden, der durch eine Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Feldstärke gekennzeichnet ist; er verschwindet sowohl durch Sinterung zum Oxyd, als auch durch Alterung unter teilweiser Rückverwandlung in Hydrat (schon bei Zimmertemp.). Dieser Zustand scheint für die Katalyse aber nicht wesentlich zu sein. Das Hydrat ist bei Zimmertemp. stabiler als Oxyd + W. In dem mit Br u. Alkali frischgefällten Oxydhydrat des Co geht nach völligem Auswaschen des Alkalis ein Teil des Sauerstoffs erst allmählich in feste Bindung über. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 186. 49—74. 23/1. Münden, Hannover, Forstl. Hochsch.) WRESCHNER.

#### A<sub>1</sub>. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

H. B. G. Casimir, *Zur quantenmechanischen Behandlung des Kreiselproblems*. (Vgl. KLEIN, C. 1930. I. 936.) Lösung des Intensitätsproblems für den symm. u. asymm. Kreisel. (Ztschr. Physik 59. 623—34. 1/1. Kopenhagen, Univ. Inst. f. teor. Fysik.) LESZ.

B. Rossi und G. Racah, *Zu einer Bemerkung von Stark über die Realität der absoluten Bewegung*. In einem Artikel zur physikal. Kritik von SCHRÖDINGERS Theorie der Lichtemission glaubt STARK (C. 1929. II. 131) die absol. Geschwindigkeit eines emittierenden Körpers definieren u. mit hinreichend empfindlichen Beobachtungsmethoden auch experimentell nachweisen zu können. Vff. weisen auf einen Fehlschuß in der STARKschen Ableitung hin, der zu diesem Widerspruch gegen die Relativitäts-

theorie geführt hat. (Nuovo Cimento 6. 317—19. Aug./Sept./Okt. 1929. Florenz, Arcetri.) WRESCHNER.

**L. Décombe**, *Der Mechanismus des Emissionsvorganges und der Versuch von Melde*. Mechan. Analogon zum BOHRschen H-Atom. Eine Saite mit der Grundschwingung gleich der Umlauffrequenz wird durch eine period. Störung von einer geradzahlig vielfachen Frequenz beeinflusst. Unter plausiblen Annahmen ergibt sich dann für die Spannungen der Saite bei den verschiedenen Schwingungen dieselbe Abhängigkeit von der „Quantenzahl“, wie für die Energie der BOHRschen Bahnen. (Compt. rend. Acad. Sciences 189. 684—86. 28/10. 1929.) EISENSCHITZ.

**Wilhelm Anderson**, *Die „Kraftströhrentheorie“ der Lichtquanten und die Thermodynamik der Hohlraumstrahlung*. (Vgl. C. 1930. I. 936.) (Ztschr. Physik 59. 700—17. 1/1. Dorpat.) LESZYNSKI.

**K. Schaposchnikow**, *Bemerkung zur Arbeit des Herrn W. Anderson: „Die Beziehung zwischen dem Gasdruck und der translatorischen Energie der Gasmoleküle.“* Vf. wendet sich gegen die Ansicht von ANDERSON (C. 1930. I. 325), daß durch die DE BROGLIESche Theorie die mechan. Lichtquantentheorie, nach der die Energie eines Lichtquants aus zwei gleichen Teilen (kinet. Energie der translator. Bewegung u. Rotationsenergie) besteht, widerlegt sei. (Ztschr. Physik 59. 725—26. 1/1. Iwanowo-Wosnessensk, Polytechn. Inst.) LESZYNSKI.

**Cornel Lanczos**, *Diracs wellenmechanische Theorie des Elektrons und ihre field-theoretische Ausgestaltung*. (Physikal. Ztschr. 31. 120—30. 1/2. Vortrag in d. Sitzg. d. Physikal. Ges. Berlin 25/10. 1929. — C. 1929. II. 2858.) LESZYNSKI.

**J. Frenkel**, *Über die Formel für das mittlere Gitterpotential*. Es wird darauf hingewiesen, daß die von BETHE (C. 1928. II. 2324) gegebene Formel für das mittlere Gitterpotential („äußere Austrittsarbeit“ nach SOMMERFELD) vom Vf. bereits (Philos. Magazine 33 [1917]. 298) auf Grund der Vorstellung einer elektr. Doppelschicht von atomaren Dimensionen auf der Oberfläche fester u. fl. Stoffe abgeleitet wurde. (Ztschr. Physik 59. 649—50. 1/1. Leningrad, Physikal.-Techn. Röntgeninst.) LESZYNSKI.

**Sven Fagerberg**, *Gitterfehler und elektrisches Elementarquant*. Wenn ein Gitter derartige Schwankungen in der Gitterkonstante aufweist, daß die Strichabstände in einigen Gebieten zu-, in anderen abnehmen, kann möglicherweise eine Verlagerung des Schwerpunktes der Linien eintreten. Die Größe dieses Effektes wird abgeschätzt. Vf. sieht darin eine mögliche Erklärung für die Diskrepanz zwischen der mittels absol. Röntgenwellenmessung bestimmten Elektronenladung u. dem konventionellen, aus Krystallmessungen hervorgegangenen Wert. (Nature 125. 13—14. 4/1. Upsala, Phys. Lab. Univ.) EISENSCHITZ.

**N. F. Mott**, *Streuung von Elektronen durch Gold*. Die quantenmechan. Formel für die Streuung von Elektronenstrahlen durch einzelne Atome wird mit der entsprechenden Formel für Röntgenstrahlen verglichen. Man erhält einen Ausdruck für die Streuung eines Ladungselements, durch deren Interferenz die Streuung des ganzen Atoms resultiert. Die Streuungsformel wird an Hand der Messungen von G. P. THOMSON geprüft u. bestätigt. (Nature 124. 986. 28/12. 1929. Manchester, Physics Lab. Univ.) EISENSCHITZ.

**G. Breit**, *Der Verzögerungseffekt bei der Wechselwirkung von zwei Elektronen*. (Vgl. C. 1930. I. 5.) Ableitung u. Diskussion einer Wellengleichung für die Wechselwrg. zweier Elektronen. (Physical Rev. [2] 34. 553—73. 15/8. Washington, Dep. of Res. in Terrestr. Magnet.) LESZYNSKI.

**Thomas H. Osgood**, *Die Reichweiten ionisierender Elektronen in Helium*. Vf. zeigt, daß die „Nebelkammermethode“, welche nur die „Spuren“ von ionisierenden Stoßelektronen nachzuweisen gestattet, sich für die Best. der Reichweiten langsamerer Elektronen nicht eignet, für letztere vielmehr elektr. Nachweismethoden erforderlich sind. Es läßt sich damit zeigen, daß ein Gesetz der „4. Potenz“ für die Absorption ionisierender Elektronen in He nur für Anfangsenergien der letzteren über 250 V Elektron-V gilt. Für Anfangsenergien unter 200 V läßt sich die Gleichung:

$$\gamma = (a/c^2) [cE - f + f \log (cE - f)]$$

ableiten, worin  $\gamma$  die Reichweite eines Elektrons von der Anfangsenergie  $E$  (Elektron-Volt),  $a$ ,  $c$ ,  $u$ ,  $f$  Konstanten bedeuten. Die Formel deckt sich gut mit den experimentellen Befunden u. scheint sich nach entsprechender Änderung der Konstanten auch gut für die Elektronenreichweiten in anderen Gasen anwenden zu lassen. (Physical Rev. [2] 34. 1234—38. 1/11. 1929. Pittsburgh, Univ.) FRANKENBURGER.

**Otto Reinmuth**, *Einige Grundprinzipien der Röntgenstrahlen-Krystallanalyse*. Einführung in die Beugungserscheinungen u. kurze Darst. der Methoden von LAUE u. BRAGG u. der Krystallpulvermethode. (Journ. chem. Education 7. 138—50. Jan.) WRESCHNER.

**P. Debye**, *Röntgeninterferenzen an isomeren Molekülen*. (Nach Verss. mit **L. Bewilogua** und **F. Ehrhardt**.) Vorl. Mitt. (Vgl. C. 1929. I. 1893.) In Fortsetzung der Unterss. über die Streustrahlung von Dämpfen wurden im Falle des  $CCl_4$  bei Verwendung von Cu-Strahlung die drei ersten Interferenzmaxima beobachtet u. photometriert. Bei Verwendung von Mo-Strahlung war auch noch das Maximum 4. Ordnung angedeutet. Die Möglichkeit der interferometr. Abstandsmessung im Molekül, die dadurch gegeben ist, daß selbst noch zwei Atome im Molekül bei Verwendung hinreichend monochromat. Strahlung gut erkennbare Interferenzen geben, wird zur Unters. von Isomeriefällen benutzt: 1. Aufnahmen an den Dämpfen von *cis*- u. *trans*-Dichloräthylen ergaben die theoret. zu erwartende Verschiedenheit der Abstände  $a$  von Cl zu Cl,  $a_{cis} = 3,6 \text{ \AA}$ ,  $a_{trans} = 4,1 \text{ \AA}$ . — 2. Die beiden Dichloräthane Äthylendichlorid u. Äthylenchlorid zeigen ebenfalls die zu erwartende Verschiedenheit der Abstände von Cl zu Cl,  $a_{1,1} = 3,4 \text{ \AA}$ ,  $a_{1,2} = 4,4 \text{ \AA}$ . Dabei ist das Interferenzbild der 1,2-Verb. sehr wahrscheinlich nicht verträglich mit einer ungehinderten Drehfähigkeit der Molekülbestandteile um die C-C-Bindung, sondern legt die Existenz einer Gleichgewichtslage nahe, die der *trans*-Stellung beim Dichloräthylen ähnlich ist. (Physikal. Ztschr. 31. 142. 1/2.) LESZYNSKI.

**Theodor Sexl**, *Zur Quantenmechanik der  $\alpha$ -Strahlung*. (Vgl. C. 1929. II. 1378.) Bemerkungen zu der Arbeit von **D'E. ATKINSON** u. **HOUTERMANS** (C. 1930. I. 483). (Ztschr. Physik 59. 579—82. 1/1. Wien, Inst. f. theoret. Physik d. Univ.) LESZYNSKI.

**A. Dorabialska**, *Anwendung des adiabatischen Mikrocalorimeters auf Messungen der Wärmeentwicklung von Uranium, Thorium und radioaktiven Mineralien*. (Vgl. C. 1930. I. 1267.) Beschreibung des App. C. 1928. I. 380. Man muß mit wenig Substanz u. adiab. mit langer Versuchsdauer arbeiten. Die Substanz selbst (10 g) dient als inneres Calorimeter, u. nimmt die eine Lötstelle auf, das Metallcalorimeter die andere. Versuchsdauer 6—24 Stdn.; Messung der Temp.-Erhöhung mit einem in  $0,001^\circ$  geteilten **BECKMANN**; Kompensation der radioaktiven Wärmew. elektr.; Genauigkeit der Messung  $0,0002^\circ$ . —  $U_2O_8$  gab etwas zu große Werte, weil es sich nicht ganz im radioaktiven Gleichgewicht befand. —  $ThO_2$  pro g  $2,16 \cdot 10^{-5}$  cal./Stde., aus dem gleichen Grunde vielleicht ein wenig zu hoch. — *Pechblende* (spezif. Wärme  $0,0809$  bei  $18^\circ$ ). Wärmew.  $6,37 \cdot 10^{-5}$  cal. pro g u. Stde., was pro g Uran, im Gleichgewicht mit allen radioaktiven Zerfallsprodd.  $1,16 \cdot 10^{-5}$  cal./Stde. ergibt. (Bull. Int. Acad. Polon. Sciences Lettres. Serie A. 1929. 487—96. Okt. Warschau, Techn. Hochsch.) W. A. ROTH.

**Ch. Fabry** und **E. Dubreuil**, *Über eine angebliche Umwandlung des Bleis durch die Wirkung der Sonnenstrahlung*. Nach einer Mitteilung von **MARACINEANU** (Bull. Sect. scient. Acad. Roumaine 12 [1929]. VI. 1) soll es gelungen sein, die durch langdauernde Sonnenstrahlung bewirkte Umwandlung von Pb in Au, Hg u. He nachzuweisen. Vff. haben ähnliche Verss. mit Pb von alten Dächern ausgeführt u. keine Spuren von Au, Hg oder He gefunden. (Compt. rend. Acad. Sciences 190. 91. 13/1.) WRESCHNER.

**A. K. Das** und **K. Wölken**, *Über Versuche mit dem Elektronenzählrohr*. Es werden die bei der Herst. von Elektronenzählrohren nach **GEIGER** u. **MÜLLER** (C. 1929. I. 562) gemachten Erfahrungen mitgeteilt u. Angaben über die Empfindlichkeit des Zählrohrs für *Ra- $\gamma$ -Strahlen* gemacht. Diese Werte weichen von den bisher veröffentlichten Werten anderer Autoren nicht wesentlich ab. Es wurde der Massenabsorptionskoeffizient  $\mu/\rho$  für *Ra- $\gamma$ -Strahlen* in Pb bestimmt u. die Abhängigkeit der Strahlungsintensität von der Entfernung geprüft. (Physikal. Ztschr. 31. 136—39. 1/2. Göttingen, Geophys. Inst.) LESZYNSKI.

**Henry A. Barton**, *Vergleich von Protonen und Elektronen bei der Stoßanregung von Röntgenstrahlen*. Mit Hilfe eines Massenspektrographen werden Protonen oder Elektronen gleicher Energie (15—25 kV) auf eine Cu-Antikathode gebracht u. mittels einer Ar-gefüllten **GEIGER**-Kammer wird die entstandene Röntgenstrahlung gemessen. Es war keine von den Protonen erregte Strahlung festzustellen. Für das Verhältnis der Anregung durch Elektronen zu der durch Protonen ergibt sich als untere Grenze der Wert  $10^5$ . Nach der Wellenmechanik müßten Protonen von einer Energie oberhalb der krit. (für Cu 8,86 kV) zur Anregung ausreichen, allerdings liegen noch keine



Intensitätsformeln vor. (Journ. Franklin Inst. 209. 1—19. Jan. Cornell Univ., BARTOL Res. Found. Comm. No. 43.) LESZYNSKI.

**Russell H. Varian**, *Messung der Intensität des Comptoneffekts weicher Röntgenstrahlung*. Eine Röntgenröhre mit Cu-Antikathode wird verwendet, die mit 40 mAmp. Elektronenstrom arbeitet, u. deren  $K_{\alpha}$ -Strahlung durch ein Aluminiumfenster austritt. Sie wird auf Graphit, Zuckerkohle u. Paraffin gestreut. Das Intensitätsverhältnis der unveränderten zur COMPTON-Strahlung wird sensitometr. bestimmt. Der Streuwinkel wird aus der Verschiebung der COMPTON-Strahlung mittels der COMPTON-DEBYESchen Theorie berechnet. Die Genauigkeit des bestimmten mittleren Streuwinkels gibt Vf. zu  $\pm 5^{\circ}$  an. Es werden 13 Aufnahmen bei verschiedenen Streuwinkeln ausgeführt. Die Theorie von WENTZEL kann nicht an den Messungen geprüft werden; die ältere von JAUNCEY ist mit den Verss. nicht im Einklang. (Journ. opt. Soc. America 19. 351—57. Dez. 1929. California, Physics Dep. STANFORD Univ.) EISENSCHITZ.

**Joseph Valasek**, *Präzisionsmessung in den K-Serien der Elemente Cd 48 und In 49*. In Verfolg der Präzisions-Revisionsmessungen der Wellenlängen der Hauptspektrallinien der K- u. L-Serien vermißt Vf. neu die Linien  $\alpha_2$ ,  $\alpha_1$ ,  $\beta_3$ ,  $\beta_1$  u.  $\beta_2$  der K-Serie des Cd u. In. Metall. In wurde in feinen Schnitzeln auf die Cu-Antikathode verrieben. Expositionszeiten 1 bis 5 Stdn. Die gefundenen Wellenlängenwerte werden tabellar. aufgezählt. (Physical Rev. [2] 34. 1231—33. 1/11. 1929. Upsala, Univ.) FKBG.

**Maurice de Broglie**, *Zur Verwendung von Beugungsgittern bei Tangentialeinfall für die Spektrographie im äußersten Ultraviolett*. Im Zusammenhang mit den Unterss. von EDLEN u. ERICSON (vgl. folgendes Ref.) wird auf die Methode von THIBAUD (C. 1928. II. 522) hingewiesen. (Compt. rend. Acad. Sciences 190. 93—95. 13/1.) WRE.

**Edlen und Ericson**, *Über das Spektrum verdichteter Funken im äußersten Ultraviolett bis zu 88 Å*. (Vgl. vorst. Ref.) Bei früheren Unterss. (C. 1930. I. 938) mit einem Vakuumspektrographen von SIEGBAHN konnten Vff. bis zu 100 Å gelangen, die Verss. wurden mit einer verbesserten Apparatur fortgesetzt. Durch eine neue Stromquelle hoher Spannung konnte die Stromintensität im Funken vervielfacht werden, durch ein hohes Vakuum wurde eine konzentrierte Entladung mit merklich erhöhter Ionisationskraft erzielt. Im Spektrum von Be gelang es, bis zu 88 Å vorzudringen. Von den Spektren des O, die man gleichzeitig erhält, verschwand das von OII fast vollständig, auch OIII war sehr schwach, während OV u. OVI an Intensität zunahm. Durch Änderung der Hochspannungsstromquelle u. der Art der Elektroden können Vff. jetzt mit Sicherheit die Spektrallinien des O von 1153,8 Å bis 115,8 Å den entsprechenden Ionisationsstadien zuordnen. Auch für verschiedene andere Spektren können bestimmte Aussagen gemacht werden. (Compt. rend. Acad. Sciences 190. 116—18. 13/1.) WRESCHNER.

**Robert Robertson**, *Ultrarotspektren der Gase*. Einführender Vortrag über Geschichte, Methodik, Theorie u. zukünftige Aufgaben der Ultrarotforschung in Gasen u. über Zusammenhänge der Ultrarotspektren mit physikal. u. chem. Eigg. der Stoffe. (Trans. Faraday Soc. 25. 898—912. Dez. 1929.) DADIEU.

**Kulesh Ch. Kar und Baidyanath Biswas**, *Theorie der intermittierenden Wirkung und ultrarotes Bandenspektrum*. Die Anwendung der Theorie der intermittierenden Wrkg. (vgl. C. 1930. I. 636) auf den anharmon. Oscillator führt zur Ableitung der bekannten Formel für das ultrarote Bandenspektrum. (Ztschr. Physik 59. 570—72. Calcutta, Physical Lab. Presid. Coll.) LESZYNSKI.

**Herbert Becker**, *Direkte Messung der Form und Breite ultraroter Spektrallinien*. Es wurde die Absorptionslinie 3 des HCl auf der kurzwelligen Seite der Oberschwingung der Rotationsschwingungsbande — bei 1,7465  $\mu$  — bei 3, 5, 7, 9 u. 11 at Überdruck untersucht. Der Verlauf des Absorptionskoeffizienten  $K$ , ergab sich zu:

$$K_v^{\text{max.}} / (1 + [2(\nu - \nu_0) / \Delta \nu]^2),$$

die Breite  $\Delta \nu$ , das ist der Abstand der Punkte halben Maximalwertes, wurde zu 8,65, 14,0, 17,1, 21,75 bzw. 25,1 Å bestimmt. Die gemessene Linienbreite wurde aus der Überlagerung der Stoßdämpfung u. des Kopplungseffektes erklärt, so daß sich eine reine LORENTZ-Breite von 1,87 Å als wahrscheinlich ergab, d.h. ein wirksamer Moleküldurchmesser von 10,7 Å. Es ergab sich weiter kein Einfluß eines intramolekularen Starkeffektes, eine Abnahme der Linienintensität  $\alpha - \int_0^{\infty} K_v d\nu$  mit steigendem Druck, sowie die Andeutung einer Linie, die von einem dritten Chlorisotop de

Kernmasse 39 herrührt. (Ztschr. Physik 59. 583—600. 1/1. Berlin, Physikal. Inst. d. Univ.) LESZYNSKI.

**Herbert Becker**, *Ein drittes Chlorisotop*. Die Vermutung, daß ein drittes Chlorisotop der Kernmasse 39 existiert (vgl. vorst. Ref.), wird durch die Auffindung einer entsprechenden Absorptionsbande im Rotationschwingungsspektrum des HCl nach den von MEYER u. LEVIN (C. 1929. II. 2975) mitgeteilten Kurven bestätigt. (Ztschr. Physik 59. 601—02. 1/1. Berlin, Physikal. Inst. d. Univ.) LESZYNSKI.

**Karl Siebertz**, *Über die Anregungsfunktion des Quecksilberstoßleuchtens*. Vorl. Mitt. Bei der photograph. Unters. der Anregungsfunktion in der Nähe der Anregungsspannung beim Elektronenstoßleuchten des Hg wird ein zweites Maximum beobachtet. Dieses ist stärker dampfdruckabhängig als das erste, so daß Vf. eine Beteiligung des Rekombinationsleuchtens annimmt. (Physikal. Ztschr. 31. 141. München, Physikal. Inst. d. Univ.) LESZYNSKI.

**W. Hausmann und O. Krumpel**, *Über die Durchlässigkeit von Gips und Glimmer im Ultraviolett*. Spektrograph. Unterss. an Gips- u. Glimmerplatten ergaben zum Teil in Bestätigung früherer Unterss. weitgehende Durchlässigkeit der Gipsplatten im Ultraviolett, während Glimmer die ultravioletten Strahlen in hohem Maße zurückhält. Die hämolyisierende Wrkg. von Strahlen einer Quarz-Hg-Lampe, die Glimmerplatten passiert haben, ist prakt. aufgehoben, während durchsichtige Gipsplatten bei senkrechtem Strahleneinfall keine merkliche Herabsetzung der Wrkg. erkennen lassen. Ähnliche Ergebnisse hatten die Unterss. an menschlicher Haut. Es wird auf die in alten Zeiten übliche Verwendung von Gipsplatten als Fenster hingewiesen. (Strahlentherapie 35. 387—90. 1/2. Wien, Univ. u. Graph. Lehr- u. Vers.-Anstalt.) WRESCHNER.

**E. Keeser**, *Untersuchung optisch aktiver Stoffe durch Bestimmung ihrer Rotationsdispersion*. Unterss. der Rotationsdispersion bieten die Möglichkeit, stereochem. Fragen aufzuklären u. Schlüsse auf den Ablauf gewisser chem. Rkk. zu ziehen. Vf. untersuchte deshalb biolog. Fll. zwischen gekreuzten Nichols mit einem Elliptizitäts-halbschatten, d. h. mit einer Glimmerlamelle, die Helligkeitsunterschiede nur im ellipt. Licht zeigt, z. B. bei Durchgang des Lichts durch eine zirkulardichroit. Lsg. Der Zirkulardichroismus u. die Aktivität verschiedener Eiweißarten wurden untersucht; die Kurve der anomalen Rotationsdispersion einer 5%<sub>ig</sub>. Eiweißlg. (Eieralbumin) bei Zusatz von CuSO<sub>4</sub> ist in der Arbeit wiedergegeben. Auf erste Unterss. an Menschen- u. Tiersera wird hingewiesen. (Strahlentherapie 34. 574—77. 4/12. 1929. Berlin.) WRESCHNER.

**Alexander Smakula**, *Über Erregung und Entfärbung lichtelektrisch leitender Alkalihalogenide*. (Vgl. C. 1929. I. 758.) Quantitative Unters. der Erregung u. Entfärbung an lichtelektr. leitenden NaCl-Krystallen. Es werden die Absorptionskonstanten u. Halbwertsbreiten vor u. nach Einstrahlung von Licht aus schmalen Spektralbereichen bestimmt. Aus den Absorptionskonstanten u. Halbwertsbreiten werden nach der klass. Theorie die Zahl der opt. wirksamen Elektronen berechnet. Man erhält die Zahl der opt. wirksamen Elektronen, die durch eine bekannte Zahl absorbierter Quanten ausscheiden, u. zwar teils durch Erregung, teils durch Entfärbung. Diese beiden Anteile werden getrennt, indem man durch Absorption langwolligen Lichtes großer Intensität die Erregung zum Verschwinden bringt u. die verbleibende Absorption bestimmt.

**Ergebnisse**: Zur Beseitigung der Prodd. des photograph. Elementarprozesses in NaCl — der „Fremdfärbung erster Art“ —, entweder reversibel durch Erregung, oder irreversibel durch Entfärbung, ist unabhängig von der Wellenlänge des absorbierten Lichtes, u. von der Temp. des Krystalles, für je ein Zentrum (Alkaliatom in loser Bindung) im Grenzfall ein Lichtquant erforderlich, solange man sich auf kleine Lichtmengen beschränkt. Der auf reversible Erregung bzw. irreversible Entfärbung entfallende Bruchteil der durch Lichtabsorption ausscheidenden Zentren kann, je nach Krystalbeschaffenheit u. Temp., zwischen 100 u. 0% variieren. Die höchsten Werte der Erregung finden sich in natürlichen Krystallen u. in synthet. Krystallen tiefer Temp. (vgl. auch GYULAI, C. 1926. II. 1244). Durch Wahl hinreichend tiefer Temp. läßt sich der Einfluß der Erregung auch bei anderen Alkalihalogeniden (KCl bei —186°) zeigen. Die Vers.-Ergebnisse sprechen durchaus zugunsten der Auffassung, daß die „Fremdfärbung erster Art“ in den Alkalihalogeniden Alkaliatomen in irgendwelcher Bindung an Krystallgitter zuzuschreiben ist. Die gefundenen numer. Beziehungen dürften im Falle der Annahme einer Zusammenballung der Alkaliatome zu größeren Komplexen kaum verständlich sein. — Sowohl Erregung, als auch Entfärbung werden

als Folgen des gleichen Primärprozesses — der lichtelekt. Elektronenabspaltung von Alkalimetallatomen — angesehen. Die Folgeprozesse verschieben sich zum Teil zugunsten der irreversiblen Entfärbung (wahrscheinlich Wiederherst. negativer Cl-Ionen) durch Gitterfehler u. hohe Temp. Bei synthet. Krystallen läßt sich das Optimum der Erregbarkeit durch eine bestimmte Konz. von Fremdionen erzielen, u. zwar ist es die gleiche Konz., die zu maximaler Verfärbung führt (vgl. C. 1929. I. 758). Die von verschiedenen Seiten gegebene Anordnung der verfärbten Alkalihalogenide mit Fremdfärbung erster Art in einer Reihe mit abnehmender Haltbarkeit (vgl. z. B. PRZIBRAM, C. 1928. I. 2784), stellt, wie Vf. zeigt, lediglich eine Anordnung nach steigenden Wellen ihres Absorptionsspektrums dar. (Ztschr. Physik 59. 603. 1/1. Göttingen, I. Physikal. Inst.)

LESZYNSKI.

**Francis Perrin**, *Die Fluoreszenz von Lösungen. — Molekulare Anregung. — Polarisation und Dauer der Emission. — Photochemie.* Zusammenfassende Darst. der Anregung, Dauer, Auslöschung u. Polarisation der Fluoreszenz gel. Stoffe. Für die Fluoreszenz (im Gegensatz zur Phosphoreszenz) charakterist. ist das Fehlen einer Energieaufnahme zwischen Anregung u. Emission. Ausführlich wird die kinet. Theorie der Polarisation des Fluoreszenzlichtes behandelt, nach welcher der Polarisationsgrad derselben Substanz in verschiedenen Lösungsm. mit deren Zähigkeiten in einfachem Zusammenhange steht. (Ann. Physique [10] 12. 169—275. Okt. 1929.) EISENSCHITZ.

**N. N. Biswas** und **N. R. Dhar**, *Chemilumineszenz bei der Oxydation von fluoreszierenden und nicht fluoreszierenden Stoffen durch Wasserstoffperoxyd und Ozon.* (Vgl. C. 1928. II. 733.) Bei der Oxydation zahlreicher fluoreszierender u. nicht fluoreszierender Farbstofflsgg. durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Ggw. von FeSO<sub>4</sub> tritt ein Glimmen auf, das im dunklen Raum zu erkennen ist. Vf. versuchten, die Wellenlängen dieser Strahlungen zu bestimmen, doch reichte die Lichtintensität zu einer solchen Best. nicht aus. Kieselsäure mit etwas adsorbiertem Neutralrot in A. suspendiert, zeigt eine Glimmererscheinung bei Behandlung mit ozonisiertem O<sub>2</sub>. Wenn kleine Mengen eines Farbstoffes, der gutes Glimmen zeigt, mit einem anderen Farbstoff von schwachem Glimmvermögen gemischt werden, so liefert das Gemisch bei Behandlung mit O<sub>2</sub> ein stärkeres Glimmen als der schwächer glimmende Farbstoff allein. Temp.-Steigerung führt zur Verstärkung des Glimmers; auch wachsende Konz. der Red.-Mittel verursacht eine Steigerung der Glimmintensität bis zu einem Grenzwert, wird diese Konz. weiter gesteigert, so schwächt sich das Glimmen wieder ab u. hört schließlich auf. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 186. 154—58. 23/1. Allahabad, Indien, Univ.) WRESCHNER.

**B. Gudden**, *Theoretisches über chemische Strahlenwirkungen.* Vortrag. Die chem. Strahlungswirkg. kommen dadurch zustande, daß durch Zufuhr verhältnismäßig riesiger Energiebeträge an einzelne Moll. oder Mol.-Teile die Erreichung beliebiger Energielagen ermöglicht wird. Es werden keine chem. Bindungen durch die Strahlung geknüpft, sondern nur die Vorbedingungen dafür geschaffen. (Strahlentherapie 34. 544—57. 4/12. 1929. Erlangen, Univ.) WRESCHNER.

**Charles Th. Schultz**, *Photochemische Spaltungsreaktionen. — Photochemische Zersetzung des gasförmigen Chlorwasserstoffs bei kontinuierlicher und monochromatischer Ultraviolettbestrahlung.* Vf. gibt eine allgemeine Einleitung über die neueren Ansichten auf photochem. Gebiet; in einem 1. Abschnitt des folgenden „theoret. Teils“ werden die Beziehungen zwischen „Licht u. Materie“ behandelt: Quantelung der Strahlung, Natur des Absorptionsaktes eines Quants durch ein Mol. u. der möglichen Folgeprozesse (photochem. Zers., Sensibilisierung, Resonanzstrahlung, Fluoreszenz u. deren Auslöschung mit wachsender Konz. von Fremdgasen); Diskussion der an einem photochem. Primärprozeß sich anschließenden Sekundärvorgänge (Kettenrkk.); kurze Besprechung der Chemilumineszenzercheinungen. Im 2. Abschnitt wird das photochem. Äquivalentgesetz näher dargelegt; es wird dabei vor allem der Unterschied zwischen stark exothermen, durch kleine Strahlungsintensitäten „ausgelösten“ u. endothermen, gewöhnlich größenordnungsmäßig der Äquivalentbeziehung gehorchenden Rkk. betont. Vf. zieht aus der komplexen Natur der photochem. Rkk., die vor allem auf der Mannigfaltigkeit der Sekundärprozesse beruht, den Schluß, daß die experimentelle Unters. noch bedeutend eingehender u. vielseitiger sein muß. Im 3. Abschnitt werden diese „Prinzipien der experimentellen Analyse“ eingehend erörtert: Genaue Kenntnis des chem. Geschehens, Trennung der Primär- u. Sekundärprozesse, Definierung des wirksamen u. absorbierten Spektralbereiches, Reinheit der verwendeten Substanzen, Erkenntnis des Einflusses irgendwelcher Zusätze (Hg-Dampf), der Gefäßwände usw. Im 4. Abschnitt wird kurz die Literatur über die HCl-Bldg. gemäß  $H_2 + Cl_2 + h\nu \rightarrow$

2 HCl erörtert u. daraus der Schluß gezogen, daß komplizierte Sekundärreakt. vorliegen, daß H<sub>2</sub>O- u. O<sub>2</sub>-Moll. katalyt. wirken, HCl die Rk.-Geschwindigkeit nicht beeinflusst u. die Rk. selbst homogen verläuft. Ähnlich wird im 5. Abschnitt die Photolyse HCl + hν erörtert u. auf die bisherigen experimentellen Ergebnisse sowie deren Mängel verwiesen. Vf. spricht diesen Unters. lediglich eine orientierende Bedeutung zu. (Journ. Chim. physique 26. 475—91. 25/11. 1929.) FRANKENBURGER.

**E. Warburg**, *Über die Photolyse der Lösungen von Schwefelwasserstoff in Hexan und in Wasser*. Nach Verss. mit Rump. H<sub>2</sub>S wird durch Strahlung in S u. H<sub>2</sub> zers., so daß Vf. die Zers. in Lsgg. von Hexan u. W. — eine Rk., bei der die elektrolyt. Dissoziation vernachlässigt werden kann — manometr. verfolgen können. In Hexan ergibt sich für die Quantenausbeute der Wert 1, wenn angenommen wird, daß außer H<sub>2</sub>S sich in der Lsg. kein absorbierender Stoff befindet. Die gleiche Annahme führt für die wss. Lsg. zu einer Quantenausbeute von 0,2—0,3. Hier ist anzunehmen, daß Rk.-Prodd. von H<sub>2</sub>O u. H<sub>2</sub>S einen Teil der Strahlung absorbieren. Da die Absorption der Rk.-Prodd. nicht bekannt ist, können über den Verlauf der Photolyse in wss. Lsg. keine näheren Angaben gemacht werden. (Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss., Berlin 1929. 624—25. 14/11.) LESZYNSKI.

**Otto Risse**, *Einige Bemerkungen zum Mechanismus chemischer Röntgenreaktionen in wäßrigen Lösungen*. Wird in einem luftdicht abgeschlossenen Bergkrystallgefäß reines W. (spezif. Leitfähigkeit 1—2·10<sup>-6</sup> Ω<sup>-1</sup>) mit dem Gesamtspektrum der Quarzlampe bestrahlt, so läßt sich auch nach mehrstd. Belichtung (einerlei ob O<sub>2</sub> zugegen ist oder nicht) keine Bldg. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nachweisen. Dagegen fand Vf. bei Sensibilisierung durch Zusatz von ZnO bei Ggw. von O<sub>2</sub> Bldg. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Nach Angaben der Literatur ist es unsicher u. von den Vers.-Bedingungen abhängig, ob durch Ultraviolettlicht H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gebildet wird. Bei Röntgen- u. β-Strahlen dagegen entsteht aus reinem W. bei Ggw. von O<sub>2</sub> nach einiger Zeit stets H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in titrierbarer Menge. Da andererseits H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durch Röntgen-, β- u. Ultraviolettstrahlung zersetzt wird, kann man mit Sicherheit sagen, daß das Gleichgewicht zwischen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Bldg. u. -Zers. bei Röntgen- u. β-Strahlen erheblich weiter auf der Seite der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Bldg. liegt als beim Gesamtlicht der Quarzlampe. Zur Bldg. des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wird hauptsächlich der gel. Luft-O<sub>2</sub> herangezogen. Schon mehrere Min. langes Kochen des W. u. luftdichter Verschluß vor der Bestrahlung verhindert die Bldg. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Daraus folgt, daß wir bei jeder Unters. der Röntgen- oder β-Strahlenveränderung eines Stoffes in wss. Lsg., bei der der Luft-O<sub>2</sub> nicht sorgfältig ausgeschlossen ist, fragen müssen, ob u. wie weit sie sich durch die oxydoreduktive Wrkg. des sich bildenden H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> erklären lassen. Als Beispiel wird die von FRICKE untersuchte Ferro-Ferrisulfatumwandlung angeführt. Die FRICKEsche Rk. ist in einem weiten Bereich unabhängig von der Konz. Schon FRICKE hat daraus gefolgert, daß das FeSO<sub>4</sub>-Mol. selbst nicht strahlenempfindlich sein kann, sondern erst sekundär sich mit einem im W. entstehenden Prod. umsetzt. Die Annahme liegt nahe, daß der primär gebildete Stoff H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ist. FRICKE erhielt aber auch bei Ausschluß von O<sub>2</sub> eine Umwandlung, diese war ca. halb so groß als bei Ggw. von O<sub>2</sub>. Diese Erscheinung kann nur als chem. Aktivierung des W. unter Einw. der Röntgenstrahlen gedeutet werden. Gestützt auf verschiedene Angaben der Literatur nimmt Vf. an, daß unter Wrkg. von Röntgen- u. β-Strahlen W. primär in atomaren H u. O zerlegt wird, daß sich dann 2 O zu O<sub>2</sub> zusammenlagern, u. endlich dieser zu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> hydriert wird. Eine zweite Möglichkeit wäre eine Spaltung in H u. OH u. Zusammenlagerung von 2 OH zu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Daraus würde verständlich, daß FRICKE bei Ggw. von O<sub>2</sub> gerade die doppelte Ausbeute erhält als bei Ausschluß von O<sub>2</sub>. (Strahlentherapie 34. 578—81. 4/12. 1929. Freiburg i. Br., Univ.) WRESCHNER.

**B. Rajewsky**, *Über die Strahlenreaktion des Eiweißes*. (Vgl. C. 1929. II. 2978.) Vf. hat sich die Aufgabe gestellt, zunächst die Vorgänge bei den Veränderungen isolierter Eiweißkörper durch Strahlung zu verfolgen u. die gefundenen Gesetzmäßigkeiten mit denen der bekannten biol. Rkk. zu vergleichen. 2 Kurvenbilder zeigen die Temp.-Abhängigkeit der Eiweißkoagulation durch ultraviolettes Licht u. durch Röntgenstrahlung. Im Falle der Ultraviolettstrahlung wird die Rk.-Ausbeute durch Erhöhung der Temp. des Eiweißes nur unwesentlich beeinflusst. Die Rk.-Kurve verläuft linear bis zur Koagulationstemp. des Eiweißes. Der vor dieser Temp. liegende langsame Anstieg kann durch die Beschleunigung der Konglomerierung denaturierter Eiweißteilchen infolge der mit der Erwärmung steigenden Mol.-Bewegung erklärt werden. Demgegenüber wird der Rk.-Verlauf bei Röntgenstrahlung schon bei niedrigeren Temp. durch die Erwärmung erhöht, u. die Rk.-Kurve verläuft exponentiell. Dieses Verh. ist im Ein-

klung mit der Theorie der Punktwärmewrkg. (Strahlentherapie 34. 582—86. 4/12. 1929. Frankfurt a. M., Inst. f. Physikal. Grundlagen d. Med.) WRESCHNER.

**B. Lange**, *Über eine neue Art von Photozellen*. Vorl. Mitt. Es wird eine neue Photozellenanordnung beschrieben, bei der durch Vermeidung des Elektronenaustritts in ein Vakuum oder einen Gasraum der Wirkungsgrad erheblich gesteigert ist. Bei der neuen Zelle gelangen die Photoelektronen direkt in eine Zwischenschicht, die aus einem unipolaren Halbleiter besteht u. die mit einer zweiten, kondensatorartig angeordneten Metallelektrode in unmittelbarem Kontakt steht. Durch das niedrige Grenzflächenpotential Metall-Halbleiter im Vergleich zur gewöhnlichen Photozelle mit der Grenzfläche Metall-Vakuum wird hierdurch der Wirkungsgrad erhöht. Dadurch, daß die unipolare leitende Zwischenschicht möglichst dünn (nur wenige Moleküllagen) ausgebildet wird, erreicht man eine prakt. trägheitslose Arbeitsweise der Zelle, die z. B. Lichtimpulse im Gebiet der Tonfrequenz in elektr. Stromstöße derselben Frequenz umwandelt u. im Lautsprecher hörbar macht. Zu demselben Ergebnis führen Verss. mit dem Saitengalvanometer. Durch die dünne Zwischenschicht wird außerdem der innere Widerstand der Zelle verringert u. die Stromausbeute erhöht, wodurch erreicht wird, daß die Anlegung einer Hilfsspannung nicht erforderlich ist. Die Grenzwellenlänge der Zelle liegt bei ca.  $6,6 \mu$ . Hieraus ergibt sich für die Quantenausbeute (Coul./cal.) der Wert 22,5, gegenüber dem Wert 2,04 für die Alkalizelle. Durch Anwendung geeigneter Halbleiter läßt sich eine selektive Wirksamkeit erreichen. Die Anwendbarkeit entspricht der einer gewöhnlichen Zelle, darüber hinaus erlaubt aber die völlige Proportionalität zwischen Lichtintensität u. Photostrom die Anwendung für die Strahlungsmessung, z. B. als Photometer u. Strahlungs-pyrometer. Da eine weitere Steigerung der Empfindlichkeit möglich erscheint, kann man zu Wirkungsgraden kommen, bei denen eine direkte nutzbare Umwandlung von Licht in elektr. Energie möglich erscheint. (Physikal. Ztschr. 31. 139—40. 1/2. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Silicatiforsch.) LESZYNSKI.

#### A<sub>2</sub>. Elektrochemie. Thermochemie.

**S. P. Mc Callum** und **W. T. Perry**, *Spiralförmige Gasentladungen*. Spiralförmige Entladung ist von den Vff. in *Ar* oder *Ne*, dagegen nicht in  $H_2$ ,  $N_2$  oder *Luft* beobachtet worden. Wesentlich ist die Anwesenheit von geringen Verunreinigungen, wie Metall-dämpfe, die leicht ionisiert werden. Das Aussehen der Entladungen u. ihre Abhängigkeit von der Stromstärke wird an Hand von photograph. Aufnahmen beschrieben. Die genauen Bedingungen für diese Entladungsform sind noch nicht bekannt. (Nature 124. 984—85. 28/12. 1929. Oxford, Electrical Lab.) EISENSCHITZ.

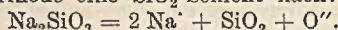
**A. Güntherschulze**, *Der Kathodenfall der Glimmentladung in Abhängigkeit von der Stromdichte bei Spannungen bis 3000 Volt*. (Vgl. C. 1928. II. 1650.) Unters. der Glimmentladung bei Drucken bis hinab zu 0,006 mm u. Spannungen bis 3000 V in einem Entladungsgefäße von 54 l Inhalt u. 1250 qcm Kathoden- u. Anodenoberfläche unter Verwendung von Eisen- u. Elektronkathoden. Der Zusammenhang zwischen Stromdichte  $j$ , Kathodenfall  $V$  u. Gasdruck  $p$  läßt sich durch die Formel  $j = C_3 \cdot p^2 \cdot VC_1$  in  $H_2$ ,  $O_2$  u.  $N_2$  gut, in *He* weniger gut, in *Ne* in einem beschränkten Bereiche u. in *Ar* überhaupt nicht darstellen. Verläuft eine Glimmentladung ohne sek. Störungen durch Mehrfachstöße, Resonanzstrahlungen, Übertemp. usw., so verlangen geometr. Ähnlichkeitsbetrachtungen bei konstantem Kathodenfall die Beziehung  $j = C \cdot p^2$ . Bei höheren Gasdrucken ist diese Beziehung nicht erfüllt, da die Entladung nicht störungsfrei verläuft. Die Gültigkeit der oben ermittelten Beziehungen für die angegebenen Gase besagt, daß es gelungen ist, zu so geringen Drucken vorzudringen, daß das Ähnlichkeitsgesetz erfüllt ist, die Entladung also störungsfrei verläuft. Entsprechendes wurde für die opt. gemessenen Fallraumdicken  $d$  gefunden, die bis zu 15 cm betragen. Die vom Ähnlichkeitsgesetz geforderte Beziehung  $p \cdot d = \text{const.}$  ist bei  $O_2$  u.  $N_2$  gut, bei  $H_2$  annähernd, bei den übrigen Gasen nicht erfüllt. Mit steigender Spannung nahm in den meisten Gasen  $d$  auf einen nahezu konstanten Mindestwert ab, der  $1/4$ — $1/5$  der Fallraumdicke bei n. Kathodenfall betrug. (Ztschr. Physik 59. 433—45. Berlin, Röntgenlab. d. Osram-Ges.) LESZYNSKI.

**Tsunesaburo Asada** und **Kurt Quasebarth**, *Über die Entgoldung von Kathodenmetall bei der Glimmentladung*. Anknüpfend an eine Beobachtung von HABER, JAENICKE u. MATTHIAS (C. 1926. II. 861) über die Entgoldung einer schwach Au-haltigen, im Glimmstrom in einer Atmosphäre von *Hg*-Dampf behandelten *Cu*-*Au*-Legierung untersuchen Vff. diese Erscheinung, auch mittels Glimmlichtentladungen

in einer Luftatmosphäre, eingehend. Vers. mit Au-haltigem Fe begegnen analyt. Schwierigkeiten. Die verwendeten Cu-Platten enthalten das Au in homogener Verteilung. Durch bloße Einw. einer Atmosphäre von Hg-Dampf wird der Au-Geh. des Cu nicht geändert. Die Glimmlichtentladung bewirkt eine starke Zerstäubung des Cu, die im Hg-Dampf noch rascher vor sich geht als in Luft. Der Au-Geh. des Cu nimmt bei der Behandlung als Kathodenmetall der Glimmentladung nicht proportional den zerstäubten Cu-Mengen ab, sondern erheblich stärker, so daß sich das unzerstäubte Metall der Cu-Kathode nach einer gewissen Behandlungsdauer als weitgehend „entgoldet“ erweist. Therm. Verdampfung spielt dabei keine Rolle, weil die Vers.-Temp. hierfür bedeutend zu niedrig sind. Die Erscheinung wird so gedeutet, daß die Entgoldung zunächst an der Oberfläche der Kathode einsetzt u. dann das Au infolge des entstehenden Diffusionsgefälles vom Innern nach der Oberfläche wandert. Hieraus läßt sich — durch Feststellung des Au-Geh. in verschiedenen Tiefenschichten der Kathode — die Diffusionskonstante des Au in der Legierung annäherungsweise berechnen. Der ermittelte Wert hat die Größenordnung  $10^{-6}$  qcm Tag<sup>-1</sup> u. gehört zu der geschätzten Temp. von 200°. Die experimentelle Anordnung der Glimmentladung, die analyt. Methodik bei der Au-Best. in den metall. Schichten u. die Berechnung der Diffusionsgeschwindigkeiten ist im einzelnen beschrieben. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 143. 435—55. Sept. 1929. Kaiser-Wilh.-Inst. f. physikal. Chem. u. Elektrochem.)

FRANKENBURGER.

**P. P. Kobeko und J. W. Kurtschatow**, *Sauerstoffentwicklung an der Anode bei der Elektrolyse von Glas*. Nach WARBURG (Ann. Physik 1884) bildet sich bei der Elektrolyse von Glas an der Anode eine SiO<sub>2</sub>-Schicht nach:



Vff. verfolgten mittels MC LEOD-Manometer die O<sub>2</sub>-Entw. u. fanden diese bei allen Temp. (78—400°) dem FARADAYSchen Gesetz entsprechend. Die Beweglichkeit der O<sup>-</sup>-Ionen ist gleich Null, so daß der Strom nur durch die Na<sup>+</sup>-Ionen transportiert wird. Wenn im Glas Stoßionisation stattfindet, wird die O<sub>2</sub>-Entw. geringer als dem FARADAYSchen Gesetz entspricht. (Compt. rend. Acad. Sciences U. R. S. S. Serie A. 1928. 187—192.)

ANDRUSSOW.

**E. Fermi**, *Magnetische Momente von Atomkernen*. Aus der Hyperfeinstruktur werden die Kernmomente berechnet. Für die *s*-Terme wird die DIRACsche Theorie, für die *p*-Terme die PAULISChe verwendet, wobei die Wechselwrg. von Kern- u. Elektronenspannungen in Rechnung gestellt wird. Für die Rechnung an den *s*-Termen werden die Eigenfunktionen nach der statistischen Methode berechnet. Die Aufspaltung der *p*-Terme ist neben der der *s*-Terme fast unmeßbar klein. Für diese wird eine Aufspaltungsformel angegeben, in welche die Quantenzahl des mechan. Kernmoments, der Wert der normierten Eigenfunktion im Nullpunkt, das BOHRsche Magneton u. das magnet. Moment des Kernes eingehen. Die berechneten Werte für *Na* u. *Cs* werden mit den bekannten Beobachtungen an der Hauptserie verglichen. Aus dem Intensitätsverhältnis der beiden Komponenten ermittelt man als wahrscheinlichste Werte für die Quantenzahl 1 oder 1/2. Mit diesen wird das Kernmoment in BOHRschen Magnetonen: bei *Cs* 1460 oder 1950; bei *Na* 670 oder 890. Der Fehler, der durch die Berechnung der Eigenfunktion hereingebracht wird, kann 20—30% betragen. (Nature 125. 16. 4/1. Rom, Phys. Inst. d. Univ.)

EISENSCHITZ.

**H. J. Seemann**, *Magnetochemie der dia- und paramagnetischen Metalle und Legierungen*. Der Vf. gibt einen zusammenfassenden Bericht des Standes der Erforschung der dia- u. paramagnet. Suszeptibilität von Metallen u. Legierungen, mit Hinblick auf deren Zusammenhang mit röntgenograph. Unters. derselben u. Unters. des elektr. Leitvermögens, u. mit dem Endzweck, die Erkenntnis der Natur des metall. Zustandes zu fördern. Einer Andeutung der Theorie von PAULI folgt eingehender die krit. Darst. der Theorie von HONDA. Die neueren Unters. über den Zusammenhang zwischen magnet. Eigg. u. Zustandsdiagramm der Legierungen werden zusammenfassend dargestellt u. an Diagrammen erläutert, u. die bisher gefundenen Beziehungen zwischen Suszeptibilität u. Leitvermögen dargestellt. Es folgt eine Darst. der Beziehungen zwischen Suszeptibilität u. sogen. „Überstruktur“ bei einphasigen Umwandlungen, d. h. dem Auftreten regelmäßiger Anordnungen ineinander gel. Atome im gemeinsamen Gitter bei gewissen Cu-Au-Legierungen. Die Hauptrichtungen der Forschung des Gebietes werden skizziert, u. insbesondere wird auf die Bedeutung des magnet. Verh. der Metalle bei Gasaufnahme für die vorliegenden Fragen u. dessen

Unters. u. Deutung durch OXLEY hingewiesen. (Ztschr. techn. Physik 10. 399—408. 1929. Greifswald.)

KYROPOULOS.

**Pierre Weiss und R. Forrer**, *Die absolute Sättigung ferromagnetischer Substanzen und die Funktion des Feldes und der Temperatur, nach welcher sie erreicht wird.* Gegenstand der Arbeit ist die Neubest. atomarer magnet. Momente aus dem Grenzwert der magnet. Induktion bei hoher Feldstärke u. tiefer Temp. Die Abhängigkeit der Magnetisierung von diesen beiden Variablen im Sättigungsbereich wird diskutiert. Die Versuchsmethode besteht darin, daß die Substanz in einem starken Magnetfeld aus Induktionsspulen herausgezogen u. die induzierte Ladung ballist. gemessen wird. Alle zur Absolutmessung erforderlichen Korrekturen werden erörtert; durch Vergleichsmessung an *Manganpyrophosphat*, dessen Permeabilität bekannt ist, wird die Methode kontrolliert. Die Probe ist in einem DEWAR-Gefäß in ein Pentanbad eingebettet, u. kann bis auf fl. Luft gekühlt werden. Die Meßgenauigkeit wird im Mittel 0,2% angegeben. Messungen an *Fe* u. *Ni* ergeben mit noch größerer Genauigkeit atomare Momente von 11 u. 3 WEISSschen Magnetonen (1125,6 C.G.S. für das *g* Atom). Aus Messungen am *Magnetit* ergibt sich (unter wahrscheinlichen Voraussetzungen) das Moment des 3-wertigen Eisens zu 10,10 Magnetonen. Ferner werden untersucht *Fe<sub>3</sub>C*, *Fe<sub>2</sub>B*, *Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* u. *Pyrrhotin*. Für das Eisen in diesen Verbb. errechnen Vf. Momente von 9,9, 9,2 Magnetonen. *Fe-Co*-Legierungen, deren Zus. im ganzen Bereich variiert wird, werden untersucht. Bei 35—45% *Co* hat die Magnetisierung im Sättigungszustand ein Maximum, das um 12,4% höher liegt als bei Eisen. Aus diesen Verss. u. Messungen an *Ni-Co*-Legierungen ergibt sich ein Moment von 9 Magnetonen für *Co* im *Ferrokobalt α* u. im *Ni-Co γ*. Im hexagonalen *Ni-Co* u. im hexagonalen reinen Zustand ist das Moment von *Co*  $8\frac{1}{2}$ ; im *Ferrokobalt γ* u. reinen Zustand *γ* hat es wahrscheinlich  $8\frac{2}{3}$  Magnetonen. Am *Pyrrhotin* wurde das bereits bekannte Maximum der Sättigung bei 160° absol. reproduziert. Neu beobachtet wurde an *Ni* in der Nähe der Sättigung eine schwache Zunahme der Magnetisierung proportional dem Feld; ferner eine Unstetigkeit der Magnetisierung des *Magnetits* bei 120° absol. Vf. weist auf die Übereinstimmung der aus dem Paramagnetismus nach der klass. Theorie berechneten Magnetonzahlen mit den nach dem hier angewendeten Verf. erhaltenen hin. (Ann. Physique [10] 12. 279—374. Nov. 1929.)

EISENSCHITZ.

**Pierre Weiss und R. Forrer**, *Über die magnetische Sättigung der Ferrokobaltlegierungen und die atomaren Momente von Eisen und Kobalt.* (Vgl. C. 1930. I. 803.) Beschreibung der Messungen an *Fe-Co*-Legierungen (vorst. Ref.). (Compt. rend. Acad. Sciences 189. 663—66. 28/10. 1929.)

EISENSCHITZ.

**Pierre Weiss**, *Über den Diamagnetismus der Ionen.* In einer Tabelle werden die Werte für die *Magnetisierungskoeffizienten* von Cl, Br, J, He, Ne, A, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>++</sup>, Ca<sup>++</sup>, Sr<sup>++</sup> zusammengestellt, die von verschiedenen Autoren teils experimentell, teils theoret. bestimmt wurden. Nur im Falle des He ist eine gute Übereinstimmung der theoret. u. experimentellen Werte vorhanden. (Compt. rend. Acad. Sciences 190. 95—98. 13/1.)

WRESCHNER.

**Ch. Lapp**, *Magnetischer Reibungswiderstand.* Entgegnung an BOZORTH (Physical Rev. 32 [1928]. 124), der in den Verzögerungen der Magnetisierung lediglich eine Wrkg. induzierter Ströme sieht. Vf. weist auf die Diskrepanzen zwischen Rechnung u. Verss. von BOZORTH hin. Als Beweise für die Realität eines magnet. Reibungswiderstandes führt Vf. Fehlen der Verzögerung beim Übergang von Sättigung zu entgegengesetzter Sättigung an. Ferner haben langdauernde Beobachtungen an einer Probe ergeben, daß bei zunehmender Alterung, daß bei schneller Ummagnetisierung sich große Änderungen in derselben Zeit einstellen, wie bei langsamer Ummagnetisierung kleine. (Ann. Physique [10] 12. 276—77. Okt. 1929. Straßburg.)

EISENSCHITZ.

**J. J. van Laar**, *Einige einfache Beispiele von Phasengleichgewichten durch Anwendung der Theorie vom thermodynamischen Potential.* In Form mathemat. Ableitungen werden u. a. die Differentialquotienten nach *T* u. *p*, Formeln für Energie, Entropie u. thermodynam. Potential, Dampfdruck eines einfachen Stoffes u. binärer Gemische, Dampfdruck von W. mit beigemischttem Gas unter hohem Druck u. homogene Funktionen behandelt. (Chem. Weekbl. 27. 66—74. 1/2. Tavel sur Clarens, Schweiz.)

GROSZFELD.

**N. v. Raschewsky**, *Zur Thermodynamik von Systemen mit mehreren Gleichgewichten.* (Vgl. C. 1929. II. 1138.) Es wird ein System untersucht, welches aus der Lsg. zweier Stoffe *A* u. *B* besteht, zwischen welchen eine reversible Rk.:  $A \rightleftharpoons B$  stattfindet. Ist die Lsg. nicht verd., so müssen die gegenseitigen Beeinflussungen der gel.

Moll. berücksichtigt werden. Es zeigt sich, daß unter Voraussetzung von mit der Entfernung stark abnehmenden Abstoßungskräften u. von schwächer abnehmenden Anziehungskräften ein derartiges System mehrere Gleichgewichte haben kann. Es zeigt dann Hystereserscheinungen, wie sie bereits früher (C. 1929. I. 1413) behandelt wurden. (Ztschr. Physik 59. 562—69. Pittsburg [Pa.], Res. Dep. Westinghouse El. and Mfg. Co.)

LESZYNSKI.

**Richard Lorenz und W. Herz, Über Dampfdruckkurven und die Berechnung der van der Waalsschen Größe  $\alpha$  bei Metallen und Salzen.** Von LORENZ (C. 1924. II. 1568) ist darauf hingewiesen worden, daß zwischen den bekannten Dampfdruckformeln von DÜHRING u. RAMSAY-YOUNG ein sehr einfacher Zusammenhang besteht, daß nämlich der RAMSAY-YOUNGSche Quotient  $T/\Theta$  mit der Konstanten  $q$  der DÜHRINGSchen Formel ident. ist, u. daß ferner die  $A$ -Werte der gebräuchlichen Dampfdruckformel  $\log p = -A/T + C$  zu der DÜHRINGSchen Konstanten in der einfachen Beziehung steht  $A/A_1 = q$  (vgl. C. 1929. I. 2392).  $A$  u.  $A_1$  sind die Konstanten für zwei Stoffe, doch dürfen nur einander ähnliche Substanzen verglichen werden, weil man nur bei solchen die  $C$ -Werte der Dampfdruckformel prakt. als gleich ansehen kann. Die LORENZsche Beziehung:  $T/\Theta = A/A_1 = q$  ist von HERZ an einer größeren Anzahl von Metallen u. Salzen rechner. geprüft worden. Bei den Metallen wurde Ag als Vergleichssubstanz gewählt ( $\Theta = 2323$ ,  $A_1 = 13\,150$ ). Als zu gleichen Drucken gehörige Temp. dienten die Siedepunkte, die den Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEEL entnommen wurden; die  $A$ -Werte stammten aus dem Buche von VAN LAAR: *Die Zustandsgleichung von Gasen u. Fl.* Die Werte von  $q$ , berechnet als  $T/\Theta$  u. als  $A/A_1$  zeigen zum Teil recht befriedigenden Übereinstimmung, die wahrscheinlich viel besser sein würde, wenn die Dampfdruckkonstanten u. die Siedepunkte durchgehends genauer bekannt wären. Bei den Salzen wurde NaCl als Vergleichsstoff verwendet, die Siedepunkte u. die  $A$ -Werte wurden den Arbeiten von v. WARTENBERG u. seinen Mitarbeitern entnommen (vgl. WARTENBERG u. BOSSE, C. 1923. I. 495). Mit Ausnahme weniger Salze zeigen die nach beiden Methoden berechneten  $q$ -Werte zweifellos den von LORENZ abgeleiteten Zusammenhang. Bei den Salzen, die sich hierbei nicht einordnen lassen, weicht die Konstante  $C$  der Dampfdruckformel vollständig von den  $C$ -Werten der anderen Salze ab. Das  $A$  der Dampfdruckkurve steht nach VAN LAAR (l. c.) in nächster Beziehung zu der VAN DER WAALSSchen Größe  $\alpha_0$ , indem  $\alpha_0 = A v_0 R$ ;  $v_0$  folgt aus den Nullpunktsdichten nach VAN LAAR oder HERZ =  $M/d_0$ . Wie aus den vorhergehenden Feststellungen folgt, kann man die  $A$ -Werte aller Metalle aus ihren Siedepunkten berechnen, wenn der  $A$ -Wert nur eines Metalls nach der Dampfdruckkurve bekannt ist. HERZ benutzte wieder das Ag als Vergleichsmetall u. berechnete die  $A$ - u.  $\alpha_0$ -Werte in der angegebenen Weise. Die so abgeleiteten  $\alpha_0$ -Werte stimmen in der Größenordnung mit den VAN LAARSchen Werten überein, nur beim Cu zeigt sich eine stärkere Abweichung. In analoger Weise wurden die entsprechenden Berechnungen für Salze durchgeführt. Es zeigte sich, daß sich auch bei den Haloiden  $\alpha_0$  mit einer gewissen Genauigkeit aus den Siedepunkten berechnen läßt, wenn außerdem der Siedepunkt eines anderen ähnlichen Salzes u. seine Dampfdruckkonstante  $A$  bekannt sind. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 186. 165—70. 23/1. Frankfurt a. M., Univ., u. Breslau, Univ.)

WRESCHNER.

**F. Simon, Untersuchungen über die Schmelzkurve des Heliums.** In Gemeinschaft mit EDWARDS und RUHEMANN. (Vgl. C. 1929. I. 2393. In dieser Arbeit muß die Formel  $\log_{10} (p + 17) \text{ kg/qcm} = 1,5544 \log_{10} T + 1,236$  heißen; vgl. auch C. 1929. II. 14.) Es werden FF. bis  $42^\circ$  absol. und 5600 at angegeben, die gut mit obiger Formel übereinstimmen. Da man He noch bei  $8 \times T_{\text{krit}}$  fest erhalten kann, ist das Existenzgebiet des kristallinen Zustandes ausgedehnter als das des fl. u. größer, als bisher angenommen. Darum kann sich auch das Erdinnere im festen Zustand befinden. (Ztschr. Elektrochem. 35. 618—19. Sept. Berlin, Phys.-chem. Inst. Univ. Vortrag auf d. Tag. d. Dtsch. Bunsenges. 1929.) W. A. ROTH.

**Franz Simon, Martin Ruhemann und W. A. M. Edwards, Untersuchungen über die Schmelzkurve des Heliums.** II. (Vgl. vorst. Ref.) Die (getrennten) App. zur Druckerzeugung u. zur Messung werden eingehend beschrieben. Da nur Hg zur Druckerzeugung dient, besteht alles aus Stahl. Das He-Vorratsgefäß wird zum App. mit erstarrtem Hg abgeschlossen. Das benutzte He war spektral rein. Um nachzuweisen, daß das He kristallisiert, wird die Kristallisationswärme benutzt (Wasserstoff-Dampfdruckthermometer). Genaue Schmelzwärmen sollen später bestimmt werden. Bequemer



arbeitet man mit der Methode der Capillarenverstopfung. Ehe Verstopfung durch Frieren des He eintritt, zeigen die Manometer auf beiden Seiten gleichen Druck, später bei Druckerhöhung nicht mehr. Zur Druckmessung bei kleinstem Vol. dient die Deformation einer gewundenen Capillare. Das He ist kurz vor der Verfestigung noch ganz dünnfl. Bis 3500 at (ca. 30° abs.) konnte mit einer Kompressionspumpe gearbeitet werden. Um zu noch höheren Drucken zu gelangen, wird die Pumpe (+ Federmanometer) durch ein Frierventil ausgeschaltet u. höherer Druck durch teilweises Erwärmen des geschlossenen Gefäßes erzeugt, wobei die Drucke wieder durch Spiralmanometer gemessen (extrapoliert) werden. Die Extrapolation ist erlaubt, da Deformation u. Druck weitgehend proportional sind. So gelangen Vff. bis zu 5630 at. Sie finden bei 827 at 12,2° abs., bei 2050 at 21,4 abs., bei 2960 at 27,9° abs., bei 3910 at 33,0° abs., bei 4910 at 38,4° abs., bei 5630 at 42,0° abs. Die Kurve geht mit KEESOM'S Werten bei tiefen Drucken gut zusammen.  $\log T$  als Funktion von  $\log(p + 17)$  ist eine Gerade; die Abweichungen von der Formel  $\log(p + 17) = 1,544 \log T + 1,236$  sind in maximo 0,7°, im Mittel etwa 0,2°. Eine früher versuchte Formel ( $\log[p + a] = c/T + b$ ) versagt vollkommen. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B 6. 62—77. Nov. 1929. Berlin, Univ., Phys.-chem. Inst.) W. A. ROTII.

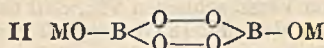
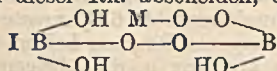
**Pierre Brun**, *Über das Sieden von Wasser-Alkohol-Gemischen*. (Vgl. C. 1926. II. 1610.) Es wird der Einfluß der Mischungsverhältnisse auf das Sieden in Gemischen von W., A. u. Isoamylalkohol untersucht. Die Ergebnisse werden in einem dreiseitigen Koordinatensystem graph. dargestellt. (Compt. rend. Acad. Sciences 190. 122—24. 13/1.) WRESCHNER.

**Maurice Lecat**, *Azeotropismus in binären Systemen, bestehend aus einem Alkohol, gemischt mit einem Amin, einem Nitroderivat, einem Äther (Oxyd), oder Wasser*. (Vgl. C. 1930. I. 651.) Der Hauptzweck dieser Arbeit ist, azeotrop. Tabellen u. für den vorliegenden Fall auch Formeln für die Kurven der azeotrop. Abweichung ( $\delta$ ) zu bringen, im Falle, wo sich ein Alkohol mit einem Amin, einem Nitroderiv., einem Äther (Oxyd) oder W. zu einem azeotrop. System vereinigt. Die Tabellen enthalten die Siedepunkte der beiden Bestandteile, denjenigen der Azeotrope, sowie auch die Zus. letzterer; endlich die bei der Mischung der beiden Komponenten in einem oder zwei angegebenen Verhältnissen (meistens auch dem azeotrop.) beobachteten Wärmeeffekte. Im Falle der Amine ist es nicht möglich, eine  $\delta$ -Kurve aufzustellen, da hier die chem. Eigg. des Amins eine zu große Rolle spielen. Bei den Nitroderiv. findet man ein ähnliches Verh., mit Ausnahme des Nitromethans, das mit den Alkoholen azeotrop. Temp.-Erniedrigungen liefert, die durch eine Formel darstellbar sind. Für das Glykol spaltet sich die  $\delta$ -Kurve in zwei Zweige, ebenso für das System W.-Alkohole. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 186. 119—40. 23/1. Löwen, Labor. d. Vf.) WRESCH.

## B. Anorganische Chemie.

**Elton L. Quinn**, *Kohlendioxyd. I. Seine Beziehung zum Leben*. In dieser zusammenfassenden Darst. wird behandelt die Bldg. von CO<sub>2</sub> in der Atmosphäre durch vulkan. Gase, kohlen saure Quellen, Gassprudel, Verbrennung, Atmung, langsame Oxydation organ. Substanzen u. Meteoriten, ferner das Verschwinden von CO<sub>2</sub> aus der Atmosphäre durch Photosynthese u. Gesteinsverwitterung. Zum Schlusse wird kurz eingegangen auf die Beziehung zwischen CO<sub>2</sub> u. Klima u. auf die physiolog. Wrkg. von CO<sub>2</sub>. (Journ. chem. Education 7. 151—62. Jan. Salt Lake City, Utah, Univ.) WRESCHNER.

**Jaroslav Matějka**, *Über die Strukturformel der Perborate*. Die Perborate sollen in 3 Klassen eingeteilt werden: solche, die 1. eine dem Bor äquivalente Menge akt. Sauerstoffs enthalten u. solche, die 2. mehr u. 3. weniger Sauerstoff haben. In die 3. Gruppe gehören Perborate z. B. von der Formel Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>8</sub> x aq, von denen bisher nicht entschieden, ob sie chem. Verb. sind. Perborate der 2. Gruppe sind wenig beständig, geben leicht H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ab u. hinterlassen einen Rückstand, der sich der Zus. der 1. Gruppe nähert. Perborate der 1. Gruppe weisen zwei Typen auf, welche durch die Rk. von RIESENFELD zu unterscheiden sind. Die „echten“ Perborate, welche Jod bei dieser Rk. abscheiden, entsprechen der Formel I, wogegen die „unechten“



Perborate der Formel II entsprechen. (Chemické Listy 23. 347—49. 15/7. 1929.) MAUT.

H. W. Foote und John E. Vance, *Das System Natriumjodat, Natriumnitrat, Wasser.* (Vgl. C. 1929. II. 404.) Die binären Systeme  $\text{Na}_2\text{JO}_3\text{-H}_2\text{O}$  u.  $\text{NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  sind bereits untersucht worden.  $\text{NaNO}_3$  hydratisiert mit 2 bzw. 5 Moll. W., wobei diese Hydrate sich bei 19,9° im Gleichgewicht befinden. Das ternäre System  $\text{Na}_2\text{JO}_3\text{-NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  wurde bei 0, 8, 25, 35° untersucht u. 4 Löslichkeitsisothermen aufgenommen. Die Ergebnisse zeigen das Vorhandensein eines Doppelsalzes, welches der Formel  $2\text{Na}_2\text{JO}_3 \cdot 3\text{NaNO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  entspricht, u. zwischen 9,8° u. den eutekt. Punkten existenzfähig ist. 4 invariante Punkte des Systems wurden bestimmt. (Amer. Journ. Science [SILLIMAN] [5] 18. 375—82. Nov. 1929. New Haven, Conn., Sterling Chem. Lab. Univ. Yale.)

GURIAN.

E. O. Wilson und R. C. Kuan, *Untersuchung über die Hydrolyse von Aluminiumsalzen.* Vff. untersuchten die Hydrolyse von Aluminiumsalzen als Funktion der Verdünnung, als Funktion der Konz. an zugefügten Neutralsalzen u. als Funktion der Konz. an zugefügtem Alkali oder Säure. Bei Aluminiumsulfat u. Kalialaun steigt mit der Verdünnung der pH-Wert der Lsg. an. Beim Stehen fällt der pH-Wert der Aluminiumsulfatlsg., während der pH-Wert der Alaunlsg., wenn auch langsam, ansteigt. Zusatz von Natriumchlorid zu Lsgg. von Aluminiumsulfat oder Alaun erhöht mit zunehmender Konz. den pH-Wert der Lsgg., während Zusatz von Kaliumsulfat ihn erniedrigt. Beim Stehen ändert sich der pH-Wert im Falle, daß  $\text{NaCl}$  zugefügt worden war, nicht, während nach Zusatz von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  der pH-Wert einer Alaunlsg. weiter ansteigt. Zusatz von Säure oder Alkali bewirkt eine entsprechende Zu- oder Abnahme der  $[\text{H}^+]$ . Säurezusatz drängt die Hydrolyse der Aluminiumsalze zurück, während Alkalizusatz sie erhöht. Beim Stehen nimmt nach Säurezusatz der pH-Wert der Lsgg. zu, nach Alkalizusatz ab. (Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. 25. 15—31. Jan. Pecking, Yenching Univ. Dep. of Chemistry.)

STATHER.

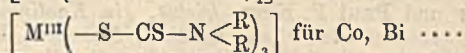
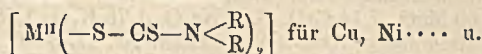
L. Duparc, P. Wenger und Gh. Cimerman, *Über die Azotierung des Mangans.* (Arch. Sciences physiques nat., Genève [5] 11. Juli/Aug.-Heft. 91—97. Genf, Lab. d. analyt. Chemie d. Univ. — C. 1929. II. 2317.)

LESZYŃSKI.

Hans Reihlen und Willy Zimmermann, *Über komplexe Metallcyanide. III. Verbindungen der Eisen- und Kobaltcyanwasserstoffsäure mit zweiwertigen Schwermetallen.* (II. vgl. C. 1929. I. 2299.) Ziel der Arbeit ist die Aufklärung der Konst. der Verb. vom Typus des Berliner Blaus  $\text{Fe}^{III}\text{Fe}^{II}\text{Cy}_{18}$ . Das l. Berliner Blau wird wie nebenstehend formuliert. Für die unl. Verb. ist zu entscheiden, ob sie aufzufassen sind als Salz  $[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Fe}^{III}\text{Cy}_3\text{Fe}^{II}]_3 \equiv \text{Fe}^{III}$  oder als Nichtelektrolyt  $[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Fe}^{III}\text{Cy}_6\text{Fe}^{II}]_3 \equiv \text{Fe}^{III}$ , was durch Leitfähigkeitsmessungen nicht möglich ist. Vff. versuchen deshalb der Lsg. näherzukommen durch Unters. der Cd-Verb. Mit  $\text{CdSO}_4$  entsteht  $[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Fe}^{III}\text{Cy}_6\text{Cd}^{II}]_3\text{Cd}^{II}$ .  $[\text{K}(\text{H}_2\text{O})] + 12\text{H}_2\text{O}$ , welches sich in Ammoniak löst. Nach Entfernen des Ammoniaks entsteht das gelbbraune  $[(\text{HO})_2\text{Fe}^{III}\text{Cy}_6\text{Cd}^{II}]_3[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]_3\text{NH}_4$ , welches mit  $3\text{H}_2\text{O}$  kristallisiert. Analoge Verb. entstehen, wenn man Fe mit Co oder Cr ersetzt. Bei  $-15^\circ$  konnte aus einer mit Ammoniak gesätt. Lsg. der Körper  $[(\text{HO})_2\text{Fe}^{III}\text{Cy}_6\text{Cd}^{II}]_3\text{Cd}^{II}$  ( $\text{NH}_4$ ) isoliert werden. Unsicher ist, ob es sich bei dem durch Ersetzen des Cd durch Zn erhaltenen  $[(\text{HO})_2\text{Fe}^{III}\text{ZnCy}_6]_3\text{Zn}(\text{NH}_3)_6\text{K} + 8\text{H}_2\text{O}$  nicht um ein Gemisch handelt, analog dem  $[\text{Fe}^{III}\text{CdCy}_6]_2[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6] + \text{NH}_4[\text{Fe}^{III}\text{CdCy}_6] + 6\text{H}_2\text{O}$ . Durch Ersetzen des Cd durch Ni wurde das braun kristallisierende bas. Salz  $[(\text{HO})_2\text{Fe}^{III}\text{Cy}_6\text{Ni}^{II}]_3 \cdot \text{Ni}(\text{Ni}(\text{NH}_3)_6)(\text{NH}_4)_{1,5}\text{K}_{0,5} + 27\text{H}_2\text{O}$  erhalten, in dem sich  $\text{NH}_4$  u. K isomorph ersetzen können. Der Cd-Verb. kann demnach die Formel  $[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Fe}^{III}\text{Cy}_6\text{Cd}^{II}]_3\text{Fe}^{III}$ .  $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4]_{0,5} + 22\text{H}_2\text{O}$  zugrundegelegt werden. — Durch Lösen eines Cd-Fe-Cyanids in Ammoniak, Zusatz von Ammonsulfat, Wegtreiben des  $\text{NH}_3$ -Überschusses u. Stehenlassen über Schwefelsäure erhält man große rote Krystalle von  $[\text{Fe}^{III}\text{Cy}_6\text{Cd}^{II}]_2[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6] + 2\text{H}_2\text{O}$ , während die Darst. des  $[\text{Fe}^{III}\text{Cy}_6]_2[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]_3$  in Lsg. nicht möglich ist. — Beim Versetzen einer konz. KCl-Lsg. mit Eisen(III)-cyanalkalium entsteht erst auf Zusatz von sehr viel Cd-Salz eine Fällung, bei Abwesenheit von KCl ist dies sofort der Fall. — Bei Übersättigung in der Hitze kristallisiert beim Abkühlen die Verb.  $[\text{Fe}^{III}\text{CyCd}]_3\text{K}$ , in der durch Ersetzen des Cd durch Fe das l. Berliner Blau entsteht. — Aus ihren Vers. schließen Vff., daß bei den l. Berlinerblauverb. 6 Cyanreste 2 Eisenatome, bei den unl. 18 Cyanreste 7 Eisenatome in ionogener Bindung halten, während man früher annahm, daß nur 1 bzw. 3 Fe-Atome komplex u. die übrigen ionogen gebunden waren. Rein wurden dargestellt:  $[\text{Fe}^{III}\text{Cy}_6\text{Cd}^{II}][\text{NaH}_2\text{O}]_2 + \text{H}_2\text{O}$  u. das ent-

sprechende K-Salz, während das in kleinen Krystallen erhaltliche Ammoniumsalz durch  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4][\text{FeCdCy}_6]$  verunreinigt war. Gut kristallisieren auch die Salze:  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cy}_6\text{Cd}][\text{Cd}(\text{NH}_3)_6] + \text{H}_2\text{O}$  u.  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cy}_6\text{Cd}][\text{Cd}(\text{NH}_3)_4] + \text{H}_2\text{O}$  u.  $6\text{H}_2\text{O}$ . Wiedergegeben werden die Darst.-Bedingungen u. Analysendaten folgender Salze:  $\text{Fe}_3\text{Cd}_4 \cdot \text{KC}_{18}\text{N}_{18}(\text{H}_2\text{O}) + 18\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_3\text{Cd}_{4,5}\text{C}_{18}\text{N}_{18}(\text{H}_4\text{O}_2) + 28\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}_3\text{Cd}_4\text{C}_{18}\text{N}_{31}\text{H}_{16}\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_3\text{Cd}_2\text{C}_{18}\text{N}_{31}\text{O}_6\text{H}_{18} + 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_3\text{Cd}_4\text{C}_{18}\text{N}_{26}\text{H}_{12}\text{O}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$  (entsprechend:  $[(\text{CdCy}_6\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OH})_{2/3})\text{Cd}][\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]_2(\text{NH}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ ),  $\text{Fe}_3\text{Cd}_{4,3}\text{C}_{18}\text{N}_{26,1}\text{H}_{36,6} + 14\text{H}_2\text{O}$  (entsprechend:  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cy}_6\text{Cd}(\text{OH})_{2/3})\text{Cd}][\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]_{10,3}(\text{NH}_4)_{8,35} + 14\text{H}_2\text{O}$ ),  $\text{Fe}_5\text{Zn}_7\text{KC}_{30}\text{N}_{30} + 36\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_3\text{Zn}_4\text{KC}_{18}\text{N}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_6 + 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_5\text{Ni}_6\text{K}_3\text{C}_{30}\text{N}_{30} + 86\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_3\text{Ni}_5\text{K}_{0,5}\text{C}_{18}\text{N}_{28,5}\text{H}_{42} + 27\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Cd}_3\text{C}_{12}\text{N}_{18}\text{H}_{18} + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCdKC}_6\text{N}_6 + 0,06\text{KCCl}_3$ ,  $\text{FeCdNa}_2\text{C}_6\text{N}_6(\text{H}_4\text{O}_2) + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCdK}_2\text{C}_6\text{N}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCdN}_8\text{C}_6\text{H}_8 + 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCd}_2\text{C}_6\text{N}_6(\text{H}_6\text{O}_3) + 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCd}_2\text{C}_6\text{N}_{12}\text{H}_{18} + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCd}_2\text{C}_6\text{N}_{10}\text{H}_{12} + \text{H}_2\text{O}$ . (LIEBIGS Ann. 475. 101—19. 12/10. 1929. Chem. Inst. d. T. H. Karlsruhe u. d. Univ. Tübingen.) GURIAN.

**Marcel Guillot**, Versuch zum Nachweis eines nichtelektrolytischen Poloniumkomplexes. Entsprechend der Stellung des Po im period. System der Elemente läßt sich annehmen, daß das Po auch als Zentrum komplexer Moll. dienen kann. Um dies zu untersuchen, werden Metallthiosulfocarbamate hergestellt, wie sie von DELEPINE (C. 1908. II. 231) beschrieben wurden:



Vf. läßt derartige Thiosulfocarbamate mit Po auskristallisieren; seine Unterss. machen es wahrscheinlich, daß ein Komplex  $\left[ \text{Po}^{\text{III}} \left( -\text{S}-\text{CS}-\text{N} \left\langle \begin{array}{l} \text{R} \\ \text{R} \end{array} \right\rangle \right) \right]_3$  existiert. (Compt. rend. Acad. Sciences 190. 127—28. 13/1.) WRESCHNER.

**Maurice François**, Einwirkung von konzentriertem Ammoniak auf die Verbindung  $\text{HgBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ . Bildung von  $\text{Hg}_2\text{NBr}$  und  $\text{Hg}_2\text{NBr}$ . Der Vf. findet, daß bei der Einw. von sehr wenig konz. Ammoniak auf die Verb.  $\text{HgBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3$  sich die weiße Verb.  $\text{Hg}_2\text{NBr}$  nach der Gleichung  $\text{HgBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{NBr} + \text{NH}_4\text{Br}$  bildet; bei Einw. von viel konz. Ammoniak erhält man das braune  $\text{Hg}_2\text{NBr}$  nach der Gleichung  $2(\text{HgBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3) \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{NBr} + 3\text{NH}_4\text{Br}$ . Die Umsetzungen streben von beiden Seiten aus einem Gleichgewicht zu. Bei  $20^\circ$  herrscht für den Vorgang der Bldg. von  $\text{Hg}_2\text{NBr}$  Gleichgewicht, wenn das konz. Ammoniak 18,92 g freies  $\text{NH}_4\text{Br}$  im l enthält; für die Bldg. von  $\text{Hg}_2\text{NBr}$  ist der entsprechende Wert 1,56 g  $\text{NH}_4\text{Br}/\text{l}$ . — In schönen Krystallen erhält der Vf. das wasserfreie  $\text{Hg}_2\text{NBr}$  u. die Verb.  $\text{Hg}_2\text{NCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . (Compt. rend. Acad. Sciences 190. 125—26. 13/1.) FABER.

**Josef Hanuš** und **Václav Hovorka**, Reaktion der Kupfersalze mit Thiosulfat. Durch Fällung einer angesäuerten Lsg. eines Kupfersalzes mit Thiosulfat entsteht nicht reines  $\text{Cu}_2\text{S}$ , sondern ein Gemisch beider Sulfide von sehr ungleichmäßiger Zus. In neutraler Lsg. entsteht bei steigender Menge von Thiosulfat ein steigender  $\%_{\text{Geh.}}$  an  $\text{Cu}_2\text{S}$  u. zwar bis zu einem Maximum, welches ungefähr bei 1 Cu: 2,5—3  $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$  liegt. Steigt die Zugabe an  $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$  weiter, fällt die Bldg. von  $\text{Cu}_2\text{S}$  bis auf nahezu Null. Durch Kochen werden am schwersten eben entfärbte oder schwach gefärbte Lsgg. zersetzt, d. i. Lsgg., welche bei einem Verhältnis 1 Cu: 4—5  $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$  entstehen. Lsgg. mit mehr oder weniger  $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$  zers. sich leichter. Allgemein gilt, daß Lsgg. mit 1 Cu: < 4—5  $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$  durch Zers. mehr  $\%_{\text{Geh.}}$   $\text{Cu}_2\text{S}$  geben als Lsgg. mit einem Verhältnis 1 Cu: > 4—5  $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ . Ansäuern der Lsg. erhöht die Zers.-Geschwindigkeit. In sauren Lsgg. zers. sich zuerst das Thiosulfat n. infolge dieser Nebenrk. ändert sich die wirksame Menge des  $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$  u. damit die Zus. des Nd. Ist die wirksame Menge  $\text{S}_2\text{O}_3$  zwischen 4 Moll. u. dem Maximum für  $\%_{\text{Geh.}}$   $\text{Cu}_2\text{S}$  im Gebiet gefärbter Salze (in neutraler Lsg. liegt dieses Maximum bei 2,5—3 Moll.  $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ ), dann steigt der  $\%_{\text{Geh.}}$   $\text{Cu}_2\text{S}$  im Nd. Die Acidität hat keine Bedeutung für die Zus. des Nd., wenn nicht mit überschüssigem  $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$  gearbeitet wird. Bei Lsg. von Chloriden u. Verwendung von  $\text{HCl}$  war die Zus. durchschnittlich 9,46%  $\text{Cu}_2\text{S}$  u. 90,56%  $\text{CuS}$ . Bei Sulfaten u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ergaben sich 7,95%  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Lsgg. von Chloriden zers. sich langsamer u. geben schwer höhere  $\%_{\text{Geh.}}$  an  $\text{Cu}_2\text{S}$  als Lsgg. von Sulfaten. Bei längerem Kochen fallen die  $\%_{\text{Geh.}}$   $\text{Cu}_2\text{S}$ . Wird nach den analyt. Methoden von CARNOT u. GIRARD gefällt, d. h. bis zur milchigen Trübung, entstehen Gemische von ungefähr gleichbleibend 8%  $\text{Cu}_2\text{S}$ : 92%  $\text{CuS}$  bei etwa 1 Cu: 4—5,5  $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ . (Chemické Listy 23. 521—26. 545—51. 10/11. 1929.) MAUT.

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

**Philip Krieger**, *Bemerkungen über röntgenographische Untersuchungen der Calcit-Rhodochrositserie*. Fünf Zwischenglieder der Calcit-Rhodochrositreihe wurden chem., opt. u. röntgenograph. untersucht. Einzelheiten vgl. Original. (Amer. Mineralogist 15. 23—29. Jan.) ENSZLIN.

**John W. Gruner**, *Strukturen von Sulfiden und Sulfosalzen*. Aus dem Vergleich der bekannten Strukturen der Sulfide u. Sulfosalze kommt Vf. zu dem Ergebnis, daß die Sulfosalze sich von den Sulfiden strukturell nur insofern unterscheiden, daß 2 oder mehr Metalle verschiedenwertige Positionen einnehmen. Unter diesen Umständen gehört auch der Pentlandit zu den Sulfosalzen. Meist bilden die S-Atome reguläre oder schwach deformierte Tetraeder in möglichst dichter Packung. Die Stellung der Tetraeder wird durch die mit dem S verbundenen Metallatome bestimmt. (Amer. Mineralogist 14. 470—81. Dez. 1929.) ENSZLIN.

**O. H. Erdmannsdörffer**, *Über Alkalihornblenden aus dem Radautal*. Als Besonderheit des spezif. Intrusivkomplexes des Radautales werden Alkalihornblenden mit inhomogenem, opt. verschiedenem Aufbau beschrieben. Lichtbrechung  $\gamma$  1,653 bis  $1,683 \pm 0,002$ . Doppelbrechung 0,026. Zus.  $54,82 \text{ SiO}_2$ ,  $1,52 \text{ TiO}_2$ ,  $2,27 \text{ Al}_2\text{O}_3$ ,  $3,52 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ ,  $6,08 \text{ FeO}$ ,  $17,60 \text{ MgO}$ ,  $7,14 \text{ CaO}$ ,  $3,68 \text{ Na}_2\text{O}$ ,  $1,75 \text{ K}_2\text{O}$ ,  $1,78 \text{ H}_2\text{O}$ . D.  $3,105 \pm 0,009$ . (Sitzungsber. Heidelberg. Akad. Wiss. 1929. Nr. 17. 3—6. 9/11.) ENSZLIN.

**Clarence S. Ross** und **Paul F. Kerr**, *Dickit, ein Kaolinmineral*. Der Kaolin besteht normalerweise aus drei Mineralien: *Kaolinil*, *Nakrit* u. dem von A. B. DICK beschriebenen Mineral *Dickit*. Alle 3 Mineralien haben dieselbe Zus. u. kristallisieren monoklin. Die Lichtbrechung ist bei allen gleich. Unterschiede bestehen im Aussehen, der Orientierung der Bisektrix, der Dispersion, dem opt. Charakter, der Auslöschungsschiefe (010) u. für blaues u. rotes Licht u. vor allem in den Röntgendiagrammen. (Siehe Tabelle im Original.) (Amer. Mineralogist 15. 34—39. Jan.) ENSZLIN.

**Austin F. Rogers**, *Periklas von Crestmore bei Riverside, Kalifornien und eine Liste von Mineralien der dortigen Gegend*. Der Periklas kommt in einem Calcit-Brucitgestein, auch Predazitt genannt, als Kern in Brucitaggregaten vor. Daneben wurde noch Chondroit u. Wilkeit gefunden. (Amer. Mineralogist 14. 462—69. Dez. 1929) ENSZ.

**Lester W. Strock**, *Spessartit von Avondale, Delaware County, Pennsylvania*. Von ausgesuchten Stücken eines Granats von Avondale wurde eine Analyse angefertigt, welche eine Zus. von 61,6 Spessartin, 32,8 Almandin u. 5,6 Grossular ergab. Trotz des hohen Geh. an Mn ist es nicht nötig, die von FERMOR eingeführte Komponente *Blythit*  $3\text{MnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$  zu verwenden. (Amer. Mineralogist 15. 40—42 Jan.) ENSZLIN.

**M. N. Short** und **Earl V. Shannon**, *Violarit und andere seltene Nickelsulfide*. Der *Violarit* der Vermillon Mine, Sudbury, kommt in Knollen oder unregelmäßigen Körnern in Kupferkies vor. Er unterscheidet sich von Pentlandit durch seine vollkommene kub. Spaltbarkeit. Die Farbe unter dem Erzmikroskop ist violett. Ätzung ist nur mit  $\text{HNO}_3$  schwach möglich,  $\text{HCl}$ ,  $\text{KCN}$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{KOH}$  u.  $\text{HgCl}_2$  reagieren nicht. Die Zus. entspricht der Formel  $(\text{Ni}, \text{Fe})_3\text{S}_4$ , worin Ni:Fe annähernd wie 2:1 ist. Danach gehört das Mineral in die Linnacitgruppe ( $\text{Co}_3\text{S}_4$ ). Daneben kommen in den Sudburygruben noch Millerit u. Pentlandit vor. Der *Violarit* von Julian, Kalifornien, wurde früher als Polydymit beschrieben. Ein *Polydymit* von Grunau, Westfalen, war u. Mk. weiß mit gelblichem Schein, isotrop u. hatte schlechte Spaltbarkeit. Die Ergebnisse der Ätzvers. waren dieselben wie bei *Violarit*. Die Zus. ist  $\text{Ni}_3\text{S}_4$ . Der *Siegenit* hat die Zus.  $(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe})_3\text{S}_4$  mit 28,52 Ni, 22,02 Co, 9,21 Fe u. 40,25 S. Er ist gelblich, genau wie Linnaeit, härter als Kupferkies, isotrop u. hat keine Spaltbarkeit. Ätzverh. wie bei den andern Gliedern der Gruppe. Der *Bravoit*  $(\text{Ni}, \text{Fe})_2\text{S}_2$  von Mechnich bildet pyritartige, zonar gebaute Krystalle, ist u. Mk. violettgrau, härter als 5,5, isotrop u. hat keine Spaltbarkeit. Der von BUDDINGTON beschriebene *Bravoit* von Minaragra, welcher nicht opt. untersucht wurde, ebenso das von BUDDINGTON häufig erwähnte *Mineral X*, welches Pentlandit ganz oder teilweise verdrängt, dürften nichts anderes als *Violarit* sein. (Amer. Mineralogist 15. 1—22. Jan.) ENSZLIN.

**Frank Dawson Adams**, *Die Geologie von Ceylon*. Ausgedehnte Monographie. Die Hauptgesteine sind kristalline Gesteine des Archaicums oder Präcambriums, wie Biotitgneise, Marmore (z. T. dolomitisiert), Charnokite u. a. Im Anhang werden die Vorkk. der nutzbaren Mineralien, Eisenerze, Thorianit, Glimmer, Seesalz, Graphit u. Edelsteine, beschrieben. (Canadian Journ. Res. 1. 425—65. 467—511. Nov. 1929.) ENSZ.

**Herbert L. Hawkins**, *Quarzschichten bei Piltown, Sussex*. (Geological Magazine 67. 28—30. 1/1.) ENSZLIN.

**Charles Palache und L. H. Bauer**, *Über das Vorkommen von Beryllium in den Zinklagerstätten von Franklin, New Jersey*. In Franklin wurde ein Be-haltiger Vesuvian gefunden. Derselbe tritt in Form bräunlicher Prismen mit grünem Willemit, braunem Granat, Leukophoenicit u. Baryt auf. Er ist opt. einachsig negativ, mit der Lichtbrechung  $\omega = 1,712$  u.  $\epsilon = 1,700$ . D.  $3,385 \pm 0,002$ . Die chem. Zus. ist  $34,25 \text{ SiO}_2$ ,  $33,15 \text{ CaO}$ ,  $9,20 \text{ BeO}$ ,  $3,17 \text{ MgO}$ ,  $4,84 \text{ MnO}$ ,  $4,86 \text{ ZnO}$ ,  $9,70 \text{ Al}_2\text{O}_3$  (mit einer Spur  $\text{FeO}$ ) u.  $1,31 \text{ H}_2\text{O}$ , was einer Formel  $2\text{RO} \cdot 6\text{CaO} \cdot 4\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$  entspricht. Der Beryllit von Franklin enthält ebenfalls BeO. Der Beryllit, welcher zusammen mit Hedyphan u. Calcit vorkommt, zeigt im ultravioletten Licht lebhaft blaue Fluorescenz u. hat folgende Zus.:  $36,42 \text{ SiO}_2$ ,  $46,49 \text{ BaO}$ ,  $15,77 \text{ BeO}$ ,  $0,19 \text{ FeO}$ ,  $0,29 \text{ MgO}$ ,  $0,11 \text{ PbO}$  u.  $0,40 \text{ H}_2\text{O}$  ( $110^\circ$ ). Nicht vorhanden sind  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{CaO}$ . Das Mineral ist weiß, hat Härte 7 u. zeigt gute basale Spaltbarkeit. D.  $4,066 \pm 0,002$ .  $\alpha = 1,695 \pm 0,002$ ,  $\beta = 1,702 \pm 0,002$  u.  $\gamma = 1,708 \pm 0,002$ . (Amer. Mineralogist 15. 30—33. Jan.) ENSZ.

**Walter W. Bradley**, *Baryt in Californien*. Beschreibung der Barytlagerstätten Kaliforniens mit Angaben über die Verwendung des geförderten Schwerspats. (Techn. Publ. Amer. Inst. Mining metallurg. Engineers 1930. Nr. 266. 7 Seiten.) ENSZLIN.

**W. F. Gisolf**, *Die Gesteine von Tahiti*. Die Gesteine von Tahiti, so verschieden sie sich auch in ihrer Zus. darstellen, können alle als Differentiationsprodd. eines Andesin-Basaltmagmas abgeleitet werden. (Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam Proceedings 32. 1032—42. 1929. Baudoeny.) ENSZLIN.

**N. Sundius**, *Über die Spilitgesteine*. Die Spilite wurden als besondere Gesteine betrachtet, welche von den Diabasen, denen sie am nächsten stehen, vollkommen getrennt sind. Die Feldspäte der Spilite von Kiruna stehen zwischen 40 An u. reinem Ab. Die Spilite haben wenig  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u. viel  $\text{FeO}$  u.  $\text{TiO}_2$  sowie einen Geh. von 6,89 CaO. (Geological Magazine 67. 1—17. 1/1.) ENSZLIN.

**O. Stutzer**, *Über zwei Gesteine aus rumänischen Ölbohrungen*. Ein radialstrahlig gefritteter Bohrkern, welcher durch Reibungswärme beim Bohren entstand, wird beschrieben. Derselbe besteht aus radförmig angeordneten, kleinen sechsseitigen Stengeln, welche etwas nach unten gebogen sind. Die Hälfte der M. sind Quarzkörner, die in einer trüben Glasmasse liegen. Die Glasmasse besteht aus Bohrschlamm. In einem zweiten Fall waren faustgroße Kalksteine durch den Ölsand von einer Bohrung zu einer andern, 60 m entfernten, gewandert. Wahrscheinlich sind ein oder beide Bohrlöcher krumm, so daß sich ihre Enden nahekommen. (Ztschr. Dtsch. geol. Ges. 81. 535—37. 1929. Freiberg, Sa.) ENSZLIN.

**Leonard Hawkes**, *Über Gesteinsgläser und den festen und flüssigen Zustand*. Der feste u. fl. Zustand wird an Hand der Viscositätstemp.-Kurven definiert. Gläser werden als amorphe feste Körper betrachtet, nicht als unterkühlte Fll. (Geological Magazine 67. 17—24. 1/1.) ENSZLIN.

**J. B. Scrivenor**, *Laterit*. Das Wort „Laterit“ sollte möglichst wenig gebraucht werden, da dadurch große Verwechslungen vorkommen können. Verwendet man dasselbe für Böden, welche durch eine bestimmte Art der Verwitterung entstanden sind, so gehören dazu Tone durch  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  gefärbt, hydrosilikat. Böden, Bauxite sowie alle Arten von Eisenoxyden mit Sand usw. (Geological Magazine 67. 24—28. 1/1.) ENSZ.

**K. Baur**, *Über chemische und physikalische Befunde an den Baden-Badener Thermen*. Drei Thermalquellen wurden laufend interferometr. untersucht u. auch einige Komponenten, wie Ca,  $\text{SO}_4$ , Cl bestimmt. Dabei ergaben sich Zeiten größerer Abweichungen, welche Vf. auf den Quellen fremde Einflüsse zurückführt (Erdbeben u. einen „abnormalen Schwingungszustand der Atome“, welcher sich im Laufe der Zeit wieder ausgleicht). Als 3. Faktor, welcher die opt. Anomalie bedingt, käme nach Ansicht des Vf.s eine wechselnde Zufuhr einer neuen, nicht näher bezeichneten Art von Emanation in Frage. In den Unruheperioden zeigte das Mineralwasser einen grünen Tyndallkegel. (Ztschr. Dtsch. geol. Ges. 81. 355—65. 10/11. 1929.) ENSZLIN.

**J. Bulif und J. Němejc**, *Chemische Analyse des Mineralwassers „Teplitzer Quelle“*. Genaue Analyse dieses alkal. Mineralwassers, welches  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ba}^{++}$ ,  $\text{Mn}^{++}$ , u.  $\text{Zn}^{++}$  enthält, wird mitgeteilt. (Chemické Listy 23. 336—37. 15/7. 1929.) MAUTNER.

**L. Martinozzi**, *Versuchsanordnung zur Messung der Ionendichte der Atmosphäre*. Ein gleichmäßiger Luftstrom wird durch einen zylindr. Kondensator geleitet, zwischen dessen innerem u. äußerem Teil ein elektr. Feld erzeugt wird; der innere Teil ist mit einem Quadrantenelektrometer verbunden. Zur Messung wurde die Nullmethode

verwendet, die von MOULIN (C. 1908. II. 474) bei seinen Unterss. über die Ionisation der Gase durch  $\alpha$ -Strahlen angegeben wurde. Vf. hat mit diesem App. einige hundert Messungen ausgeführt, deren Ergebnisse zurzeit ausgewertet werden. (Nuovo Cimento 6. 320—24. Aug./Sept./Okt. 1929. Paris, Univ.) WRESCHNER.

[russ.] M. Prigorowki, Bedingungen des Kohlenvorkommens im Rjasaner Gouvernement. Rjasan: Rjasgostip. 1929. (11 S.)

## D. Organische Chemie.

Edward H. Cox, *Der Mechanismus und die Anwendung der Friesschen Reaktion.* Über den Verlauf der als FRIESSE Verschiebung bezeichneten Umlagerung von Phenolestern zu aromat. Oxyketonen unter dem Einfluß von  $AlCl_3$  (bzw.  $FeCl_3$  oder  $ZnCl_2$ ) bestehen in der Literatur verschiedene Ansichten. Nach AUWERS u. MAUSS (C. 1928. II. 765. 1079) handelt es sich um einen intramolekularen Vorgang; nach SKRAUP u. POLLER (C. 1925. I. 366) spaltet  $AlCl_3$  den Phenolester in Phenol u. Säurechlorid u. bewirkt Umsetzung der Spaltstücke miteinander. ROSENMUND u. SCHNURR (C. 1928. I. 1652) nehmen an, daß 2 Moll. Acylphenol miteinander reagieren. Nach Ansicht des Vf. sprechen seine Verss. für intermediäre Bldg. von Säurechlorid. Dieser Ansicht steht nicht im Wege, daß die Rk. in bezug auf Substitutionsregelmäßigkeiten ähnlich der Rk. von Säureanhydriden +  $AlCl_3$  auf Phenole verläuft (ROSENMUND u. SCHNURR), da  $AlCl_3$  aus Acetanhydrid Acetylchlorid bildet. Andererseits sind einige experimentelle Befunde des Vf. ohne Annahme von Chloridbildung nicht erklärbar. So entstehen bei der Einw. von  $AlCl_3$  oder  $ZnCl_2$  auf Phenolester in dem verhältnismäßig reaktionsträgen *Diphenyläther* nebeneinander Oxyketone u. Acyldiphenyläther. Bei der Einw. von  $AlCl_3$  auf Tolyacetate in absol. A. entsteht Äthylacetat, ebenso beim Erhitzen von Tolyacetat mit alkoh. HCl unter Druck. ROSENMUND u. SCHNURR konnten aus den Rk.-Gemischen kein Säurechlorid isolieren; Vf. gelang dies bei der Einw. von  $AlCl_3$  auf 2,4,6-Trichlorphenylacetat. Die besseren Ausbeuten an Oxyketonen gegenüber der FRIEDEL-CRAFTSSchen Rk. sind wahrscheinlich auf die Anwendung geringerer  $AlCl_3$ -Mengen zurückzuführen. — Mit Hilfe der FRIESSchen Rk. werden die Methylester einiger *C-Acylsalicylsäuren* dargestellt, die durch Verseifung u. Red. nach CLEMMENSEN Alkylsalicylsäuren lieferten. Diese zeigten höhere Giftigkeit als Salicylsäure.

Versuche. *Einw. von  $AlCl_3$  auf Phenolester + Diphenyläther.* 40 g  $AlCl_3$ , 200 ccm  $CS_2$  wurden unter Erhitzen u. Rühren mit 50 g Phenolester u. 60 g Diphenyläther versetzt. Nach kurzem Erhitzen wurde  $CS_2$  abdest., der Rückstand 15—35 Min. auf 100—175° erhitzt u. dann mit W. zerlegt. — *m-Tolybutyrat* liefert *p-Butyryldiphenyläther*,  $C_{16}H_{16}O_2$  (Krystalle aus PAe.; F. 50°; Kp.<sub>12</sub> 200—208°). *m-Kresol* (Benzoat, F. 54—55°) u. *4-Butyryl-m-kresol*,  $C_{11}H_{14}O_2$  (OH = 1) (Krystalle aus Bzl.-PAe., F. 88°). — *o-Tolyacetat* gab *p-Acetyldiphenyläther*,  $C_{14}H_{12}O_2$  (Krystalle aus PAe., F. 53°, Kp.<sub>7</sub> 180—190°), *o-Kresol* (*p*-Nitrobenzoat, F. 90—92°) u. *4-Acetyl-o-kresol*,  $C_9H_{10}O_2$  (OH = 1) (Krystalle aus Bzl.-PAe., F. 110°, Kp.<sub>5</sub> 170—175°). — *p-Tolyacetat* gibt *p-Acetyldiphenyläther*, etwas *p-Kresol* u. *2-Acetyl-p-kresol*,  $C_9H_{10}O_2$  (OH = 1),  $C_6H_5(OH)(CH_3)(CO \cdot CH_3)^2$ ; Krystalle aus PAe., F. 48—49°; gibt in A. purpurne  $FeCl_3$ -Rk. — *o-Tolybenzoat* gibt *p-Benzoyldiphenyläther*,  $C_{19}H_{14}O_2$  (Krystalle aus Lg., F. 71—73°), etwas *o-Kresol* u. *4-Benzoyl-o-kresol* (OH = 1),  $C_{14}H_{12}O_2$ , Krystalle aus Bzl., F. 173°. — Durch Umsetzung von Säurechloriden mit Methylsalicylat wurden *O-Acylsalicylsäuremethylester* dargestellt; diese wurden durch  $AlCl_3$  in sd.  $CS_2$  in *4-Acylsalicylsäuremethylester* umgelagert. Hieraus durch Verseifung *4-Acylsalicylsäuren* u. durch Red. nach CLEMMENSEN *4-Alkylsalicylsäuren*. — *O-Capronylsalicylsäuremethylester*. Kp.<sub>20</sub> 204—210°. — *4-Propionylsalicylsäure*,  $C_{10}H_{10}O_4$ . F. 177°. *Methylester*,  $C_{11}H_{12}O_4$ . F. 64—65°. — *4-Butyrylsalicylsäure*,  $C_{11}H_{12}O_4$ . F. 152—153°. *Methylester*,  $C_{12}H_{14}O_4$ . F. 73°. — *4-Isocapronylsalicylsäure*,  $C_{13}H_{10}O_4$ . F. 132—133,5°. *Methylester*,  $C_{14}H_{18}O_4$ . Kp.<sub>15</sub> 195—198°. — *4-Capronylsalicylsäure*,  $C_{13}H_{16}O_4$ . F. 117° (aus Bzl.-PAe.). *Methylester*,  $C_{14}H_{18}O_4$ . F. 50—51° (aus PAe.). Kp.<sub>20</sub> 202—205°. — *4-Propylsalicylsäure*,  $C_{10}H_{12}O_3$ . F. 99—100°. — *4-Butylsalicylsäure*,  $C_{11}H_{14}O_3$ . F. 84 bis 86°. — *4-Isohexylsalicylsäure*,  $C_{13}H_{18}O_3$ . F. 104—105°. — *4-Hexylsalicylsäure*,  $C_{13}H_{18}O_3$ . F. 83—84° (aus Lg.). — Mit  $FeCl_3$  in verd. A. geben die 4-Acylsalicylsäuren tief rote, die Alkylsalicylsäuren blaue Färbungen. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 352—58. Jan. Swarthmore [Penns.], Swarthmore Coll.) OSTERTAG.

**Christopher Kelk Ingold**, *Der Mechanismus von Cyanacetamid- und Cyanessigesterkondensationen*. Polemik gegen BARDHAN (C. 1930. I. 229), der die neueren Arbeiten des Vf. ungenügend berücksichtigt hat. (Journ. chem. Soc., London 1930. 184—85. Jan. Leeds, Univ.) OSTERTAG.

**R. H. Clark und H. R. L. Streight**, *Eine systematische Untersuchung der Herstellung von Alkylchloriden aus den entsprechenden Alkoholen*. Zum Vergleich der Ausbeuten u. der Herst.-Kosten bei verschiedenen Verff. haben Vff. systemat. 28 Alkylchloride aus den entsprechenden Alkoholen nach folgenden 4 Methoden synthetisiert: 1. Nach der Methode von NORRIS u. Mitarbeitern (C. 1921. I. 144) durch Einw. von HCl u. ZnCl<sub>2</sub> auf die Alkohole; 2. nach DEHN u. DAVIS (Journ. Amer. chem. Soc. 29. [1907]. 1328) durch Einw. von PCl<sub>3</sub> u. ZnCl<sub>2</sub>; 3. mit PCl<sub>5</sub> u. ZnCl<sub>2</sub>, u. 4. durch Einw. von SOCl<sub>2</sub>. Zur Erhöhung der Ausbeute u. Reinheit wurden verschiedene Katalysatoren u. Lösungsm. angewandt. Zur Darst. der Chloride wurden folgende Alkohole den genannten Rkk. unterworfen: Methylalkohol, A., n-Propylalkohol, Isopropylalkohol, n-, sek. u. tert. Butylalkohol, Isobutylalkohol, n- u. tert. Amylalkohol, Isobutylcarbinol, Methylpropylcarbinol, Diäthylcarbinol, n-Hexylalkohol, n-Heptylalkohol, n-Octylalkohol, Caprylalkohol, n-Nonylalkohol, Cetyl-, Allyl- u. Cinnamylalkohol, Äthyl-, Propyl- u. Trimethylenglykol, Glycerin, Benzylalkohol, Phenylmethylcarbinol u. Triphenylcarbinol (Tabellen der Ausbeuten vgl. Original). Die Ausbeuten bei den verschiedenen Methoden bestätigten die Beobachtungen von NORRIS (Journ. Amer. chem. Soc. 38 [1916]. 1071), daß bei steigendem Mol.-Gew. in der KW-stoffreihe die Rk.-Fähigkeit der Alkohole abnimmt, daß sek. Alkohole leichter als primäre u. tert. Alkohole quantitativ in der Kälte reagieren. Die mehrwertigen Alkohole reagierten weniger lobhaft als die einwertigen, ebenso lieferten die ungesätt. Alkohole niedrigere Ausbeuten als die entsprechenden gesätt. Verbb. Zum ersten Male wurde n-Nonylchlorid hergestellt, das bei 23 mm bei 98—100° siedete.  $d_{20}^{20} = 0,8679$ ,  $n_D^{20} = 1,43692$ . Weiter wurden die Dichten u. Refraktionsindices für folgende Chloride bestimmt: n-Hexylchlorid. Kp. 135—136°.  $d_{20}^{20} = 0,8759$ .  $n_D^{20} = 1,42364$ . n-Heptylchlorid. Kp. 158,5—159,5°.  $d_{20}^{20} = 0,8741$ .  $n_D^{20} = 1,42844$ . n-Octylchlorid. Kp. 179—180°.  $d_{20}^{20} = 0,8745$ .  $n_D^{20} = 1,43424$ . Cetylchlorid. F. 13°.  $d_{20}^{20} = 0,8384$ .  $n_D^{20} = 1,45477$ . Nach der ersten Methode wurden nur die früher auf diese Weise noch nicht erhaltenen Chloride synthetisiert; das Verf. ist für die Herst. größerer Mengen der niederen aliph. Chloride u. des Benzylchlorids zu empfehlen. Die zweite Methode nach DEHN u. DAVIS lieferte für die prim. u. sek. Chloride Ausbeuten von 60—80%, für die tert. 92—98%, so daß diese Methode neben der ersten ebenfalls für die Synthese der niederen aliph. Chloride u. außerdem zur Herst. der höheren aliph., ungesätt. u. aromat. Chloride geeignet ist. Während die Rk. der Alkohole mit PCl<sub>5</sub> nach den Literaturangaben nur geringe Ausbeuten lieferte, ließ sich durch Zusatz von geringen Mengen ZnCl<sub>2</sub> als Katalysator die Ausbeute erheblich steigern. Bei den meisten aliph. Alkoholen wurden Ausbeuten von 70—80% erhalten, während Cetyl- u. Cinnamylalkohol u. die aromat. Alkohole als Rk.-Prodd. Teere lieferten. Die Einw. von Thionylchlorid auf die Alkohole ergab gute Ausbeuten. Dabei wurde für Darst. der niedrigen aliph. Chloride Pyridin als Lösungsm. angewendet, während die höheren aliph., die ungesätt., aromat. u. mehrwertigen Alkohole mit SOCl<sub>2</sub> allein oder mit Bzl. als Lösungsm. befriedigende Ausbeuten lieferten. Das Verf. ist zur Herst. geringer Mengen eines Chlorids geeignet wenn nur geringe Mengen des Alkohols zur Verfügung stehen u. ein reines Prod. verlangt wird. Am billigsten stellte sich für die Herst. aller Chloride, mit Ausnahme des n-Octylchlorids, die HCl-ZnCl<sub>2</sub>-Methode, als zweite die PCl<sub>3</sub>-ZnCl<sub>2</sub>-Methode. Infolge der hohen Kosten von SOCl<sub>2</sub> im Vergleich zu den Phosphorchloriden war dieses Herst.-Verf. am teuersten, mit der Ausnahme, wenn die Kosten des Alkohols sehr hoch waren. (Trans. Roy. Soc. Canada [3] 23. Sect. III. 77—89. Jan. 1929. Vancouver, B. C., Univ. of British Columbia.) POETSCH.

**Hans Meerwein und Theodor Bersin**, *Untersuchungen über Metallalkoholate und Orthosäureester*. I. Über Alkoxosäuren und ihre Salze. Ähnlich wie manche Metall-oxyde mit anderen zu Hydroxosalzen  $Pt(OH)_4 + 2KOH \rightarrow K_2[Pt(OH)_6]$ , treten Metallalkoholate u. Orthosäureester (gemeinsam Alkoxyde genannt) miteinander zu Alkoxosalzen zusammen; solche sind von Vff. in sehr großer Zahl dargestellt worden (vgl. C. 1927. II. 896). Bei der Vereinigung zweier Alkoxyde wird das schwächer positive Element Koordinationszentrum. Es kommen dabei Übergänge vor von ausgesprochen heteropolar gebauten, unl. Substanzen bis zu homöpolaren, leichtflüchtigen, in organ. Lösungsm. l. Verbb. Die Alkoxosalze sind definierte Verbb.;

ihre *Zusammensetzung* hängt nicht von dem Mengenverhältnis der angewendeten Alkoxyde ab. Die *Beständigkeit* ist um so größer, je größer die elektrochem. Unterschiede der beiden Alkoxyde; wenig beständig sind z. B. die durch Vereinigung von Alkali- u. Erdalkalialkoholaten entstehenden Alkoxosalze, nicht existenzfähig die durch Vereinigung zwei „saurer“ Alkoxyde entstehenden Alkoxosalze. Bemerkenswert ist, daß eine Isomerie zwischen  $[\text{Al}(\text{OR})_4]_2\text{Zn}$  u.  $[\text{Zn}(\text{OR})_3]_2\text{Al}$  zu bestehen scheint. Ca- u. Mg-Aluminiumalkoholate sind im Vakuum unzersetzt destillierbar, Verb. wie  $[\text{Al}(\text{OR})_4]\text{Na}$  oder  $[\text{Fe}(\text{OR})_4]\text{Na}$  u. a. lösen sich in absol. A. *neutral* (gegen Thymolphthalein). Alkalisalze des dreiwertigen Antimons erleiden im Gegensatz zu denen des fünfwertigen relativ leicht Alkoholyse. — Die Neigung der Alkoxyde zur Bldg. von Alkoxytionen läßt sich nach zwei Methoden bestimmen: 1. Wie die komplexen Alkali-Boralkoholate reagieren auch die anderen *stabilen* Komplexe nicht mit Jodalkyl. Je unbeständiger der Komplex, um so schneller die Umsetzung mit Jodalkyl. 2. Die Geschwindigkeit der *Menthoninversion* durch alkoh. Alkalialkoholate ist proportional der Alkalialkoholat- bzw. Alkoxytionenkonz. Die Abnahme der Inversiongeschwindigkeit von Menthon-Alkalialkoholatsgg. durch Alkoxydzusatz ist ein Maß für die Bindung des Alkalialkoholats durch das Alkoxyd. — Vom koordinationschem. Standpunkt wichtig ist ein Salz  $[\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_6]_2\text{Mg}_3$  mit koordinativ sechswertigem Al, u. die Tatsache, daß Zink durchweg koordinativ dreiwertig auftritt. Nur das mit 1 Mol.  $\text{CH}_3\text{OH}$  kristallisierte K-Zn-Methylat ist vielleicht  $[\text{Zn}(\text{OCH}_3)_4]\text{KH}$ .

Die den Alkoxosalzen entsprechenden Alkoxosäuren existieren nur in alkoh. Lsg.; ihr Auftreten spricht sich in der sauren Rk. der alkoh. Lsgg. der Alkoxyde von Al, B,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ , Sn, Zr,  $\text{Sb}^{\text{III}}$ ,  $\text{Sb}^{\text{V}}$ ,  $\text{Se}^{\text{IV}}$  u.  $\text{Te}^{\text{IV}}$  aus. Bei der Titration verbrauchen die Alkoholate des Al, B,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Sb}^{\text{III}}$  u.  $\text{Sb}^{\text{V}}$  1 Mol. Alkali zu neutralen, die des Zr, Se, Te zu sauren Salzen, z. B.  $[\text{Zr}(\text{OR})_6]\text{HMe}^{\text{I}}$ . Die Stanni- u. Titanalkoholate geben bei der *Neutralisation* in A. übersaure Salze, z. B.  $[\text{Sn}(\text{OR})_6]_2\text{H}_3\text{Me}^{\text{I}}$ ; unter A.-Ausschluß entsteht auch  $[\text{Sn}(\text{OR})_6]\text{HNa}$  u.  $[\text{Sn}(\text{OR})_6]\text{K}_2$ . Etwas ist die Neigung zur Alkoholat-addition abhängig von der Natur des Alkoxyds. — Charakterist. unterschieden sind Sb-Pentaäthylat, das genau einbas. in A. ist, u. Sb-Triäthylat, dessen Alkoxosalze stark alkoholyt. gespalten sind; noch ausgeprägter ist der Unterschied zwischen Stannou- u. Stanniäthylat. — Die Alkoxosäuren sind fast alle saurer als die entsprechenden Hydroxosäuren; beim Vers., sie zu isolieren, erhält man nur die *alkoholfreien Alkoxyde*.

Die *Darstellung der Alkoxosalze* kann erfolgen durch Zusammenfügen zweier Alkoxyde in geeignetem Lösungsm., durch Neutralisation der alkoh. Alkoxosäuren mit einem Metallalkoholat, durch Auflösen eines Metalls (z. B. Mg) in einer alkoh. Lsg. eines Alkoxyds (z. B.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ ), durch gleichzeitiges Auflösen zweier Metalle in A. oder durch doppelte Umsetzung von alkoxyisuren Alkalien mit wasserfreien Metallchloriden in alkoh. Lsg. — In den Alkoxosalzen lassen sich sukzessive die OR durch OH ersetzen; in der Reihe  $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{OC}_6\text{H}_{11})$  nimmt die Neigung zur Bldg. von Alkoxytionen ab. — Die aus *Alkoxyden mehrwertiger Alkohole* erhältlichen innerkomplexen Alkoxosäuren sollen noch untersucht werden.

*Versuche. K-Li-Isopropylat*,  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3\text{LiK}$ . Durch Auflösen der Metalle in Isopropylalkohol: Nadelchen. Wird durch viel Isopropylalkohol in der Hitze zerlegt. — *K-Be-Äthylat*,  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{K}_2\text{Be}$ . Aus K u. Be in A. Täfelchen aus Bzl., Xylol oder Chlorbenzol. — *Na-Mg-n-Propylat*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Na}_2\text{Mg}$ . Durch Eintragen von Na in eine propylalkoh. Suspension von Mg-n-Propylat (aus Mg,  $\text{HgCl}_2$  u. Propylalkohol). Aus Brombenzol Kristalle mit 1 Mol.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ . — *K-Ca-Benzylat*,  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4\text{K}_2\text{Ca}$ . Durch Mischen von benzylalkoh. Lsgg. von K- u. Ca-Benzylat bei Ggw. von Bzl. Aus Dioxan Nadelchen. — *K-Zn-Methylat*,  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_3\text{KZn}$ . Aus methylalkoh.  $\text{CH}_3\text{OK}$  u.  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Nadeln, kryst. zuerst mit 1 Mol.  $\text{CH}_3\text{OH}$  (s. oben). — *K-Zn-Äthylat*,  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_3\text{KZn}$ . Wie das vorige. — *Na-Zn-Isopropylat*,  $\text{C}_8\text{H}_{21}\text{O}_3\text{NaZn}$ . Aus Zn-Isopropylat (aus Zn-Äthyl u. Isopropylalkohol) u. Na-Isopropylat. Nadeln. — *Al-Zn-Isopropylat*,  $\text{C}_{27}\text{H}_{63}\text{O}_9\text{Zn}_3\text{Al}$ . Aus Al- u. Zn-Isopropylat. Rhomb. Prismen aus Bzl., Xylol oder Chlorbenzol. — *Borsäuretribenzylester*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{B}$ . Aus Boracetat u. Benzylalkohol. Violett fluoreszierendes Öl, Kp.<sub>12</sub> 238–239°. — *Zn-B-Methylat*,  $\text{C}_8\text{H}_{24}\text{O}_8\text{B}_2\text{Zn}$ . Aus Zn-Methylat u. Borsäuremethylster. Nadeln. — *Na-B-Isoamylat*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{O}_4\text{BNa}$ . Aus Borsäureamylester u. Na-Amylet. Nd., ll. in h. Xylol. — *K-B-Benzylat*,  $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{BK}$ . Darst. wie beim vorigen. — *Na-B-Phenolat*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{BNa}$ . Aus Borsäurephenylester u. Na-Phenolat in Xylol. Feine Nadeln aus Chlorbenzol u. Chlornaphthalin. — *Al-Hydrozoäthylat*,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3\text{Al}$ . Durch Kochen des in A. unl. ( $\alpha$ -) Al-Äthylats bis zur Lsg. Nadeln. — *Al-Cyclohexanolat*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_3\text{Al}$ . Durch Auflösen von Al in Cyclo-

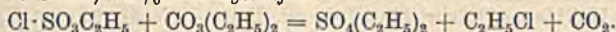


hexanol-Xylol. Aus Xylol durchsichtige Prismen. — *Al-Dihydroxocyclohexanolat*  $C_6H_{13}O_3Al$ . Aus dem vorigen bei  $275^\circ$  (neben Cyclohexen). Zählf. Rückstand. — *Al-Benzylat*,  $C_{21}H_{21}O_3Al$ . Durch Auflösen von Al in Benzylalkohol-Bzl. Aus PAE. prismat. Säulen; F.  $59-60^\circ$ ; Kp.<sub>9,5</sub> 283—284°. Die Al-Alkoholate lassen sich in A. mit Na-Alkoholat scharf titrieren. — *K-Al-Methylat*,  $C_4H_{12}O_4KAl$ . Durch Auflösen von Al in K-Methylatlg. Nadeln. — *Li-Al-Methylat*,  $C_4H_{12}O_4LiAl$ . Analog. Nadeln aus Xylol oder Chlorbenzol. — *K-Al-Äthylat*,  $C_8H_{20}O_4AlK$ . Aus Al oder Al-Äthylat mit alkoh. K-Äthylat. Nadeln aus Chlorbenzol, Cymol oder Dioxan-Ä. — *Na-Al-Äthylat*,  $C_8H_{20}O_4AlNa$ . Wie das vorige. Nadeln aus Chlornaphthalin. — *Tl-Al-Äthylat*,  $C_8H_{20}O_4AlTl$ . Aus Al u. Tl-Äthylat in Xylol. Säulen aus Xylol. — *Ca-Al-Äthylat*,  $C_{16}H_{40}O_8Al_2Ca$ . Durch Auflösen von Ca u. Al bei Ggw. von Jod in A. Schaumige M. — *Mg-Al-Äthylat*,  $C_{16}H_{40}O_8Al_2Mg$ . Aus Mg u. Al mit etwas Jod in A. Eisblumenartige Krystalle, F.  $129^\circ$ , Kp.<sub>4</sub>  $225^\circ$ . — *Mg-Al-Äthylat*,  $C_{24}H_{60}O_{12}Al_2Mg$ . Analog mit entsprechenden Mengen. Kryst. nicht. — *K-Al-Propylat*,  $C_{12}H_{28}O_4AlK$ . Aus Al-n-propylatlg. mit K-Propylat. Aus Xylol Nadeln, F.  $157-158^\circ$ . — *K-Al-Isopropylat*,  $C_{12}H_{28}O_4AlK$ . Wie vorher. Nadeln aus Chlorbenzol. — *Ca-Al-Isopropylat*,  $C_{24}H_{56}O_8Al_2Ca$ . Durch Auflösen von Ca u. Al in Isopropylalkohol bei Ggw. von Jod. Kp.<sub>3</sub>  $230-240^\circ$ , aus Isopropylalkohol Rhomben vom F.  $124^\circ$ . — *Mg-Al-Isopropylat*,  $C_{24}H_{56}O_8Al_2Mg$ . Wie das vorige. Kp.<sub>7</sub>  $154-161^\circ$ , Tafeln, F.  $20,2^\circ$ . — *K-Al-n-Butylat*. Aus Al-Butylat u. K-Butylat. Aus Chlorbenzol verfilzte Nadeln, F.  $164-165^\circ$ . — *Li-Al-Isosamylat*,  $C_{20}H_{44}O_4LiAl$ . Analog dem vorigen. Amorph. — *K-Al-Cyclohexanolat*,  $C_{24}H_{44}O_4AlK$ . Analog dem vorigen in Xylol. Nadeln aus Bromnaphthalin. — *K-Al-Benzylat*,  $C_9H_{20}O_4AlK$ . Analog dem vorigen in Benzylalkohol. Nadeln aus Ä. oder Bzl., F.  $128-129^\circ$ . — *Na-Al-Benzylat*,  $C_9H_{20}O_4AlNa$ . Aus Benzylalkohol lange Nadeln, F.  $226-228^\circ$ . — *Cupri-Al-Äthylat*,  $C_{16}H_{40}O_8Al_2Cu$ . Aus Na-Al-Äthylat u.  $CuCl_2$  in A. Hellblaues Pulver, blau l. in sd. Bzl. — *Ni-Al-Äthylat*,  $C_{10}H_{40}O_8Al_2Ni$ . Wie das vorige. Hellgrün, l. in A. — *Co-Al-Äthylat*,  $C_{10}H_{40}O_8Al_2Co$ . Violette Pulver. — *Antimonigsäuremethylester*,  $C_3H_9O_3Sb$ . Aus  $SbCl_3$  u. Na-Methylat in Bzl.-Methylalkohol. Aus Methylalkohol prismat. Nadeln, F.  $123-124^\circ$ . (Die Angaben von MAC KEY, C. 1909. I. 1976, sind falsch.) — *Äthylester*,  $C_6H_{15}O_3Sb$ , Kp.<sub>18</sub>  $103^\circ$ ; *Isopropylester*,  $C_9H_{21}O_3Sb$ , Kp.<sub>21</sub>  $103,5^\circ$ ; *n-Butylester* (durch Umesterung des Methyl-esters),  $C_{12}H_{27}O_3Sb$ , Kp.<sub>16</sub>  $150-151^\circ$ . — *Na-Sb-Methylat*,  $C_4H_{12}O_4NaSb$ . Aus Antimonigsäuremethylester u.  $CH_3ONa$ . Aus Bzl.- $CH_3OH$  Nadeln. — *Na-Sb-Äthylat*,  $C_8H_{20}O_4NaSb$ . Wie das vorige. Prismat. Nadeln aus Chlornaphthalin. — *Stanni-äthylat*,  $C_8H_{20}O_4Sn$ . Aus  $SnCl_4$  u. Na-Äthylat in Bzl.-Methylalkohol. Glasig-amorph. — *Übersaures Na-Sn<sup>IV</sup>-Äthylat*,  $C_{24}H_{63}O_{12}NaSn_2$ . Aus  $SnCl_4$  u.  $C_2H_5ONa$  im richtigen Verhältnis. Aus Bzl.-A. prismat. Säulen. — *Saures Na-Stanniäthylat*,  $C_{21}H_{51}O_9NaSn$ . Aus xylol. Stanniäthylat u. konz.  $C_2H_5ONa$ . Kub. Krystalle aus Bzl., Xylol oder Chlornaphthalin. — *K-Stanniäthylat*,  $C_{12}H_{30}O_6K_2Sn$ . Aus Stanniäthylat u. K-Äthylat in Xylol-A. Pulver. — *Übersaures K-Ti-Butylat*,  $C_4H_{11}O_{12}KTi_2$ . Aus Ti-n-Butylat (Kp.<sub>6,7</sub>  $177^\circ$ ) u. K-n-butylat in Butylalkohol. Aus Chlornaphthalin-Ä.; enthält 1 Mol. Chlornaphthalin. — *Saures Na-Zr-Äthylat*,  $C_{12}H_{31}O_6NaZr$ . Aus  $ZrCl_4$  u. 4, später einem fünften Mol.  $NaOC_2H_5$ . Aus Xylol prismat. Krystalle. — *Zr-Äthylat*,  $C_8H_{20}O_4Zr$ . Aus dem vorigen mit der berechneten Menge alkoh. HCl. Amorph. Analog *saures Na-Zr-Methylat*,  $C_6H_{19}O_6NaZr$  u. *Zr-Methylat*,  $C_4H_{12}O_4Zr$ . — *Orthotellurigsäuremethylester*,  $C_4H_{12}O_4Te$ . Aus  $TeCl_4$  u. Na-Methylat in Methylalkohol. Kp.<sub>17</sub>  $123-124^\circ$ . Nadeln. W. zers. glatt zu telluriger Säure. — *Saures Na-Te-Methylat*,  $C_6H_{19}O_6NaTe$ . Aus dem vorigen mit 1 Mol.  $CH_3ONa$ . — *Orthotellurigsäureäthylester*,  $C_8H_{20}O_4Te$ . Wie der Methylester. Kp.<sub>5,5</sub>  $107^\circ$ , F.  $20^\circ$ . — *Saures Na-Te-Äthylat*,  $C_{12}H_{31}O_6NaTe$ . Tafeln, ll. in Bzl., Tetrachlorkohlenstoff. — *Saures Na-Se-Äthylat*,  $C_{12}H_{31}O_6NaSe$ . Aus  $SeCl_4$  u.  $C_2H_5ONa$  in A. Farblose Nadeln aus A.-Toluol; in A. neutral gegen Thymolphthalein, in W. gegen Lackmus. — *Orthoselenigsäureäthylester*,  $C_8H_{20}O_4Se$ . Aus dem vorigen mit alkoh. HCl. Krystallin erstarrendes Öl. — *Antimonpentaäthylat*,  $C_{10}H_{25}O_5Sb$ . Aus  $SbCl_5$  u.  $C_2H_5ONa$  bei 15-std. Kochen. Kp.<sub>3,5</sub>  $153^\circ$ ; F.  $38^\circ$ . Zerfällt bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck unter Bldg. von Acetal; in der Kälte wird bei der Titration das Na-Äthylat nur sehr allmählich verbraucht, in der Hitze scharf u. schnell. Dabei entsteht *Na-Sb<sup>V</sup>-Äthylat*,  $C_{11}H_{30}O_6NaSb$ . Nadeln aus A., Dekalin oder Bromnaphthalin. (LIEBIGS Ann. 476. 113—50. 21/11. 1929. Marburg, Univ.)

BERGMANN.

R. Levailant, *Über einige Reaktionen von Schwefligsäure- oder Kohlensäureestern.* (Vgl. C. 1929. II. 2766 u. früher.) I. Di-[1,3-dichlorisopropyl]-sulfid,  $SO_2[CH(CH_2Cl)_2]_2$ .

In 2 Moll. eisgekühltes symm. Dichlorhydrin 1 Mol.  $\text{SOCl}_2$  tropfen, nach mehrstd. Stehen 1 Stde. auf ca.  $80^\circ$  erhitzen, im Vakuum dest. Ausbeute 70%.  $\text{Kp.}_{1,5} 149^\circ$ ,  $\text{D.}_{15,5} 1,509$ ,  $\text{n}_D^{20} = 1,509$ , schwach nach Senf riechend. Wird durch Cl allein fast nicht angegriffen. Starke Belichtung befördert die Rk. Löst man aber das Sulfit im gleichen Vol.  $\text{CCl}_4$ , gibt 1—2 J-Krystalle zu u. leitet unter Eiskühlung Cl ein, so bildet sich — analog früheren Fällen (l. c.) — neben Trichlorhydrin, welches zuerst übergeht, [1,3-Dichlorisopropyl]-chloresulfonat,  $\text{Cl}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ , tränenreizende Fl.,  $\text{D.}_{15,5} 1,592$ ,  $\text{n}_D^{18} = 1,482$  (vgl. BLANCHARD, C. 1929. I. 740). Ausbeute 95%. — II. Di- $[\beta$ -chloräthyl]-sulfat,  $\text{SO}_2(\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl})_2$ . Aus Chloresulfonat u. Sulfit ( $160$ — $180^\circ$ , 3 bis 4 Stdn.) unter Abspaltung von  $\text{SO}_2$  u. Äthylenchlorid. Ausbeute über 80%. — III. Tropft man 1 Mol.  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  in 1 Mol. eisgekühltes Diäthylsulfid, so tritt quantitativ folgende Rk. ein:  $\text{SO}_2\text{Cl}_2 + \text{SO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2 = \text{Cl}\cdot\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{SO}_2$ . Tropft man 1 Mol.  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  in 2 Moll. auf  $130$ — $140^\circ$  erhitztes Diäthylsulfid u. erhitzt noch 2 Stdn. auf  $150$ — $160^\circ$ , so erhält man über 80% Diäthylsulfat. — IV. Analog reagieren andere Säurechloride:  $\text{R}\cdot\text{COCl} + \text{SO}_3\text{R}' = \text{R}\cdot\text{CO}_2\text{R}' + \text{R}'\text{Cl} + \text{SO}_2$ . Aus Benzoylchlorid u. Diäthylsulfid (etwas Überschuß), während 10 Stdn. von  $140$  auf  $220^\circ$  erhitzt: über 85% Benzoesäureäthylester. Acetylchlorid in auf  $170$ — $200^\circ$  erhitztes Dipropylsulfid (+ Spur  $\text{ZnCl}_2$ ) getropft; über 80% Essigsäurepropylester. — V. Erhitzt man je 1 Mol. Diäthylsulfid u. Acetanhydrid ca. 5 Stdn. auf  $150$ — $160^\circ$ , so entstehen 80% Essigsäureäthylester:  $(\text{CH}_3\cdot\text{CO})_2\text{O} + \text{SO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2 = \text{SO}_2 + 2\text{CH}_3\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ . — Mit Phthalsäureanhydrid allein auch bei  $230^\circ$  fast keine Rk., dagegen in Ggw. einer Spur  $\text{ZnCl}_2$  schon bei  $130$ — $140^\circ$  lebhaftes  $\text{SO}_2$ -Entw. u. Bldg. von Phthalsäurediäthylester. Rk. nach 3-std. Erhitzen auf nicht über  $150^\circ$  beendet. — VI. Die Sulfite können durch die Carbonate ersetzt werden. 1 Mol. Äthylchloresulfonat u. 1,1 Mol. Diäthylcarbonat liefern bei  $135$ — $160^\circ$  (4—5 Stdn.) 75% Diäthylsulfat:



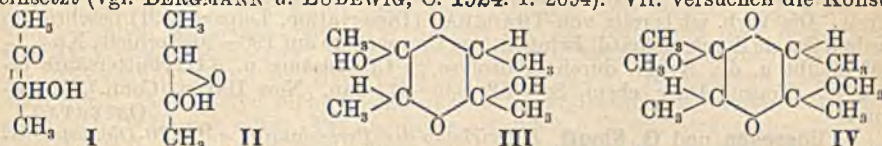
In Ggw. einer Spur  $\text{ZnCl}_2$  verläuft die Rk. schon bei  $100$ — $110^\circ$ . (Compt. rend. Acad. Sciences 190. 54—57. 6/1.) LINDENBAUM.

M. E. P. Friedrich und C. S. Marvel, Die Reaktion zwischen Alkalimetallalkylen und quaternären Arsoniumverbindungen. CAHOURS (LIEBIGS Ann. 122 [1862]. 337) beschreibt die Darst. von Pentamethylarsin aus  $(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$  u.  $(\text{CH}_3)_4\text{AsJ}$ . Da bisher Verss. zur Darst. von Pentaalkylderivv. des N u. P erfolglos waren, erschien dieses Resultat nachprüfungsbedürftig. Es ist nicht gelungen, bei der Umsetzung von Lithiumalkylen u. Tetraalkylarsoniumbromiden die Bldg. von Pentaalkylarsinen direkt oder indirekt nachzuweisen. Aus  $\text{LiC}_4\text{H}_9$  u.  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{AsBr}$  einerseits u.  $\text{LiC}_2\text{H}_5$  u.  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}_4\text{H}_9\text{AsBr}$  andererseits entstehen völlig verschiedene Prodd., so daß ein intermediäres Auftreten eines Pentaalkylarsins völlig ausgeschlossen erscheint. Nachweis der Arsine erfolgte durch Oxydation mit Luft oder  $\text{O}_2$ ; Triäthylarsin gibt hierbei Diäthylarsinsäure, Diäthylbutylarsin liefert Äthylbutylarsinsäure. Lithiumalkyle polymerisieren Äthylen zu fl. oder festen Prodd.

Versuche. Triäthylarsin. Aus  $\text{AsCl}_3$  u.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  in Ä. Ausbeute 54—62% der Theorie. — Tetraäthylarsoniumbromid,  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{AsBr}$  (I). Aus Triäthylarsin u.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  in Ä. bei  $98^\circ$ . F.  $298$ — $300^\circ$ . — Triäthylbutylarsoniumbromid,  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{AsBr}$  (II). Aus Triäthylarsin u.  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ . F.  $227^\circ$ . — Diäthylbutylarsin. Aus Butyldichlorarsin u.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ .  $\text{Kp.}_{28} 78^\circ$ .  $\text{D.}_{20} 1,0306$ .  $\text{n}_D^{20} = 1,4745$ . Gibt mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  Triäthylbutylarsoniumbromid. — Tetramethylarsoniumjodid,  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{AsJ}$  (III). Man setzt  $\text{CH}_3\text{MgCl}$  mit  $\text{AsCl}_3$  um u. behandelt das Rk.-Prod. mit  $\text{CH}_3\text{J}$ . Krystalle aus A. Sublimiert anscheinend bei  $320$ — $328^\circ$ . — Diäthylarsinsäure,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AsO}_2\text{H}$ . Aus Triäthylarsin u. Luft oder  $\text{O}_2$ . Krystalle aus Essigester. F.  $136$ — $137^\circ$ . — Äthylbutylarsinsäure,  $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{AsO}_2\text{H}$ . Aus Diäthylbutylarsin u. Luft oder aus Butyldichlorarsin durch Einw. von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  u.  $\text{NaOH}$ . Krystalle aus Bzl.-PAe. F.  $93$ — $96^\circ$ . — I gibt mit  $\text{LiC}_2\text{H}_5$  Triäthylarsin,  $\text{C}_2\text{H}_5$  u. etwas  $\text{C}_2\text{H}_4$ , mit  $\text{LiC}_4\text{H}_9$  Triäthylarsin u.  $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_4\text{H}_{10}$ . — II gibt mit  $\text{LiC}_2\text{H}_5$  Diäthylbutylarsin,  $\text{C}_2\text{H}_5$ , etwas  $\text{C}_2\text{H}_4$  u.  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , mit  $\text{LiC}_4\text{H}_9$  Diäthylbutylarsin u.  $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_4\text{H}_{10}$  mit etwas  $\text{C}_2\text{H}_4$ . — III liefert mit  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}\cdot\text{Na}$  ein rotes Prod., das durch Pyridin unter Bldg. von  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}$  zers. wird. —  $\text{LiC}_2\text{H}_5$  in hochsd. Paraffinöl gibt oberhalb  $100^\circ$  Gas ab; bei  $250^\circ$  enthält das Gas ca. 75% ungesätt. KW-stoffe, 3%  $\text{H}_2$  u. 22% Äthan;  $\text{LiC}_4\text{H}_9$  gibt von  $173^\circ$  an Gas ab (94% Butylen, 3% Butan, 3%  $\text{H}_2$ ). — Äthylen wird durch Lsgg. von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Li}$  oder  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$  in hochsd. Öl absorbiert u. durch Erhitzen nicht wieder abgegeben; bei der Einw. einer Lsg. von  $\text{LiC}_4\text{H}_9$  in PAe. ( $\text{Kp. } 40$ — $45^\circ$ ) scheidet sich an der Ober-

fläche ein festes Prod. aus. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 376—84. Jan. Urbana [Illinois], Univ.) OSTERTAG.

**Wilhelm Dirscherl** und **Emil Braun**, *Zur Kenntnis des Acetoin und seiner Dimeren*. (I. Mitt. über *Acyloine*.) Vom *Acetoin* (I) sind von PECHMANN u. DAHL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 23 [1890]. 2421), sowie von DIELS u. STEPHAN (C. 1908. I. 18) zwei Dimere beschrieben worden; ihre FF. liegen nach Vff. bei schnellem Erhitzen bei 95 bzw. 125°, bei langsamem bei 85 bzw. 95°. Diese Unterschiede beruhen wohl darauf, daß die Umwandlung des Dimeren in das Monomere schon unterhalb des F. einsetzt (vgl. BERGMANN u. LUDEWIG, C. 1924. I. 2094). Vff. versuchen die Konst.



Aufklärung durch Messung der Ultraviolettaborption nach V. HENRI. Das fl. monomere Acetoin zeigt Extinktionskoeffizienten u. Absorptionsmaximum wie Aceton u. Methyläthylketon; das beweist also die Ketoformel für I, für das auch II möglich wäre. Die beiden Dimere ergeben in A. unter Bedingungen, unter denen Depolymerisation noch nicht eintreten kann, dasselbe Spektrum wie I. Sie sind also durch Nebenvalenzen zusammengehalten, die vom Carbonyl oder dem Hydroxylsauerstoff ausgehen können. Wenn die Dimere durch Nebenvalenzen aus II entstanden oder III wären, müßte ihre Absorption der des Epichlorhydrins oder des Dioxans analog sein, was nicht der Fall ist. — Für das *dimere Methylacetal* des Acetoin wird dagegen — es zeigt die charakterist. Ketonabsorption nicht mehr — die Formel IV eines Dioxans für wahrscheinlicher gehalten, zumal es erst bei 140° u. 2 mm Druck dissoziiert u. sich beim Abkühlen wieder polymerisiert. — Ob die beiden Dimere des Acetoin polymorphe Modifikationen derselben Substanz oder chemische Isomere sind, läßt sich noch nicht entscheiden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 416—22. 5/2. Heidelberg, Univ.) BERGMANN.

**Fred Swarts**, *Einwirkung von Jod auf trifluoressigsäures Silber in Gegenwart von Benzol und Chloroform*. Aus  $\text{CF}_3 \cdot \text{CO}_2\text{Ag}$  u. Jod in Bzl. entstehen nach längerem Erwärmen wenig Trifluoressigsäureanhydrid,  $\text{AgJO}_3$ ,  $\text{AgJ}$ , Jodylbenzol (zers. sich oberhalb 200° unter Jodentw.), Jodbenzol (Kp. 187—189°). — 100 g *Chlf.* l. bei 20° 0,3 g  $\text{CF}_3 \cdot \text{CO}_2\text{Ag}$ . Bei Zusatz von Jod zu der Lsg. entstehen Phosgen,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgJ}$  u. Prodd., die sich durch intermediäre Bldg. von *Trifluoressigsäuredichlormethylster* erklären lassen (bei der Dest. der Rk.-Prodd. CO-Entw.; bei der Aufarbeitung durch Behandlung mit alkoh. NaOH Ameisensäure u. Trifluoressigsäureäthylester). (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 27. 683—91. Juli/Aug. Gent, Univ.) OSTERTAG.

**S. Landa** und **M. Landová**, *Elektrolyse der Palmitinsäure und Darstellung des Pentadecens*. Bei der Darst. von größeren Mengen Triakontan durch Elektrolyse von Palmitinsäure wurde beobachtet, daß das Rk.-Prod. erhebliche Mengen Ester enthielt, wahrscheinlich *Palmitinsäurepentadecylester*. Dieser Befund zwingt zu einer Revision der Ansichten von PETERSEN physikal. Chem. 33 [1900]. 115) über den Verlauf der Säureelektrolyse in alkoh. Lsg. Der Ester ließ sich infolge Emulsionsbldg. nicht isolieren, doch wurden bei der Dest. des auf der alkoh. Lsg. schwimmenden Rk.-Prod. Triakontan, Palmitinsäure, Pentadecanol u. *Pentadecen*-(1)  $\text{C}_{15}\text{H}_{30}$  erhalten. Kp.<sub>15</sub> 144—145°. Erstarrt bei -0,5°.  $D_4^{20}$  0,7941,  $D_4^{20}$  0,7809;  $n_D^{12,4}$  = 1,44090,  $n_D^{12,35}$  = 1,44434,  $n_D^{12,1}$  = 1,44089,  $n_D^{12,3}$  = 1,42488. Verbrennungswärme 2356,8 kcal./Mol. Viscosität zwischen 0° (0,03162) u. 50° (0,0111 g/cm-sec) siehe Original. Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  gibt *Myristinsäure* (F. 50°,  $\text{AgCl}_4\text{H}_{27}\text{O}_2$ ). — *1,2-Dibrompentadecan*  $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{Br}_2$ . Aus Pentadecen-(1) u. Brom. Kp.<sub>17</sub> 204—205°.  $D_4^{10}$  1,2235,  $D_4^{15}$  1,12186;  $n_D^{20,0}$  = 1,48692,  $n_D^{10}$  = 1,48971,  $n_D^{25}$  = 1,49690,  $n_D^{10}$  = 1,50325. Beim Erhitzen mit CuZn-Legierung u. A. wird Pentadecen-(1) regeneriert. — *Diacetal des Pentandiols*-(1,2)  $\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{O}_4$ . Aus 1,2-Dibrompentadecan,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO}_2\text{Ag}$  u. Eg. Blättchen aus verd. A. F. 52—53°. — *Pentadecanolphénylurethan*  $\text{C}_{22}\text{H}_{37}\text{O}_2\text{N}$ . Aus den bei 170—180° (15 mm) sd. Anteilen des Rk.-Prod. u. Phenyloisocyanat. Blättchen aus Bzl. F. 72°. (Collect. Trav. chim. Tchecoslovaquie 2. 31—35. Jan. Prag, Tschech. Techn. Hochsch.) OG.

**Evald L. Skau** und **Blair Saxton**, *Die Einwirkung von Hitze auf Crotonsäure*. Nach MICHAEL u. SCHULTHESS (Journ. prakt. Chem. [2] 46 [1892]. 236) geht *Crotonsäure* beim Erhitzen teilweise in *Isocrotonsäure* über; nach MORRELL u.

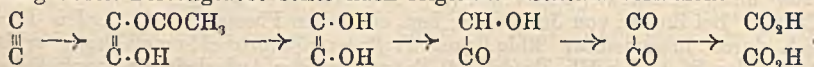
HANSON (Journ. chem. Soc., London 85 [1904]. 1520) liegt hier ein „falsches Gleichgewicht“ vor. Vff. versuchten, hierauf ein Verf. zur Darst. von Isocrotonsäure zu gründen. Die beim Erhitzen von Crotonsäure auf 125–175° entstehenden Rk.-Prodd. erwiesen sich bei genauerer Unters. als Gemische aus einer Verb.  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (I), Crotonsäure u. wenig Isocrotonsäure. Ein „falsches Gleichgewicht“ wurde nicht beobachtet. — Einfluß der Temp. u. Erhitzungsdauer auf Erstarrungstemp., Säurezahl u. Bromzahl der Rk.-Prodd. vgl. Original. Die verwendete Crotonsäure hatte F. 71,4°. — Crotonsäureester der  $\beta$ -Oxybuttersäure (I). Kp.<sub>21</sub> 165 bis 173°. Wird durch 6-std. Erhitzen auf 104° bei 20 mm Druck von Crotonsäure befreit. Die Verb. ist bereits von THACKRAH (Dissertation, Leipzig 1891) beschrieben worden, der sie durch mehrstd. Erhitzen von Crotonsäure auf 190–200° erhielt, Kp.<sub>21–25</sub> 163° angibt u. die Konst. durch Hydrolyse zu Crotonsäure u.  $\beta$ -Oxybuttersäure ermittelte. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 335–41. Jan. New Haven [Conn.], YALE-Univ.)

OSTERTAG.

J. Böeseken und G. Slooff, *Einwirkung der Peressigsäure auf 9,10-Dioxostearinsäure, Benzil,  $\beta$ -Naphthochinon und einfache o-Chinon*. Im wesentlichen schon nach Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proceedings referiert (vgl. C. 1930. I. 1286). Nachzutragen ist: 9,10-Dioxostearinsäure (Stearoxylsäure) wird durch Peressigsäure (15% Überschuß) schnell oxydiert. Nach 1 Tag ist die Lsg. entfärbt. Ausbeute an Pelargonsäure ca. 90%, an Azelainsäure ca. 95%. — Diacetyl wird energ. angegriffen unter Bldg. von Essigsäure. — Dagegen wird Benzil sehr langsam u. ohne Wärmeentw. angegriffen. Ein Gemisch von 11,7 g Benzil u. 60 g 9,8%ig. Peressigsäure war erst nach 20 Tagen entfärbt. Erhalten 95% reine Benzoesäure. —  $\beta$ -Naphthochinon wird schnell unter Erwärmung angegriffen. Der gebildete Nd. lieferte, aus alkal. Lsg. (Kohle) umgefällt, eine Säure von F. 198–203° (bei schnellem Erhitzen), nach Erstarren F. 152°. Jetzt lag o-Allozimtcarbonsäureanhydrid vor. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 49. 91–94. 15/1.)

LINDENBAUM.

J. Böeseken und G. Slooff, *Einwirkung der Peressigsäure auf die Acetylenbindung*. Das Ergebnis dieser Unters. wurde schon früher kurz angedeutet (vgl. C. 1929. II. 716). Phenylacetylen u. Acetylen werden durch Peressigsäure nicht angegriffen. Um zu erfahren, ob diese Indifferenz durch die Gruppe  $\equiv \text{CH}$  verursacht wird, haben Vff. Stearolsäure, 9-Undecolsäure [Undecin-(2)-säure-(11)] u. 10-Undecolsäure [Undecin-(1)-säure-(11)] der Einw. von Peressigsäure unterworfen. Die Oxydation der 3-fachen Bindung durch Peressigsäure sollte nach folgendem Schema verlaufen:



Daß tatsächlich o-Diketone durch Peressigsäure zu 2 Carbonsäuren oxydiert werden, haben Vff. bereits gezeigt (vorst. Ref.). — Lsg. von 7 g Stearolsäure (5,3% Stearinsäure enthaltend) in 182,5 g 10,25%ig. Peressigsäure stehen gelassen, bis letztere fast verschwunden war (ca. 8 Tage). Aufarbeitung ergab 1,9 g Nonansäure, 2,6 g Azelainsäure u. 0,216 g Stearonsäuren. Demnach waren ca. 60% Stearolsäure in 2 Stücke mit  $\text{C}_9$  gespalten u. ca. 3% hydratisiert, der Rest in noch unbekannter Weise zers. worden. Ein anderer Vers. mit 10 g Stearolsäure u. 22,6%ig. Peressigsäure ergab 3,3 g Nonansäure, 3,6 g Azelainsäure u. 3,4 g einer teigigen M. — Bei einem Ansatz von 9-Undecolsäure mit über 3 Moll. Peressigsäure waren nach 2 Tagen  $\frac{2}{3}$  der letzteren verbraucht. Nach 3 Wochen wurde die Essigsäure abdest. Der Rückstand war ein komplexes Gemisch von gesätt. Säuren, aus welchem mit Sicherheit nur Korksäure isoliert werden konnte. Die Bldg. derselben ist ein Beweis für den komplexen Verlauf der Rk. In der Mutterlauge wurde ziemlich viel Formaldehyd nachgewiesen. — 10-Undecolsäure wird durch Peressigsäure sehr langsam angegriffen. Nach 12 Tagen waren erst ca.  $\frac{1}{6}$  gespalten. Nach 50 Tagen wurde etwas Sebacinsäure isoliert. Der hemmende Einfluß der Gruppe  $\equiv \text{CH}$  ist also offenbar. — Im ganzen verläuft die Oxydation der 3-fachen Bindung durch Peressigsäure viel langsamer u. komplizierter als die der Doppelbindung. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 49. 95–99. 15/1.) LINDENBAUM.

J. Böeseken und G. Slooff, *Einwirkung der Peressigsäure auf Naphthalin*. Naphthalin wird durch Peressigsäure oxydativ zu o-Allozimtcarbonsäure aufgespalten. Verd. Peressigsäure greift sehr langsam, konz. schneller an. Ein Überschuß ist zu vermeiden, da starke Verharzung eintritt. 10 g  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  mit 89 g 26%ig. Peressigsäure stehen gelassen, wobei das  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  allmählich ganz in Lsg. ging u. Krystalle von o-Allozimtcarbonsäure ausfielen. Nach 17 Tagen (Titer jetzt 4,1%) erhalten 5 g, F. 203°, nach

Erstarren F. 152° (Anhydrid). Mutterlauge lieferte 2,8 g unverändertes C<sub>10</sub>H<sub>8</sub> u. noch 3,3 g unreine o-Allozimcarbonsäure. — Benzol ist gegen Peressigsäure beständig. Phenanthren liefert *Diphensäure*. *Anthracen* wird schnell angegriffen, gibt aber kein Anthrachinon. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 49. 100—01. 15/1.) LINDENBAUM.

**J. Böeseken** und **A. Gaster**, *Einwirkung des Dibenzoylperoxyds auf die gesättigten Kohlenwasserstoffe*. Im wesentlichen schon nach Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proceedings referiert (vgl. C. 1929. II. 716). Nachzutragen ist: Die Ausführung der Oxydation der PAe.-Fraktion mit Dibenzoylperoxyd wird genau beschrieben. Außer den l. c. genannten Prodd. wurde auch Benzol erhalten. Das Benzolhomologe war sehr wahrscheinlich ein *Heptylbenzol*. Der Verlauf der Rk. entspricht dem R-H-Schema von GELISSEN u. HERMANS. Auffallend war das Mißverhältnis zwischen den Mengen der Benzoesäure (30 g) u. des Heptylbenzols (höchstens 2 g). Benzoesäure scheint demnach durch das Peroxyd nicht weiter, dagegen Heptylbenzol viel stärker angegriffen zu werden als Heptan selbst. Die dadurch entstandenen Prodd. werden offenbar weiter kondensiert u. bilden den viscosen Sirup, der auch im Kathodenvakuum nicht destillierbar ist. In den Verseifungsprodd. wurde neben Benzoesäure u. tert.-Heptylalkohol ein braunes, in Ä. wl. Öl von saurem Charakter gefunden. Aus der alkal. Lsg. desselben wird ein geringer Teil durch CO<sub>2</sub> der Hauptteil durch stärkere Säuren gefällt. Letzterer scheint eine Säure C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>·C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>·CO<sub>2</sub>H oder C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>·C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>·CO<sub>2</sub>H zu sein. — Zur Darst. des n-Octans wurde Octanol-(2) (erhalten durch Erhitzen von Na-Ricinoleat) dehydratisiert, entweder mittels H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> bei 225° oder besser durch Leiten über Al(OH)<sub>3</sub> bei 400—450° (Katalysator mehrfach erneuert). Das Octen wurde unter Druck in Ggw. von Ni-Kieselgur hydriert. — Die Oxydation des Octans mit Dibenzoylperoxyd verlief ganz analog, nur viel langsamer wie die der PAe.-Fraktion. Es entstand genau 1 Mol. CO<sub>2</sub>. Ferner wurden Benzol, Benzoesäure, *Benzoesäure-sek.-octylester*, ein gelbliches Öl (lieferte durch Oxydation Caprylsäure) u. viel harzige Prodd. erhalten. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 49. 102—08. 15/1. Delft, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

**Emil Abderhalden** und **Adolf Schmitz**, *Spaltung von Chloracetyl-d,l-leucin in die optischen Komponenten mittels der aktiven α-Phenyläthylamine*. Chloracetyl-d,l-leucin wurde mit opt. akt. α-Phenyläthylamin in seine opt.-akt. Komponenten gespalten. — Chloracetyl-l-leucin: 4,0 g Chloracetyl-d,l-leucin werden in 40 ccm W. mit 3,2 g α-Phenyläthylamincarbonat (1 Mol.) versetzt. Es wird CO<sub>2</sub> abgespalten, dabei tritt Lsg. ein. Nach kurzer Zeit krystallisiert das gebildete Phenyläthylaminsalz aus. Das Gemenge bleibt noch 24 Stdn. stehen, dann wird abgeseugt, ausgewaschen. Filtrat u. Waschwasser werden zur Abtrennung der d-Verb. verwendet. Ausbeute an Phenyläthylaminsalz des Chloracetyl-l-leucins 60%. In h. W. gel., krystallisiert es in makroskop., sternförmig angeordneten Nadeln aus. F. bei 178°. Zur Darst. der freien Säure wird 1 g des Phenyläthylaminsalzes in 10 ccm 5-n. HCl gel. Das Phenyläthylamin wird nach Zusatz von NaOH ausgeäthert. Chloracetyl-l-leucin krystallisiert sofort aus. Nach mehrstd. Stehen abfiltriert, mit verd. HCl u. W. ausgewaschen. Ausbeute 75%. Krystallisiert aus W. in rechteckigen Prismen.  $[\alpha]_D^{20} = -13,4^{\circ}$  (0,133 g in 10 ccm absol. A.). — Chloracetyl-d-leucin: Nach Zusatz von HCl zu den Mutterlauge des Phenyläthylaminsalzes des Chloracetyl-l-leucins fällt ein Teil des Chloracetylleucins sofort aus, der Rest nach Einengen der Lsg. Dieses Chloracetyl-leucin wird in gleicher Weise wie oben mit l-α-Phenyläthylamincarbonat behandelt. Das Leucinsalz fällt sofort aus. Krystallisiert aus W. in langen Nadeln. F. bei 169 bis 170°. Das Phenyläthylaminsalz wird ebenfalls mit 5-n. HCl behandelt; das Chloracetyl-d-leucin scheidet sich nach mehrstd. Stehen in der Kälte aus. Krystallisiert aus W. in rhomb. Tafeln. Ausbeute etwa 70%.  $[\alpha]_D^{20} = +12,7^{\circ}$  (0,165 g in 10 ccm absol. A.). (Biochem. Ztschr. 214. 158—60. 14/10. 1929. Halle, Physiol. Inst. d. Univ.) MAHN.

**O. Lutz** und **Br. Jirgensons**, *Über eine neue Methode der Zuteilung optisch-aktiver α-Aminosäuren zur Rechts- oder Linksreihe*. (I. Mitt.) Früher (C. 1929. II. 2774) war eine graph. Darst. zur Best. der ster. Zugehörigkeit von Asparaginen ausgearbeitet worden. Analog wird nunmehr graph. gezeigt, daß alle natürlichen α-Aminosäuren einer Reihe angehören, die als Linksreihe angenommen wird, was bekanntlich auch KARRER nachgewiesen hat. Die aus der natürlichen l-Asparaginsäure über die akt. Brombernsteinsäure mit Arylaminen gewinnbaren substituierten Asparaginsäuren (vgl. LUTZ, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 41 [1909]. 1558) gehören gleichfalls der Linksreihe an, während mit Methylamin u. Piperidin Angehörige der Rechtsreihe entstehen. Die Methode der Vff. erlaubt auch in diesen Fällen einen einfachen

Nachweis des Eintritts von WALDENSCHER Umkehrung. Man versetzt die akt. Aminosäure mit ansteigenden Mengen Säure oder Base u. trägt die gefundenen Drehwerte als Funktion der Moll. HCl bzw. NaOH in ein Koordinatensystem ein. *Mit steigender Säurekonz. wächst der Drehwert im positiven Sinne für Linksantipoden und im negativen Sinne für Rechtsantipoden.* — Untersucht wurden: natürliche L-Asparaginsäure, natürliche (+)-Glutaminsäure, Alanin (aus Seide), natürliches Leucin, natürliches Tyrosin, natürliches Cystin, l-Anilinobernsteinsäure, l-o-Toluidinobernsteinsäure, l-p-Phenetidinobernsteinsäure, endlich d-Methylaminobernsteinsäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 448—60. 5/2. Riga, Univ.) BERGMANN.

**H. Kiliani, Neues aus der Zuckerchemie.** IX. Mitt. (VIII. vgl. C. 1928. I. 2932.) Von der durch Einw. von KCN auf l-mannozuckersaures K früher erhaltenen 2-*bas. Säure*  $C_6H_{10}O_{10}$ , konnte nunmehr ein krystallisiertes Ca- u. Zn-Salz dargestellt werden, die auf 1 Mol Säure nur ein Atom Metall enthalten. Aus dem Cu-Salz läßt sich nach Zerlegung mit  $H_2S$  die freie Säure krystallisiert erhalten. Sie ist sehr hygroskop. — Vf. dehnt nunmehr diese Unterss. auf die d-Reihe aus u. gibt eine verbesserte Darst. des d-Mannozuckersäuredoppellactons aus Steinnußspänen sowie aus krystallisierter d-Mannose. — Die Darst. der d-Mannoheptonsäure wird in dem Sinne modifiziert, daß die Versäufung des Nitrils mit KOH statt  $Ba(OH)_2$  vorgenommen wird u. die Abscheidung nach erfolgter Hydrolyse als Ba-Salz stattfindet. Das daraus bereitete Gemisch von d-Mannoheptonsäure + Lacton wurde mit verd.  $HNO_3$  (D. 1,2) 8—9 Stdn. bei 50° oxydiert, wobei vorwiegend Pentoxypimelinsäure neben d-Mannohepturonsäure gebildet wird. Trennung über die Ba-Salze. — Die d-Mannozuckersäure verhält sich ebenso wie ihr Spiegelbild. Das Diamid zeigt  $[\alpha]_D = -5,9^{\circ}$  (gleiche Voll. Glycerin + W.). Die d-Mannozuckersäure liefert ebenfalls 2 scharf unterscheidbare Reihen von Salzen, von welchen die eine direkt aus dem Doppellacton, die andere über das Diamid erhältlich ist. K-Salz aus dem Lacton,  $[\alpha]_D = +7,46^{\circ}$  (W.). Die Lsg. verfärbt sich beim Erhitzen stark u. reduziert FEHLINGSche Lsg. kräftig. — K-Salz aus dem Diamid,  $[\alpha]_D = -13,01^{\circ}$  (W.). Die wss. Lsg. bleibt beim Kochen farblos u. reduziert FEHLINGSche Lsg. nicht. Zn-Salze,  $C_6H_8O_8Zn + 4H_2O$ , aus dem Doppellacton mäßige Ausbeute von Aggregaten sehr kleiner Kryställchen; aus dem Diamid in großer Menge derbe Warzen dicht gelagerter mkr. Säulen. Gadmiriumsalz,  $C_6H_8O_8Cd + 2H_2O$ , aus dem Diamid, voluminöser Nd., der sich in wenigen Minuten in sandige Körnchen umwandelt. Ca-Salze,  $C_6H_8O_8Ca + 4H_2O$ , aus dem Doppellacton dicker amorpher Nd., der sich nach 6—7 Tagen nahezu vollständig in derbe kleine Tetraeder oder Sphenoide umgewandelt hat; aus dem Diamid, dicker Gallert-Nd., in dem nach 1—2 Stdn. die Umwandlung in Säulenwarzen beginnt. Das letztgenannte Ca-Salz liefert das Doppellacton unverändert zurück. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 369—74. 5/2. Freiburg, Univ.) OHLE.

**Milton Levy und Edward A. Doisy, Die Reaktion zwischen Borat und Zuckern.** II. Die optische Aktivität von Zuckern in Boraxlösungen und die Konfiguration der mutarotierenden Isomeren. (I. vgl. C. 1928. II. 539.) Während die spezif. Drehung der reduzierenden Zucker in wss. Lsg. durch Zusatz von Borsäure selbst nicht verändert wird, verschiebt sich die Gleichgewichtsdrehung in Ggw. von Na-Borat. Bei der l-Arabinose, l-Xylose, d-Glucose, d-Mannose u. d-Galaktose liegen diese Gleichgewichtswerte in Ggw. von Borat tiefer als die n. Gleichgewichtsdrehung, bei der l-Rhamnose, d-Fructose, Maltose u. Lactose etwas höher. Beim Ansäuern dieser Lsgg. (auf 1 Mol  $NaBO_2$  1 Mol HCl) steigt bei der ersten Gruppe von Zuckern die Drehung sehr schnell über den n. Gleichgewichtswert u. kehrt allmählich wieder zur Norm zurück. Vf. deuten diese Beobachtungen im Sinne von BOESEKEN, daß nur die Borate, nicht aber die freie Borsäure Komplexverb. mit den reduzierenden Zuckern liefern u. daß zur Komplexbldg. nur die  $\alpha$ -Formen befähigt sind. Die Methylglucoside u. der 2,3,4,6-Tetramethyläther der Glucose reagieren nicht mit Na-Borat. (Journ. biol. Chemistry 84. 749—62. Nov. 1929.) OHLE.

**Milton Levy, Die Reaktion zwischen Borat und Zuckern.** III. Die Schmelzpunkts- erniedrigung der Zucker in Boraxlösungen. (II. vgl. vorst. Ref.) Vf. weist mit Hilfe der Gefrierpunktserniedrigung nach, daß die reduzierenden Zucker in der Tat mit Na-Borat in wss. Lsg. eine Verb. eingehen, wahrscheinlich bestehend aus äquimolaren Mengen Borat u. Zucker. Bei den Methylglucosiden u. dem 2,3,4,6-Tetramethyläther der Glucose läßt sich die Bldg. derartiger Verb. auch kryoskop. nicht nachweisen. (Journ. biol. Chemistry 84. 763—69. Nov. 1929. St. Louis, Univ.) OHLE.

**J. K. Dale**, *Zwei isomere kristallisierte Verbindungen der d-Mannose mit Calciumchlorid*. (Chem. News 139. 373. 13/12. U. S. Bureau of Standards. — C. 1929. II. 3221.)

POETSCH.

**Hans Heinrich Schlubach** und **Gustav Adolf Schröter**, *Numerische Beziehungen in der Fructosereihe*. (Vgl. C. 1928. I. 1949.)  $\alpha$ -Methylfructosid läßt sich leicht in reinstem Zustand darstellen, wenn man die Verseifung seines Tetracetats nicht mit alkoh.  $\text{NH}_3$ , sondern mit alkoh. Dimethylaminlg. vornimmt. Das bei der Verseifung mit  $\text{NH}_3$  entstehende Acetamid scheint eine recht beständige Mol-Verb. mit dem Fructosid zu geben u. ist daher sehr schwer zu entfernen, während das Dimethylacetamid diese Eig. nicht besitzt u. sich durch 6-std. Erhitzen im Hochvakuum auf  $60^\circ$  restlos heraussublimieren läßt. Das  $\alpha$ -Methylfructosid zeigt  $F. 102^\circ$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +92,7^\circ$  (A.;  $c = 1,2$ ),  $= +91^\circ$  (Essigester;  $c = 0,15$ ). Der durch Methylierung mit  $\text{CH}_3\text{J}$  u.

Lösungsmittel	Methylfructoside		Tetracetylmethylfructoside		Tetramethylmethylfructoside	
	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$
Wasser . . . . .	+46,5 <sup>o</sup>	-172 <sup>o</sup>	—	—	+16,7 <sup>o</sup>	-149,8 <sup>o</sup>
Chloroform . . . . .	—	—	+45,5 <sup>o</sup>	-124 <sup>o</sup>	+83,7 <sup>o</sup>	-137 <sup>o</sup>
Äthanol . . . . .	+92,7 <sup>o</sup>	-172,7 <sup>o</sup>	+57 <sup>o</sup>	-118 <sup>o</sup>	+90 <sup>o</sup>	-124,5 <sup>o</sup>
Essigester . . . . .	+91 <sup>o</sup>	-164 <sup>o</sup>	+44,3 <sup>o</sup>	-123 <sup>o</sup>	+93 <sup>o</sup>	-113,7 <sup>o</sup>

$\text{Ag}_2\text{O}$  dargestellte *Tetramethyläther* desselben isomerisiert sich schon teilweise bei der Hochvakuumdest. Die durch Methylierung mit Dimethylsulfat u. Alkali bereiteten Präparate isomerisieren sich dabei vollständig. Vff. weisen auf die große Abhängigkeit der spezif. Drehung speziell der Derivv. der  $\alpha$ -Fructose von der Natur des Lösungsm. hin, die aus Tabelle I ersichtlich ist. Aus den mit diesen Zahlen angestellten Berechnungen nach dem Vorgang von HUDSON ergibt sich, daß die für die Aldosen ermittelten Werte von  $a\text{OCH}_3$  u.  $A\text{OCH}_3$  nicht auf die Ketosen übertragbar sind. Für  $a\text{OCH}_3$  ergibt sich aus den Drehungen der beiden Methylfructoside in W. der Wert 21100, in Äthyl-A. 25700, für  $A\text{OCH}_3$  aus den Drehungen der Tetracetyl-methylfructoside in Chlf. 30800, für die Methyläther liegen die entsprechenden Werte bei 20900 (W.) u. 26800 (A.). Aus den Drehungen der Tetracetyl-methylfructoside ergibt sich ferner für  $b_{ac}$  Fructose der Wert -14400, der gleichfalls sehr stark abweicht von dem von HUDSON berechneten Wert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 364—67. 5/2. Hamburg, Univ.)

OHLE.

**Hans Heinrich Schlubach** und **Horst Elsner**, *Sinistrin A (Dilävan) als Abbauprodukt des Inulins*. Das früher von SCHLUBACH u. FLÖRSHEIM (C. 1929. II. 722) aus der Meerzwiebel isolierte Di-h-fructose-anhydrid *Sinistrin A* ist ident. mit dem von VOGEL u. PICTET durch *Depolymerisation* mit Glycerin aus *Inulin* erhaltenen *Di-fructose-anhydrid*. Das dem letztgenannten Prod. noch anhaftende Red.-Vermögen verschwindet bei genügender Reinigung. Als Ausgangsmaterial wurde „Inulin album nach KILIAN“ benutzt. Bei Anwendung von „Inulin high purity“ der Digestive Ferments Co., Detroit, erhält man jedoch andere Prodd., deren Natur noch aufgeklärt werden muß. Die Identität des Dilävans aus Inulin mit dem *Sinistrin A* wird noch durch Unters. der *Methylierungsprodd.* erhärtet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 362—64. 5/2. Hamburg, Univ.)

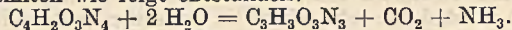
OHLE.

**Géza Zemlén** und **Zoltán Szomolyai Nagy**, *Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Acetohalogenzucker*. II. Mitt. *Bildungsbedingungen des  $\alpha$ -Phenylcellobiosids*. (I. vgl. C. 1929. I. 2526.) Bei der Darst. des *Heptacetyl- $\alpha$ -phenyl-cellobiosids* aus Acetobromcellobiose ist die Ggw. von Al nicht erforderlich. Dagegen ist die Menge des Hg-Acetats von ausschlaggebender Bedeutung für das Gelingen der Rk. Sie ist stets kleiner zu bemessen als zur völligen Bindung des bei der Rk. entstehenden HBr erforderlich ist. (2,27 g bei Anwendung von 10 g Acetobromcellobiose u. 4 g Phenol.) Oberhalb dieser Grenze tritt die Bldg. von *Heptacetyl-cellobiose* in den Vordergrund u. wächst mit der Menge des Quecksilberacetats. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 368. 5/2. Budapest, Techn. Hochsch.)

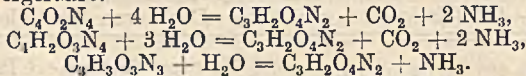
OHLE.

**Heinrich Wieland**, **Zenjiro Kitasato** und **Senji Utzino**, *Zur Konstitution der polymeren Knallsäuren*. X. (IX. vgl. C. 1929. II. 2680.) Während *Pericyanilsäure* durch  $\text{SOCl}_2$  in Chlf. in Anhydropericyanilsäure übergeführt wird (IX. Mitt.), entsteht mit  $\text{SOCl}_2$  ohne Lösungsm. nur wenig der genannten Verb., sondern als Hauptprod.

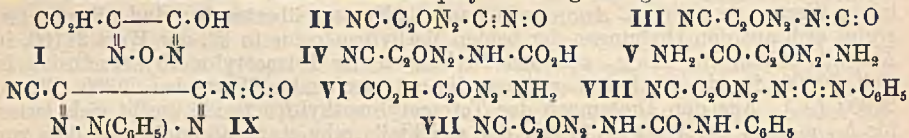
ein ungemein stechend riechendes, flüchtiges Öl von der Zus.  $C_4O_2N_4$ , also aus Pericyanilsäure durch Abspaltung von  $2 H_2O$  entstanden. Es bildet sich weder aus Epicyanilsäure noch aus Anhydroepicyanilsäure mit  $SOCl_2$  u. ist von dem gleich zusammengesetzten Dicyanuroxan (VII. Mitt.) durchaus verschieden. Beim Kochen mit W. spaltet es annähernd 1 Mol.  $CO_2$  ab. Mit konz.  $H_2SO_4$  bei  $60^\circ$  liefert es unter Aufnahme von  $H_2O$  eine Säure  $C_3H_2O_3N_4$ , welche in sd. W. glatt 1 Mol.  $CO_2$  abgibt. Erwärmt man das Öl mit konz.  $H_2SO_4$  etwas höher, so erhält man eine neue Säure  $C_3H_3O_3N_3$ , aus der eben genannten wie folgt entstanden:



Alle 3 Verb. werden durch Erhitzen mit Baryt in die bekannte *Oxyfurazancarbonsäure* (I) übergeführt:



Die Verseifung von  $C_3H_2O_4N_2$  kann auch bei  $C_3H_3O_3N_3$  aufgehalten werden. Aus diesen Rkk. folgt, daß das Öl ein Furazanderiv. ist, welches auf der einen Seite die CN-Gruppe, auf der anderen Seite den Rest CON trägt, d. h. entweder II (Nitriloxyd) oder III (Isocyanat).  $[C_2ON_2 = \text{Furazanring wie in I.}]$  Die leichte  $CO_2$ -Abspaltung in sd. W. u. besonders der Verlauf der  $H_2SO_4$ -Einw. schließen jedoch II aus. Säure  $C_3H_2O_4N_2$  erhält Formel IV u. muß als Carbaminsäure leicht  $CO_2$  abgeben. Mit sd. W. liefert sie das Säureamid V. Säure  $C_3H_3O_3N_3$  besitzt Formel VI. Die alkal. Verseifung der Verb. III—VI zu I ist ohne weiteres klar. — Was nun die Bldg. von III aus Pericyanilsäure betrifft, so wandert wieder ein O von der aci-Nitrogruppe zum benachbarten äußeren N- bzw. C-Atom (vgl. IX. Mitt.), u. die beiden Isonitrosogruppen anhydrieren sich zum Furazanring. Aber das äußere C-Atom bleibt hier nicht in Bindung mit der übrigen Kette, sondern infolge einer BECKMANNschen Umlagerung, über deren Verlauf sich noch nichts sagen läßt, übernimmt der N die Verknüpfung. — Über die Beziehungen dieser Furazanderiv. zu den Knallsäurepolymeren vgl. Original.



Versuche. *Cyanfurazanisocyanat*,  $C_4O_2N_4$  (III). Pericyanilsäure mit  $SOCl_2$  bis zur Lsg. kochen (3—4 Stdn.), im Vakuum verdampfen, mit Dampf dest., ausäthern, Ä. mit Aufsatz abdest. Kp.<sub>12</sub>  $60^\circ$ , wl. in W., sonst sll., neutral. — *Oxyfurazancarbonsäure*,  $C_3H_2O_4N_2$  (I). III mit 3 Moll. k. gesätt. Barytlg. 1 Stde. kochen, auskrystallisiertes Ba-Salz mit HCl zerlegen, ausäthern, Tafeln aus W., F.  $175$ — $176^\circ$ , kongosauer. Gibt mit Cu-Acetat ein wl., gut krystallisierendes, blaßblaues Cu-Salz. — *Verb.  $C_{10}H_7O_2N_5$*  (VII). III mit Anilin einige Stdn. stehen lassen, dunkelrote M. mit W. u. verd. HCl verrühren, Prod. aus A. (Kohle) umkrystallisieren. Hellgelbe Nadeln, F.  $244^\circ$ , unl. in Säuren u. Alkalien. — *Verb.  $C_{10}H_5ON_5$*  (VIII oder IX?). Aus der alkoh. Mutterlauge von VII mit W. Gelbe Nadeln aus A., F.  $143$ — $144^\circ$ , ebenfalls neutral. — *Cyanfurazancarbonsäure*,  $C_3H_2O_4N_2$  (IV). III unter Eiskühlung in konz.  $H_2SO_4$  eintragen, langsam auf  $60^\circ$  erwärmen, nach 1 Stde. auf Eis gießen. Krystalle aus W., F.  $143^\circ$  (Zers.), lackmussauer. — *Aminofurazancarbonsäure*,  $C_3H_3O_3N_3$  (V). IV mit W. kochen, im Vakuum verdampfen. Blättchen aus A., F.  $147$ — $148^\circ$ , nach Erkalten noch nicht bei  $300^\circ$  schm. Liefert mit sd. Baryt I. — *Aminofurazancarbonsäure*,  $C_3H_3O_3N_3$  (VI). 1. Lsg. von III in konz.  $H_2SO_4$  30 Min. auf  $90$ — $100^\circ$  erhitzen, mit Eis fällen. 2. IV mit 1,5 Moll. Baryt nur 5 Min. kochen, ansäuern, ausäthern. Nadeln u. Blättchen mit 1  $H_2O$  aus W., F.  $213$ — $214^\circ$ , lackmussauer. Ba-Salz in k. W. wl. Cu-Salz krystallisiert. Mit sd. Baryt Verseifung zu I. — *N-Benzoylderiv.*,  $C_{10}H_7O_2N_5$ . In Pyridin. Nadelchen aus A., F.  $199$ — $200^\circ$ , sauer reagierend. (LIEBIGS Ann. 478. 43—53. 27/1. München, Bayr. Akad. d. Wiss.)

LINDENBAUM.

James Riddick Partington, *Die Löslichkeit von Natriumthiocyanat in Alkohol*. Nach HUGHES u. MEAD (C. 1930. I. 200) soll darüber bisher nichts bekannt gewesen sein. Vf. verweist deshalb auf die Arbeit von KING u. PARTINGTON (C. 1927. II. 2035). (Journ. chem. Soc., London 1930. 181. Jan. London, Univ. East London, Coll.)

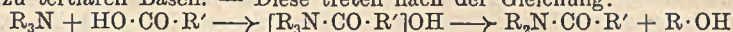
OSTERTAG.

P. Petrenko-Kritschenko, *Zur Charakteristik der cyclischen Verbindungen*.



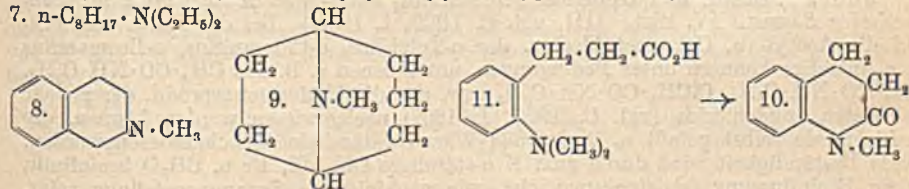
Veranlaßt durch die Arbeit von LOEVENICH u. Mitarbeitern (C. 1930. I. 679) über Abhängigkeit der Rk.-Fähigkeit der Cycloalkylchloride von der Ringgröße verweist Vf. auf seine ähnlichen Befunde an cycl. Ketonen (Journ. prakt. Chem. [2] 75 [1907]. 61). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 536—37. 5/2.) OSTERTAG.

**Julius v. Braun und Karl Weißbach**, *Entalkylierung tertiärer Amine durch organische Säuren*. Im Hinblick auf den Angriff von Chloriden u. Bromiden von organ. Säuren auf tertiäre Amine unter Bldg. von Halogenalkyl u. das ähnliche, aber trägere Verh. von organ. Säureanhydriden untersuchten Vf. das Verh. von freien organ. Säuren zu tertiären Basen. — Diese treten nach der Gleichung:



in Rk. — Sie verläuft im Gebiete der aliph., arom., fettaromat. u. cycl. tertiären Amine leichter als bei Anwendung von Säureanhydriden. Die Entalkylierung findet langsamer statt als bei der Einw. von BrCN, läßt sich aber leicht in einem Umfang durchführen, der die Frage nach der Reihenfolge der Abspaltbarkeit der einzelnen Alkylreste zu beantworten gestattet. Die Vers. wurden bei ca. 200° mit den 7 Aminen 1 bis 7 durchgeführt: In 1—4 werden zwei Alkyle nebeneinander abgelöst  $CH_3$  u.  $C_2H_5$  in 1,  $C_2H_5$  u.  $C_2H_5$  in 2,  $C_6H_5 \cdot CH_2$  u.  $CH_3$  in 3 u. 4; in 5—7 wird fast ausschließlich nur ein Alkylrest,  $CH_3$  in 5 u. 6,  $C_2H_5$  in 7, aus dem Mol. entfernt. Ein Vergleich mit der aus der BrCN-Entalkylierung abgeleiteten Haftfestigkeitsreihe zeigt, daß die Reihenfolge für die bei viel höherer Temp. stattfindende Säureentalkylierung im ganzen erhalten bleibt u. nur insofern eine Modifizierung erleidet, als die einander benachbart stehenden Reste nicht mehr so stark differenziert sind: das ganze Gefüge des Mol. wird offenbar bei der höheren Temp. so gelockert, daß die Unterschiede bei zwei wenig verschiedenen Resten noch mehr zusammenschrumpfen. — In cycl. Bindung erweist sich der Benzylrest bei der Säure-Rk. als der gegenüber dem  $CH_3$  fester gebundene Rest, wie die Unters. bei 8 bestätigt. — Das  $CH_3$  ist im N-Methylpyrrolidin so fest verankert, daß mit BrCN eine weitgehende Ringöffnung erfolgt: Tropan (9) wird damit nur zum Teil in N-Cyannortropan verwandelt. Die Säure-Rk. sprengt vorwiegend das N-Methyl ab, aus 8 werden so gut wie ausschließlich die N-Acylnortropanverbb. gebildet. — Die Rk. läßt sich auch bei Diaminen durchführen; im wesentlichen wurde nur eine bas. Gruppe in Mitleidenschaft gezogen. — Der von MAYER, PHILLIPS etc. (C. 1928. II. 1885) aus N-Methyldihydrocarbostyryl (10) dargestellte *o*-Dimethylaminohydrozimsäureester hat Kp.<sub>15</sub> 150—152°; er gibt nach Verseifung mit HCl u. Behandlung des Chlorhydrats mit Na-Acetat freie *o*-Dimethylaminohydrozimsäure  $C_{11}H_{15}O_2N$  (11), die bei Siedetemp. oder Vakuumdest. in N-Methylhydrocarbostyryl (10) übergeht. Hier vollzieht sich die intramolekulare Entalkylierung viel leichter als die extramolekulare Einw. von Dimethylanilin auf Hydrozimsäure.

1.  $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C_2H_5$
2.  $C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot C_2H_5$
3.  $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$
4.  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$
5.  $C_6H_5 \cdot [CH_2]_5 \cdot N(CH_3)_2$
6.  $n-C_{10}H_{21} \cdot N(CH_3)_2$
7.  $n-C_8H_{17} \cdot N(C_2H_5)_2$



**Versuche.** Die Vers. wurden mit Essigsäure, Palmitinsäure, Benzoesäure u. Hydrozimsäure durchgeführt, bei den letzten drei durch Erhitzen mit der molekularen Menge der Base im offenen Gefäß, bei der ersten im Rohr. Bei der Aufarbeitung enthielt das Säure- u. Alkali-Unlösliche neben dem N-Acylderiv. etwas Ester, der sich aus der Carbonsäure u. dem bei der Rk. abgespaltenen A. gebildet hatte; der saure Auszug enthielt neben unverbrauchter Base bei den Diaminen die entsprechenden Monoacylderiv., ferner gelegentlich noch bas. Acetophenonderiv. (bei Anwendung von Essigsäure u. arom. Basen) u. Diphenylmethanverbb., die durch abgespaltenen  $CH_3OH$  nach Oxydation zu  $CH_2O$  gebildet wurden. — *N*-Dimethylanilin: Mit Hydrozimsäure entsteht *N,N*-Tetramethyldiaminodiphenylmethan, F. 90°, Hydrozimsäuremethyl ester, Kp.<sub>0,3</sub> 60—65°, Methylanilid der Hydrozimsäure,  $C_{10}H_{17}ON$ , Kp.<sub>0,3</sub> 146 bis 148°; Verseifung mit konz. HCl bei 120° gibt *N*-Monomethylanilin. — Mit Benzoesäure entsteht Benzoesäuremethyl ester, Kp.<sub>15</sub> 80—82°, Benzoylmethylanilin, Kp.<sub>14</sub> 185

bis 187°, F. 60°, u. Spur einer Tetrabase. — Mit Palmitinsäure entsteht *Palmitinsäuremethylester*, Kp.<sub>0,3</sub> 166°, *Palmitinsäuremethylanilid*, C<sub>23</sub>H<sub>39</sub>ON, Kp.<sub>0,5</sub> 228—230°; F. 37—38°. — Mit wasserfreiem Eg. entsteht *Acetmethylanilid*, F. 101°, u. *Dimethylaminoacetophenon*. — *N-Diäthylaminil*: Mit Hydrozimsäure entsteht *Hydrozimsäureäthylester*, Kp.<sub>0,3</sub> 80—82°, u. *Hydrozimsäureäthylanilid*, C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>ON, Kp.<sub>0,3</sub> 150—152°, u. wenig *N,N'-Tetraäthylaminodiphenylmethan*, F. 41°. — *N-Methyl-N-äthylanilin* u. *N-Äthyl-N-propylanilin* (nach Verss. von R. Murjahn): Hydrozimsäure gibt mit ersterem *Hydrozimsäureester*, Kp.<sub>13</sub> 123°, u. ein Gemisch von *Methyl- u. Äthylanilid der Hydrozimsäure*, mit letzterem wird ein ähnliches Resultat erhalten. — *N-Methyl-N-benzylanilin* gibt mit Hydrozimsäure ein Gemisch von Benzylalkohol u. Benzaldehyd, die sich offenbar durch Oxydation gebildet hatten, das *Benzylphenylamid der Hydrozimsäure*, C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>ON, Kp.<sub>0,2</sub> 218—220°, *Hydrozimsäurebenzylester* u. *Hydrozimsäuremethylanilid*. — *N-Dimethylbenzylamin* gibt mit Benzoesäure *Dimethylbenzamid*, Kp.<sub>15</sub> 155—160°, *Benzoesäuremethylester*, *Benzoesäurebenzylester*, Kp.<sub>11</sub> 188 bis 192°, u. *Methylbenzylbenzamid*, Kp.<sub>14</sub> 210—220°. — *n-Decyldimethylamin* gibt mit Hydrozimsäure *Hydrozimsäuremethylester* u. das *Methyldecylamid der Hydrozimsäure*, C<sub>20</sub>H<sub>33</sub>ON, Kp.<sub>15</sub> 172—176°. — Mit Benzoesäure gibt es *Benzoesäuremethylester*, *Benzoesäuredecylester* u. *Methyldecylbenzamid*, C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>ON, Kp.<sub>14</sub> 209—210°. — *n-Octyldiäthylamin*, C<sub>12</sub>H<sub>27</sub>N, aus *n-Octylbromid* + *Diäthylamin* (2½ Moll.) bei 100° im Rohr; Kp.<sub>13</sub> 98°. — Gibt mit Hydrozimsäure *Octyläthylamid der Hydrozimsäure*, C<sub>19</sub>H<sub>31</sub>ON, Kp.<sub>13</sub> 172—175°, u. wenig *Octylalkohol*. — *ε-Phenyl-n-amylidimethylamin* gibt mit Hydrozimsäure einen in Säure unl. Teil, nach dessen Verseifung der citronenähnliche Geruch des *ε-Phenylamylalkohols* nicht sicher erkannt wurde. — *N-Methyltetrahydroisochinolin* (8) gibt mit Hydrozimsäure *Hydrozimsäuremethylester* u. *Hydrocinnamoyltetrahydroisochinolin*, C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>ON, Kp.<sub>0,2</sub> 190—192°. — Mit Benzoesäure entsteht *Benzoesäuremethylester* u. *N-Benzoyltetrahydroisochinolin*, C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>ON, Kp.<sub>14</sub> 235 bis 240°. — *Tropan* (9) gibt mit Benzoesäure oder mit Hydrozimsäure die *Methylester der Benzo- bzw. Hydrozimsäure* u. das *Benzoylnortropan*, C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>ON, Kp.<sub>14</sub> 204 bis 205°, F. 94—95°, bzw. das *Hydrocinnamoylnortropan*, C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>ON, Kp.<sub>0,4</sub> 176—178°. — *N,N'-Tetramethyldiaminodiphenylmethan* gibt mit Hydrozimsäure (2 Moll.) etwas *Hydrozimsäuremethylester* u. *Verb. C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>ON<sub>2</sub>* (das Prod. des Ersatzes einer CH<sub>3</sub>-Gruppe durch C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CO—). — Das Prod. der 2-maligen Säureeinw. auf 1 Base-Mol. scheint etwas reichlicher aus *N,N'-Tetraäthylaminodiphenylmethan* u. Hydrozimsäure zu entstehen: Es entsteht neben *Hydrozimsäureäthylester* als nicht krystallisierendes Öl; außerdem entsteht die *Monohydrocinnamoylverb.*, C<sub>28</sub>H<sub>34</sub>ON<sub>2</sub> = (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)·CO·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; Kp.<sub>0,2</sub> 265°; gibt beim Verseifen mit konz. HCl bei 120° Hydrozimsäure u. *N,N'-Triäthylaminodiphenylmethan*, C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub>, Kp.<sub>14</sub> 255—258°; *Pikrat*, F. 145°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 489—97. 5/2. Frankfurt a. M., Univ.)

BUSCH.

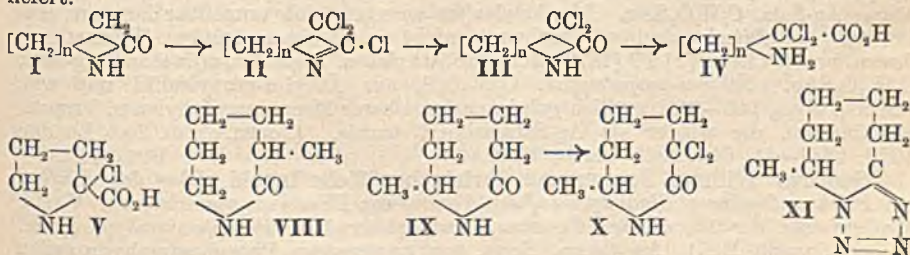
**Julius v. Braun und Heinrich Silbermann**, *Imid- und Amidchloride nichtaromatischer Säuren*. IV. Mitt. (III. vgl. C. 1929. I. 1934.) Bei der Einw. von PCl<sub>5</sub> auf die Acetyl- u. Chloracetyl-deriv. des *o*-Toluidins, *o*-Chloranilins, *o*-Bromanilins u. *o*-Anisidins konnten unter Bedingungen, unter denen z. B. aus CH<sub>3</sub>·CO·NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub>·CO·NH·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, ClCH<sub>2</sub>·CO·NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> usw. nur die Umformungsprod. der primär gebildeten Imidchloride (vgl. C. 1927. I. 1667) nachgewiesen werden können, die Imidchloride selbst gefaßt u. ihre große Wärmebeständigkeit nachgewiesen werden. Diese Beständigkeit wird durch zum N *o*-ständiges CH<sub>3</sub>, Cl, Br u. CH<sub>3</sub>O beeinflusst. Diese Beeinflussung ist eine ungleiche, wie nachfolgende Zusammenstellung zeigt, in der die Zahlen der linken Spalte die nach 3-std. PCl<sub>5</sub>-Einw. bei 20° u. 1-std. Einw. bei 65° faßbaren Mengen des Imidchlorids bedeuten, die der rechten Spalte die Imidchloridausbeute bei 16-std. PCl<sub>5</sub>-Einw. bei 20° u. darauffolgender ½-std. bei 60°. — Die so durch passende Wahl der Substituenten am N darstellbaren haltbaren Imidchloride vom Typus Cl·CH<sub>2</sub>C(Cl):N·R' zeichnen sich durch eine besondere Reaktionsfähigkeit beider Cl-Atome aus.

CH <sub>3</sub> O (o)·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·NH·CO·CH <sub>3</sub>	Spur	CH <sub>3</sub> O (o)·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·NH·CO·CH <sub>2</sub> ·Cl	Spur
Cl (o)·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·NH·CO·CH <sub>3</sub>	28%	Cl (o)·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·NH·CO·CH <sub>2</sub> ·Cl	55%
Cl (o)·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·NH·CO·CH <sub>3</sub>	44%	Cl (o)·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·NH·CO·CH <sub>2</sub> ·Cl	65%
Br (o)·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·NH·CO·CH <sub>3</sub>	47%	Br (o)·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·NH·CO·CH <sub>2</sub> ·Cl	70%

**Versuche.** Das von WALLACH (LIEBIGS Ann. 214 [1882]. 208) aus Acet-*o*-toluidid mit PCl<sub>5</sub> gewonnene für ein Imidchlorid gehaltene feste Prod., das sich unter HCl-Austritt zu einer Base C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>ClN<sub>2</sub> verwandelt, dürfte nichts anderes ge-

wesen sein als das Chlorhydrat der sich schon in der Kälte schnell bildenden Base  $C_{18}H_{19}ClN_2$ ,  $HCl$  (=  $2 C_9H_{10}ClN$ ). — Acet-o-toluidid gibt mit 1 Mol.  $PCl_5$  das in Ä. l. *Imidchlorid*,  $C_9H_9NCl$ ; dünnfl. Öl,  $Kp_{0,1}$  60°;  $Kp_{14}$  95—97°; regeneriert mit W. Acet-o-toluidid; k. längere Zeit haltbar; gibt auf dem W.-Bade das mit dem anderen  $PCl_5$ -Rk.-Prod. ident., in Ä. unl. *Chlorhydrat der Amidinbase*,  $C_8H_9N_2Cl$ ,  $HCl$  =  $CH_3 \cdot C(N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot C(Cl) : CH_2$ ,  $HCl$ ; aus  $HCl$ -haltigem W. +  $NH_3$  die freie Base: farblose Blättchen, aus Lg., F. 50°. Wird mit konz.  $HCl$  bei 150° unter Bldg. von 2 Moll. o-Toluidin gespalten. Die Ausbeute an Imidchlorid ist um so geringer, die am isomeren-Chlorhydrat der Amidinbase um so größer, je länger man das Einw.-Prod. von  $PCl_5$  sich selber überläßt. — Das gegen Wärmeeinw. beständigere *Imidchlorid aus Chloracet-o-toluidid*,  $C_9H_9NCl_2$  =  $CH_3(o) \cdot C_6H_4 \cdot N : C(Cl) \cdot CH_2 \cdot Cl$ , ist ein dünnfl. Öl,  $Kp_{13}$  126—128°. — Acet-o-chloranilid gibt mit  $PCl_5$  *Verb.*  $C_8H_7NCl_2$ , l. in Ä.,  $Kp_{11}$  111—114°, u. das in Ä. unl. Chlorhydrat des gechlorten Amidins  $CH_3 \cdot C(N \cdot C_6H_4 \cdot Cl) \cdot C(Cl) : CH_2$  =  $C_{16}H_{13}N_2Cl_3$ , aus Lg., F. 85°; gibt mit konz.  $HCl$  o-Chloranilin. — Chloracet-o-chloranilid gibt das *Imidchlorid*  $C_8H_8NCl_2$ ,  $Kp_{14}$  144 bis 147°; gibt bei längerem Stehen bzw. Erwärmen in Ä. unl. Chlorhydrat. Erst mit  $PCl_5$  bei 140° (2 Stdn.) gelingt z. T. Bldg. von  $Cl \cdot C_6H_4 \cdot N : C(Cl) \cdot CHCl_2$ ,  $Kp_{11}$  152 bis 158°. — o-Bromacetanilid gibt mit  $PCl_5$  das *Imidchlorid*  $C_8H_7NClBr$  =  $Br(o) \cdot C_6H_4 \cdot N : C(Cl) \cdot CH_2$ ,  $Kp_{12}$  142—143°. u. das gebromte Amidin  $C_{16}H_{13}N_2ClBr$  =  $CH_3 \cdot C(N \cdot C_6H_4 \cdot Br) \cdot N(C_6H_4 \cdot Br) \cdot C(Cl) : CH_2$ , aus Lg., F. 100°. — Das gechlorte *Imidchlorid*  $C_8H_8NCl_2Br$  =  $Br(o) \cdot C_6H_4 \cdot N : C(Cl) \cdot CH_2 \cdot Cl$  hat  $Kp_{0,5}$  134—138°, hellgelb, gegen W.-Bad-Temp. stundenlang widerstandsfähig. — Verb.  $CH_3O(o) \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$  gibt mit  $PCl_5$  eine feste M., aus der mit Ä. ein nicht unzers. destillierbares,  $Cl$ -haltiges Öl erhalten wurde, das mit W. das Ausgangsanilid regeneriert. — Das Deriv.  $CH_3O(o) \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$  gibt sehr wenig in Ä. l. Imidchlorid u. in Ä. unl. *Amidinbase*  $C_{18}H_{19}O_2N_2Cl$  =  $CH_3 \cdot C(N \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3) \cdot N(C_6H_4 \cdot OCH_3) \cdot C(Cl) : CH_2$ , aus Bzn., F. 78°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 498—502. 5/2.) BUSCH.

Julius v. Braun und Albrecht Heymons, *Imid- und Amidchloride nichtaromatischer Säuren*. V. Mitt. (IV. vgl. vorst. Ref.) Bei der Einw. von  $PCl_5$  auf *Pyrrolidon* (I, n = 2), *Piperidon* (I, n = 3) u.  $\epsilon$ -*Leucinlactam* (I, n = 4) wurden beim Piperidon u. etwas weniger glatt beim Leucinlactam das Imidchlorid II, u. daraus weiter III u. IV erhalten; beim Pyrrolidon dagegen lassen sich II u. III nur in sehr geringer Ausbeute fassen, wohl deshalb, weil II, wenn n = 2 ist, leicht im Ring  $HCl$  abspaltet u. das sehr unbeständige Dichlorpyrrol bildet. — Wie bei offenen Säureamiden die  $PCl_5$ -Rk. verwendet werden kann, um zu entscheiden, ob beobachtet zur  $CO$  sich die Gruppe  $-CH_2-$  oder  $>CH-$  befindet (Aufnahme von 2 bzw. von 1 Atom  $Cl$ ), so kann sie bei cycl. Lactamen zur Klärung von Konst.-Fragen herangezogen werden. Ob das von WALLACH (LIEBIGS Ann. 346 [1906]. 251) aus dem Oxim des o-Methylcyclohexanons mit  $H_2SO_4$  erhaltene Lactam der Formel VIII oder IX entspricht, konnte dadurch entschieden werden, daß das aus o-Methylcyclohexanon direkt mit Stickstoffwasserstoffsäure neben XI erhaltene Lactam mit  $PCl_5$  u. Einw. von W. auf das gebildete Imidchlorid ausschließlich das zweifach gechlorte Lactam X liefert.

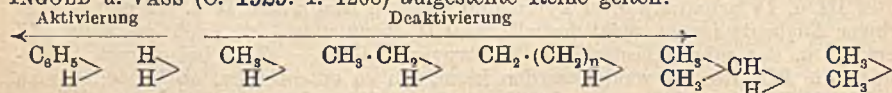


Versuche. Piperidon gibt mit genau 3 Moll.  $PCl_5$  in Xylol, zuletzt bei 140° das 2-fach gechlorte Imidchlorid  $C_5H_8NCl_2$  (II), F. 27°, zieht sehr schnell Feuchtigkeit an. Gibt beim Schütteln mit W. 3,3-Dichlorpiperidon,  $C_5H_7ONCl_2$  (III), Krystalle, F. 160°; dasselbe Prod. entsteht auch aus Piperidon mit nur 2 Moll.  $PCl_5$ . — Beim Eindampfen von III mit konz.  $HCl$  entsteht das Chlorhydrat von  $\alpha, \alpha$ -Dichlor- $\delta$ -aminovaleriansäure,  $C_5H_9O_2NCl_2$ ,  $HCl$  (IV), F. 183°. Gibt beim Kochen mit A. das  $HCl$ -Salz von  $\alpha$ -Chlorprolin,  $C_5H_8O_2NCl$ ,  $HCl$  (V), Krystalle, F. 200°. —  $\delta$ -Benzoylamino-

$\alpha,\alpha$ -Dichlorvaleriansäure,  $C_{12}H_{13}O_3NCl_2$ , F. 152°. —  $\epsilon$ -Leucinlactam gibt wie das Piperidon mit  $PCl_5$  nach dem Schütteln mit W. 3,3-Dichlorleucinlactam,  $C_6H_9ONCl_2$  (III); farblose Krystalle, F. 125°. — Gibt beim Eindampfen mit konz. HCl das Chlorhydrat der  $\alpha,\alpha$ -Dichlor- $\epsilon$ -aminocaproonsäure,  $C_6H_{11}O_2NCl_2$ , HCl (IV), farblose Krystalle, F. 191°. — Aus Pyrrolidon u.  $PCl_5$  wurde nur wenig 3,3-Dichlorpyrrolidon,  $C_4H_5ONCl_2$  (III), erhalten; farblose Krystalle, F. 132°; mit konz. HCl auf dem W.-Bade findet nur ganz langsam Ringöffnung statt. — 1 Mol. *o*-Methylcyclohexanon gibt mit 1 Mol. Stickstoffwasserstoffsäure in Bzl. +  $H_2SO_4$  bei 25–35° das Lactam IX, Kp.<sub>15</sub> ca. 150°, F. 82–89°, die Tetrazolverb.,  $C_7H_{12}N_4$  (XI) v. F. 32° u. eine N-reichere Aminotetrazolverb. vom F. 100° (nach geringem Sintern), Kp.<sub>15</sub> 200 bis 210°. — Das Lactam gibt mit 3 Moll.  $PCl_5$  u. Behandlung mit W. das Dichlorderiv. des Lactams,  $C_7H_{11}ONCl_2$  (X); weiße Krystalle, F. 133–135°. — Gibt beim Eindampfen mit konz. HCl auf dem W.-Bad das Chlorhydrat der gechlorten Aminosäure,  $C_7H_{13}O_2NCl_2$ , HCl, F. 151° nach geringem Sintern von 143° ab. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 502–07. 5/2. Frankfurt a. M., Univ.) BUSCH.

Isidore Elkanah Balaban, Darstellung von 4- und 6-Oxy-3-nitrophenylarsinsäure. Man unterwirft 4- u. 6-Chlor-3-nitroanilin der BART-SCHMIDT'schen Rk. u. erhält 4- u. 6-Chlor-3-nitrophenylarsinsäure (vgl. BALABAN, C. 1928. I. 2807) mit 32–33% Ausbeute; diese Säuren gehen beim Kochen mit 25%ig. NaOH (10 ccm pro g) in 4- u. 6-Oxy-3-nitrophenylarsinsäure über; Ausbeute 46 u. 73%. (Journ. chem. Soc., London 1930. 183. Jan. Wandsworth, SW 18, Lab. von MAY & BAKER Ltd.) Og.

Geoffrey William Fenton und Christopher Kelk Ingold, Über den Einfluß von Polen und polaren Bindungen auf den Verlauf von Eliminierungsreaktionen. IV. Weitere Versuche über die Olefinspaltung von Sulfonen. (III. vgl. C. 1929. I. 1209.) Früher war festgestellt worden, daß Diäthyl- u. Äthyl-n-octylsulfon beim Erhitzen mit konz. wss. Alkali langsam in Äthylen u. die entsprechende Alkylsulfinsäure übergehen, während Di-n-octylsulfon unverändert bleibt, was in Analogie steht zu Erfahrungen beim Abbau von Ammoniumhydroxyden u. auch elektronentheoret. verständlich ist. Wie bei diesem Abbau zu Olefinen muß auch bei dem analogen der Sulfone eine wesentliche Rolle die Substitution am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom in:  $R \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2Alk \rightarrow R \cdot CH = CH_2 + AlkSO_2 + H_2O$  spielen, u. es muß die bei den Ammoniumhydroxyden von INGOLD u. HANHART (C. 1927. II. 681), sowie von INGOLD u. VASS (C. 1929. I. 1208) aufgestellte Reihe gelten:



In Übereinstimmung mit dieser Erwartung stehen die experimentellen Ergebnisse. Phenyl- $\alpha$ -phenäthylsulfon (POSNER, C. 1905. I. 738) gibt Styrol (identifiziert als Dibromid) u.  $SO_2$  u. Bzl. als Zers.-Prodd. der Benzolsulfinsäure. Diäthylsulfon gibt Äthylen u. Äthylsulfinsäure, Diisopropylsulfon (BECKMANN, Journ. prakt. Chem. [2] 17 [1878]. 459) Propylen (isoliert als Dibromid) u. Propan- $\beta$ -sulfinsäure, Ag-Salz,  $C_3H_7O_2SAg$ , Di-n-propylsulfon (SPRINGER u. WISSENGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 16 [1883]. 329; Darst. besser direkt aus dem Sulfid), Propylen u. Propan- $\alpha$ -sulfinsäure; Ag-Salz,  $C_3H_7O_2SAg$ . Di-n-butylsulfon zersetzt sich unmeßbar langsam, Diisocamyl- u. Disobutylsulfon überhaupt nicht. Äthylisocamylsulfon (BECKMANN, Journ. prakt. Chem. [2] 17 [1878]. 450) gab Äthylen u. Isopentansulfinsäure; Ag-Salz,  $C_5H_{11}O_2SAg$ . Äthyl-n-propylsulfon,  $C_5H_{12}O_2S$ , aus Äthyl-n-propylsulfid mit wss.  $KMnO_4$ , Kp.<sub>22</sub> 142–143°, endlich gab in nachweisbarer Menge nur Äthylen u. Propan- $\alpha$ -sulfinsäure, die wieder als Ag-Salz isoliert wurde. (Journ. chem. Soc., London 1929. 2338–41. Okt. 1929. Leeds, Univ.) BERGMANN.

Geoffrey William Fenton und Christopher Kelk Ingold, Über den Einfluß von Polen und polaren Bindungen auf den Verlauf von Eliminierungsreaktionen. V. Der Mechanismus der thermischen Zersetzung von quaternären Phosphoniumhydroxyden. (IV. vgl. vorst. Ref.) An therm. Zers. von quaternären Phosphoniumhydroxyden waren bisher nur wenige Fälle bekannt, in denen gesätt. KW-stoffe u. Phosphinoxyde entstanden, niemals jedoch Olefine beobachtet wurden — also ganz im Gegensatz zu den Verhältnissen bei quaternären Ammoniumhydroxyden u. Sulfonen (vgl. vorst. Ref.). Vff. weisen nach, daß die Olefinspaltung auch bei den P-Verbb. eintreten kann, daß aber die Seltenheit ihres Eintritts darauf zurückzuführen ist, daß die Paraffinspaltung bei erheblich tieferer Temp. erfolgt als die Olefinspaltung — in Übereinstimmung mit elektronentheoret. Überlegungen. Aus solchen heraus konnte auch

erwartet werden, daß  $\beta$ -Phenäthyltriäthylphosphoniumhydroxyd durch Olefinspaltung in Styrol, W. u. Triäthylphosphin zerlegt wird, was tatsächlich der Fall ist, aber nur in einer Nebenrk. Zur Hauptrk. wurde die Olefinspaltung beim  $\beta, \beta$ -Diphenyläthyltributylphosphoniumhydroxyd, das zu asymm. Diphenyläthylen u. Tributylphosphin zerlegt wurde. Auf Grund der Vorstellungen von SIDGWICK ist anzunehmen, daß  $R_3POH$  eine schwache Säure ist, die natürlich bei Ggw. des zur Zers. notwendigen Alkalis das Anion bildet, das sich unter Abspaltung eines negativ geladenen Alkylrestes neutral stabilisiert; der Alkylrest gibt mit W.  $RH$  u.  $OH'$ . Sind die R im Phosphoniumhydroxyd verschieden, so tritt das als Paraffin auf, das die stärkste Neigung zur Ausbildung einer negativ geladenen Form besitzt. Auf Grund der letzteren Tatsache ist es möglich, die Fähigkeit verschiedener Alkyle zum Auftreten als Anion zu vergleichen — nachdem noch nachgewiesen worden war, daß die Paraffine der Primär-, nicht etwa einer (reduktiven) Sekundär- u. ihre Entstehung verdanken. Die erhaltene Reihe, die natürlich zugleich die relative Leichtigkeit der Abspaltung als gesätt. KW-stoffe verdeutlicht, ist: Benzyl > Phenyl > Methyl >  $\beta$ -Phenäthyl > Äthyl, höhere Alphyle. In Übereinstimmung damit konnte festgestellt werden, daß  $\omega$ -Carbäthoxytetramethylphosphoniumhydroxyd *nur* die carbäthoxylierte Gruppe abspaltet, wie bei der großen Elektronenaffinität des Carbäthoxyls zu erwarten war. Die besonders ausgeprägte Fähigkeit des *Benzyls* zum Auftreten als Anion war schon lange bekannt; vgl. z. B. SCHLENK u. HOLTZ (C. 1917. I. 629).

**Versuche.** Die verwendeten trisubstituierten *Phosphine* wurden nach der GRIGNARD'schen Methode in  $H_2$ -Atmosphäre dargestellt; nur für die Methylverb. wurde Zinkmethyl gewählt. *Tri-n-propylphosphin*, Kp.<sub>12</sub> 72—73°; *Tri-n-butylphosphin* Kp.<sub>16</sub> 121—122°; *Phenyläthylmethylphosphin*, Kp.<sub>12</sub> 74—75°. — *Tetramethylphosphoniumjodid*,  $C_4H_{12}PJ$ . Aus Trimethylphosphin u. Jodmethyl. Aus A. irisierende Blättchen. — *Tetramethylphosphoniumpikrat*,  $C_{10}H_{14}O_7N_3P$ . Aus dem vorigen mit ws. Na-Pikrat. Lange gelbe Nadeln aus W., F. oberhalb 290°. Das aus dem Jodid mit  $Ag_2O$  in W. dargestellte Hydroxyd gab beim Destillieren Methan u. *Trimethylphosphinoxyd*, F. 140—141°, Kp. 210—212°. Identifiziert als *Oxytrimethylphosphoniumtrichloracetat*,  $C_3H_{10}O_3Cl_3P$ , Blättchen aus Lg. F. 64°. Bei der therm. Rk. entstand auch etwas Wasserstoff. — *Trimethyläthylphosphoniumjodid*,  $C_5H_{14}PJ$ . Aus Trimethylphosphin u. Jodäthyl in Ä. Aus A. Blättchen. — *Trimethyläthylphosphoniumpikrat*,  $C_{11}H_{16}O_7N_3P$ . Aus dem vorigen mit Na-Pikrat. Aus W. Nadeln, F. 290°. Das Hydroxyd gab bei der therm. Zers. etwas  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $O_2$  u.  $H_2$ , ferner Methan (kein Äthan) u. *Dimethyläthylphosphinoxyd*, Kp. 223—225°, F. 73—75°. — *Methyltriäthylphosphoniumjodid*,  $C_5H_{12}PJ$ . Aus Triäthylphosphin u. Jodmethyl in Ä. Aus A. Blättchen. — *Methyltriäthylphosphoniumpikrat*,  $C_{13}H_{20}O_7N_3P$ . Aus dem vorigen mit Na-Pikrat. Prismen aus A., F. 239°. Therm. Zers. der Base lieferte Methan (kein Äthan) u. *Triäthylphosphinoxyd*, Kp. 238—240°, F. 46°, Chromat vom F. 99—100°. — *Triäthyl-n-propylphosphoniumjodid*,  $C_7H_{22}PJ$ . Aus Triäthylphosphin u. n-Propyljodid in absol. A. Farblose Nadeln aus A. — *Triäthyl-n-propylphosphoniumpikrat*,  $C_{15}H_{21}O_7N_3P$ . Wie oben. Nadelrosetten aus A., F. 91°. Therm. Zers. der Base lieferte ein Gemisch von Propan u. Äthan u. ein solches von *Triäthyl-* u. *Diäthyl-n-propylphosphinoxyd*. — *Äthyltri-n-propylphosphoniumjodid*,  $C_{11}H_{20}PJ$ . Aus Tri-n-propylphosphin u. Jodäthyl in A. Aus A.-Essigester Nadeln. — *Äthyltri-n-propylphosphoniumpikrat*. Wie oben. Nadeln aus Bzl.-Lg., F. 64°. Therm. Zers. der Base gab ein Gemisch von Äthan u. Propan u. ein nicht erstarrendes Gemenge der korrespondierenden Phosphinoxyde. — *Tri-n-propyl-n-butylphosphoniumjodid*,  $C_{13}H_{26}PJ$ . Aus Tri-n-propylphosphin u. n-Butyljodid in A. durch Erhitzen. Nadeln aus Essigester, F. 239—240°. — *Tri-n-propyl-n-butylphosphoniumpikrat*,  $C_{19}H_{32}O_7N_3P$ . Wie oben. Aus verd. Essigsäure Prismen, F. 67°. Therm. Zers. der Base gab Propan u. Butan u. ein Gemisch von Phosphinoxyden. — *Tri-n-propyl-n-octylphosphonium-chloroaurat*,  $C_{17}H_{35}P_2Cl_4Au$ . Aus dem öligen Bromid (aus Tri-n-propylphosphin u. n-Octylbromid). Aus Lg.-A. Prismen vom F. 38°. Therm. Zers. der Base lieferte 23 Mol-% Octan u. 77 Mol-% Propan. — *Phenyltrimethylphosphoniumjodid*, F. 236° (MICHAELIS, LIEBIG'S Ann. 181 [1876]. 359: F. 205°). Therm. Zers. der Base gab Bzl. u. Trimethylphosphinoxyd. — *Benzyltrimethylphosphoniumbromid*,  $C_{10}H_{16}BrP$ . Aus Trimethylphosphin u. Benzylbromid in Ä. Nadeln aus A.-Lg., F. 229°. Therm. Zers. der Base führte zu Toluol u. Trimethylaminoxid. — *Triphenylbenzylphosphoniumbromid*,  $C_{25}H_{25}BrP$ . Aus Triphenylphosphin u. Benzylbromid. Nadeln aus W. oder A.-Essigester, F. 288°. Therm. Zers. der Base (sie war schon bei 0° merklich) lieferte Toluol u. Triphenylphosphinoxyd, F. 154—156°.

—  $\beta$ -Phenäthyltriäthylphosphoniumpikrat,  $C_{26}H_{36}O_2N_3P$ . Aus dem hygroskop. Chlorid (aus Triäthylphosphin u.  $\beta$ -Phenäthylchlorid in h. A.) mit Na-Pikrat. Prismen aus Chlf.-Lsg., F. 70°. Therm. Zers. der Base lieferte Triäthylphosphin (nachgewiesen durch Überführung in Methyltriäthylphosphoniumpikrat mit Trinitroanisol), Äthan Äthylbenzol, Styrol (isoliert als Dibromid) u. Triäthylphosphinoxid. —  $\beta, \beta$ -Diphenyl-äthyltri-*n*-butylphosphoniumhydroxyd, durch Behandeln der Lsg. des (nicht isolierten) Chlorids (aus Tri-*n*-butylphosphin u.  $\beta, \beta$ -Diphenyläthylchlorid in A. bei 40–45°) mit  $Ag_2O$  gab Tri-*n*-butylphosphin, isoliert als Jodmethylat vom F. 132–133°, u. asymm. Diphenyläthylen, dem 10% asymm. Diphenyläthan beigemischt waren. Erkennung durch den Brechungsindex, ferner durch Ozonisation des ungesätt. Anteils zu Benzophenon (isoliert als Oxim) u. Formaldehyd (isoliert als *p*-Nitrophenylhydrozolon). Das dabei unangegriffen bleibende asymm. Diphenyläthan wurde durch Behandlung mit  $AlCl_3$  zur Identifizierung in 9,10-Dimethylanthracen, F. 181°, übergeführt (im Original fälschlich 9,10-Dimethyl-9,10-dihydroanthracen — d. Ref.; vgl. BARNETT u. MATTHEWS, C. 1926. II. 1034). Ferner bildete sich vielleicht das von HEPP (Ber. Dtsch. chem. Ges. 7 [1874]. 1409) beschriebene Dimere des asymm.-Diphenyläthylens vom F. 180° u. Tri-*n*-butylphosphinoxid. — *n*-Propyltri-*n*-butylphosphoniumhydroxyd gab bei der therm. Zers. Propan u. Butan (Verhältnis 26:74). —  $\omega$ -Carbäthoxytetramethylphosphoniumchlorid,  $C_7H_{16}O_2ClP$ . Aus Trimethylphosphin u. Chloressigsäureäthylester in Ä.-A. Aus Ä.-A. hygroskop. Nadeln vom F. 160° (u. Zers.). —  $\omega$ -Carbäthoxytetramethylphosphoniumpikrat,  $C_{13}H_{18}O_9N_3P$ . Rhomben aus A., F. 124–125°. Bei der therm. Zers. der Base wurde Trimethylphosphinoxid, A., etwas Wasserstoff u. etwas Methan nachgewiesen. (Journ. chem. Soc., London 1929. 2342–57. Okt. 1929. Leeds, Univ.)

BERGMANN.

Christopher Kalk Ingold und Joe Arthur Jessop, Über den Einfluß von Polen und polaren Bindungen auf den Verlauf von Eliminierungsreaktionen. VI. 1,1-Eliminierung beim Abbau quaternärer Ammoniumhydroxyde. (V. vgl. vorst. Ref.) Die im vorst. Ref. wiedergegebenen Überlegungen lassen zwar die Olefinbildg. statt der Paraffinbildg. bei der therm. Zers. von Phosphonium-, nicht aber die Paraffinbildg. statt der normalen Olefinbildg. bei der Zers. von Ammoniumhydroxyden als möglich erscheinen. Daß auch unter den allergünstigsten Bedingungen bei Ammoniumhydroxyden keine „Paraffinspaltung“ stattfindet, zeigen Vff. durch die Unters. von 9-Fluoryltrimethyl- u. -triäthylammoniumhydroxyd. In keinem Falle entstanden auch nur Spuren von Fluoren u. einem Aminoxyd; in ersterem Falle bildete sich Trimethylamin u. 9-Fluoryldimethylamin, während statt des erwarteten Fluorens Di-9-fluoryläther erhalten wurde. Ein beträchtlicher Anteil des Materials trat als Dibiphenylenäthen auf. Ebenso verhielt sich die Äthylverb.; Äthylen oder Diäthyl-9-fluorylamin konnten jedoch nicht aufgefunden werden. Es liegt hier der erste Fall einer Rk. vor, wo am selben C-Atom zwei Liganden bei der therm. Zers. von Ammoniumhydroxyden abgespalten werden.

Versuche. Trimethyl-9-fluorylammoniumbromid,  $C_{16}H_{18}NBr$ . Aus 9-Bromfluoren (aus Fluorenol in Eg. mit  $\text{Vg.}-HBr$ ) u. alkoh. Trimethylamin. F. 189–190°. — Pikrat,  $C_{22}H_{30}O_7N_4$ . Aus dem vorigen mit wss. Na-Pikrat. Bei der therm. Zers. der Base (tiefrote Lsg.) entstand Trimethylamin, Dimethyl-9-fluorylamin,  $C_{15}H_{15}N$ , auch aus 9-Bromfluoren mit Dimethylamin erhältlich, F. 49–50°, Pikrat,  $C_{21}H_{18}O_9N_4$ , F. 203–204°, Dibiphenylenäthen, gereinigt über das Pikrat, ferner Difluoryläther, identifiziert durch Verwandlung in 9-Bromfluoren u. Trimethyl-9-fluorylammoniumpikrat, u. eine unaufgeklärte, orangefarbene Substanz, F. > 280°. — Triäthyl-9-fluorylammoniumpikrat,  $C_{25}H_{30}O_7N_4$ . Darst. wie oben. Platten aus A., F. 166°. Die Base gab bei der therm. Zers. (tiefrote Lsg.) Triäthylamin, isoliert als Pikrat, u. Dibiphenyläthen. (Journ. chem. Soc., London 1929. 2357–61. Okt. Leeds, Univ.) BERG.

Herbert Henry Hodgson und Wolf Rosenberg, 2'-Nitro-2- und -4-aminodiphenylsulfid und 4'-Nitro-2- und -4-aminodiphenylsulfid. Darst. der Nitroamino-diphenylsulfide,  $C_{12}H_{10}O_2N_2S$ , durch Kochen des betr. Diaminodiphenylsulfids mit Na u. Umsetzung des entstandenen  $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot SNa$  mit Chlornitrobenzol. Konst.-Ermittlung durch Red. zu den bekannten Diaminodiphenylsulfiden. — 2'-Nitro-2-aminodiphenylsulfid. Hellgelbe Tafeln aus A. F. 81,5°. In  $H_2SO_4$  gelb, in A. grünlichgelb, mit Chlorwasser braun. — 2'-Nitro-4-aminodiphenylsulfid. Goldbraune Tafeln aus A. F. 102°. In  $H_2SO_4$  rot, beim Erhitzen blau u. violett; in A. braungelb, mit Chlorwasser hellbraun. — 4'-Nitro-2-aminodiphenylsulfid. Braungelbe Prismen aus A. F. 93°. In  $H_2SO_4$  orange, in A. grünlichgelb, mit Chlorwasser dunkelbraun. —

*4'-Nitro-4-aminodiphenylsulfid*. Hellorange gelbe Blättchen. F. 143°. In  $H_2SO_4$  rot-orange, in A. grünlichgelb, mit Chlorwasser hellbraun. — *2,4'-Diaminodiphenylsulfid*. Prismen aus verd. A. F. 62,5°. (Journ. chem. Soc., London 1930. 180—81. Jan. Huddersfield, Techn. Coll.) OSTERTAG.

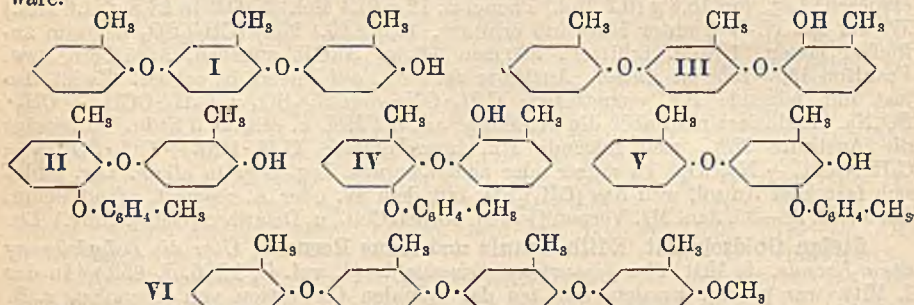
**Tadae Shono**, *Über die Kondensationsprodukte aus Phenolen und Aldehyden. XV. Beziehung zwischen dem Prozentgehalt an m-Isomerem in dem verwendeten Kresol und den Eigenschaften des Kondensationsproduktes*. (XIV. vgl. C. 1929. II. 1543.) Für die Darst. von synthet. Harzen aus techn. Kresol u. Formaldehyd ist ein Geh. von 60—70% an *m*-Kresol am günstigsten. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 33. 24 B. Jan. Osaka, Munic. Inst. of Techn. Res.) LINDENBAUM.

**Harry F. Lewis, Sherman Shaffer, Wesley Trieschmann und Howard Cogan**, *Methylierung von Phenol durch Dimethylsulfat*. Folgendes Verf. hat sich als brauchbar erwiesen: Lsg. von 18,8 g (0,2 Mol.) Phenol u. 12 g (0,3 Mol.) NaOH in 28,8 g (1,6 Mol.) W. auf sd. W.-Bad unter Rückfluß erhitzen, 12,6 g (0,1 Mol.)  $(CH_3)_2SO_4$  langsam zufließen lassen, 1 Stde. erhitzen, 300 ccm 1%ig. NaOH zugeben, ausäthern usw. Fraktion 150—155° ist *Anisol*. Ausbeute ca. 55%, auf Phenol berechnet. Es ist also fast nur folgende Rk. eingetreten:  $C_6H_5 \cdot ONa + (CH_3)_2SO_4 = C_6H_5 \cdot OCH_3 + CH_3 \cdot SO_3Na$ . Reduziert man aber die W.-Menge auf 0,2 Mol. u. erhitzt 5 Stdn., so beträgt die Ausbeute 90%, weil folgende Rk. hinzukommt:  $C_6H_5 \cdot ONa + CH_3 \cdot SO_3Na = C_6H_5 \cdot OCH_3 + Na_2SO_4$ . In saurer oder neutraler wss. Lsg. oder in alkoh. Lsg. bildet sich fast kein Anisol, weil das  $(CH_3)_2SO_4$  mit dem W. oder A. reagiert. (Ind. engin. Chem. 22. 34—36. Jan. Mt. Vernon [Iowa], Cornell Coll., u. Delaware [Ohio], Univ.) LB.

**Stefan Goldschmidt, Edith Schulz und Hans Bernard**, *Über die Dehydrierung des o-Kresols*. 5. Mitt. *über einwertigen Sauerstoff*. (4. vgl. C. 1926. I. 653.) In der 1. Mitt. war gezeigt worden, daß bei der gelinden Oxydation von Phenolen, z. B. mit  $PbO_2$ , tiefgefärbte Prodd. entstehen. Diese Erscheinungen haben Vff. am *o*-Kresol studiert, weil dessen Farbkr. relativ beständig ist. Die Einw. von  $PbO_2$  auf *o*-Kresol in Ä. (+ etwas Eg.) verläuft nicht einheitlich. Die Lsg. färbt sich tiefblaurot u. wird durch Phenylhydrazin oder Hydrazobenzol sofort entfärbt, so daß das gefärbte Prod. titriert werden kann. Da sich die Oxydationsprodd. selbst zur Isolierung als zu unbeständig erwiesen, wurden ihre Leukoverbb. mittels Phenylhydrazins dargestellt. Vff. erhielten 2 Prodd.: 1. *Di-o-kresol* (3,3'-Dimethyl-4,4'-dioxydiphenyl), entstanden aus *Di-o-kresochinon*, welches sich auch selbst nachweisen ließ. 2. Ein *röliches Harz*, das zwar nicht kristallisiert, aber durch Dest. gereinigt werden kann u. das Leukoprod. des blauroten Dehydrierungsprod. ist, da es durch  $PbO_2$  zu diesem reoxydiert wird. Das Leukoprod. besitzt die Zus.  $C_{21}H_{20}O_3$ , enthält also 3 Kresolkerne. Es ist l. in Lauge, mit  $(CH_3)_2SO_4$  methylierbar u. enthält auf Grund quantitativer Best. 1 OH. Folglich müssen 2 O an der Verknüpfung der Kerne beteiligt sein. Peroxybindung ist wegen der Destillierbarkeit der Verb. auszuschließen, u. da diese gegen HJ, selbst bei 200°, beständig ist, muß ein rein aromat. Äther vorliegen. Nimmt man nur *o*- u. *p*-Verkettung an, so sind 5 Isomere (I—V) denkbar. Die Annahme eines rein aromat. Äthers wird noch dadurch gestützt, daß auch Phenol mit  $PbO_2$  in Ä. eine unbeständige Färbung gibt. — Vff. haben versucht, die O-Bindungen durch Erhitzen mit Na zu spalten. Aber das OH reagierte mit Na, u. das Salz verkohlte. Ein besseres Resultat wurde erhalten, als die äth. Lsg. des Reinharzes mit fl. K-Na-Legierung im N-Strom behandelt u. nach beendeter H-Entw. (gelbbraunes Salz) u. Zuschmelzen 14 Tage geschüttelt wurde. Neben viel Schmieren wurden nur ca. 8% Kresol gefunden. Gaben diese Verss. auch keine Auskunft über den Ort der Verknüpfung, so stellten sie doch die Natur des Leukoprod. als aromat. Äther sicher. Um sich die Bldg. eines solchen Oxyäthers zu erklären, muß man annehmen, daß zuerst das Radikal  $C_6H_4(CH_3) \cdot O \cdot \cdot \cdot$  (Aroxyl) entsteht, welches sich teilweise in das Radikal  $H \cdot C_6H_3(CH_3) : O$  (Ketomethyl, *p*- oder *o*-chinoid) umlagert (vgl. die früheren

Mitt.). Durch Verkettung dieser Radikale, erneute Oxydation u. Verkettung entstehen die Oxyäther I—V (näheres vgl. Original). — Das Leukoprod. wird durch  $PbO_2$  in Ä. (+ Eg.) zu 86% in das rote Oxydationsprod. zurückverwandelt. Letzteres ist also ein Radikal, u. zwar nach Bldg. u. Verh. ein *Aroxyl*, denn es ist unempfindlich gegen Luft-O, reagiert schon bei tiefer Temp. mit Hydrazobenzol u. addiert Triphenylmethyl unter Entfärbung. Es steht in Lsg. mit seinem Dimeren im Gleichgewicht, wofür letzteres fast ganz auf Seiten des Radikals liegt. Dies folgt auch daraus, daß die Abweichungen vom BEERSchen Gesetz nicht mehr sicher feststellbar sind. —

Vf. sind sodann zur Synthese dieser Oxytrityl-Äther übergegangen, wobei sie sich der ULLMANN'schen Rk. bedient haben: Kondensation von Bromaryl u. Phenol durch Kalischmelze unter Zusatz von etwas Cu. In den meisten Fällen wurden zuerst die Methyl-Äther dargestellt u. dann mit HJ verseift. Bei fast allen Kondensationen entstanden reichlich Nebenprodd. Aus gewissen Gründen wurden zunächst I u. V synthetisiert. Keines von beiden zeigt mit PbO<sub>2</sub> in Ä. die rote Oxydationsfarbe des obigen Leukoprod., welches demnach nicht I oder V, sondern einer der 3 anderen Oxytrityl-Äther sein muß. Hervorzuheben ist noch, daß die geradlinigen Oxytrityl-Äther sehr unbeständige blaue Oxydationslsgg. liefern, wie Hydrochinon- u. Brenzcatechinmonomethyl-Äther. Da das Leukoprod. 10—15° höher sd. als I u. V, wurde auch noch der 4-kernige Äther VI dargestellt. Dessen Eigg. sind nicht so, daß für das Leukoprod. etwa ein 4. Kern in Frage käme, der auch mit den analyt. Befunden unvereinbar wäre.

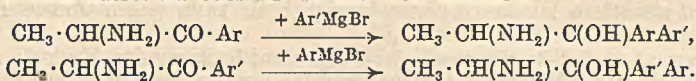


Versuche. *Leukoprod.* C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>. Lsg. von 90 g o-Kresol in 9 l feuchtem Ä. + 400 ccm Eg. auf -10° kühlen, ohne weitere Kühlung mit 1600 g PbO<sub>2</sub> schütteln u. durch Titrieren mit ca. 1/50-n. Hydrazobenzollsg., event. auch einfach aus der Farb-tiefe den höchsten Oxydationswert ermitteln, welcher nach 30—40 Min. erreicht ist. Tiefrote Lsg. rasch in 50 g Phenylhydrazin absaugen, gelbe Lsg. mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, W., Soda u. W. waschen, mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> trocknen, verdampfen, Kresol mit W.-Dampf entfernen, wss. Lsg. noch w. abgießen (scheidet Di-o-kresol aus), Harz mit h. W. waschen, trocknen, pulvern, mit 2 Teilen Sand mischen, im Soxhlet nacheinander mit PAe. (Kp. 30—50°), Bzn. (Kp. 60—70°) u. Bzn. (Kp. 90—100°) extrahieren. Rückstände der Extrakte (getrennt) in k. CCl<sub>4</sub> lösen, wobei noch etwas Dikresol zurückbleibt, dann im Hochvakuum u. N-Strom mehrmals fraktionieren. Das erhaltene Reinharz zeigte Kp.<sub>0.15</sub> 185—196°, ist l. in 2-n. NaOH u. organ. Solvenzien, gepulvert hellgelb, wird aber bald klebrig u. braun, zers. sich bei 200° unter Bldg. von Kresol u. kohligem Prod. — 4-Brom-o-kresol (OH in 1). Aus o-Kresol u. Br in CCl<sub>4</sub>, nach ca. 15 Min. Nd. absaugen, mit W. waschen, abpressen, aus Bzn. umkrystallisieren. — 1-Methyl-2-methoxy-5-o-kresoxybenzol, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. 20 g o-Kresol u. 8,4 g KOH bis zur Lsg. auf ca. 160° erhitzen, 1 g Cu u. 30 g 4-Brom-o-kresolmethyl-Äther zugeben, 7 Stdn. auf 250° erhitzen, mit verd. NaOH u. Ä. aufarbeiten u. fraktionieren. Kp.<sub>11</sub> 170—179°, Prismen aus CH<sub>3</sub>OH, F. 44—44,5°. — 1-Methyl-2-oxo-5-o-kresoxybenzol, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. 1. Voriges mit HJ (D. 1,7) u. Acetanhydrid stark 2 Stdn. kochen, mit SO<sub>2</sub> entfärben, in Ä. aufnehmen. 2. Durch direkte Synthese wie vorst. mit 4-Brom-o-kresol (Erhitzungsdauer 1 Stde.), nach Zusatz von W. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ansäuern, ausäthern. Kp.<sub>11</sub> 187—196°, allmählich erstarrend, Platten aus PAe., F. 46°. Mit PbO<sub>2</sub> in Ä. stahlblaue, sehr vergängliche Färbung, nicht dem BEERSchen Gesetz folgend, bei -21° starke Aufhellung (Radikal). — 2-Methoxy-5,5'-trityl-Äther, C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> (nach I). Aus vorigem mit 4-Brom-o-kresolmethyl-Äther wie oben. Kp.<sub>0.3</sub> 179—191°, zähes, gelbes Öl, nach 1/2 Jahr erstarrt, dann aus CH<sub>3</sub>OH, F. 49,5—50°. — 2-Oxy-5,5'-trityl-Äther, C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> (I). Aus vorigem mit HJ wie oben. Kp.<sub>0.13</sub> 170—188° (im N-Strom), sehr zähes Öl, l. in 2-n. NaOH. Mit PbO<sub>2</sub> in Ä. stahlblau, sehr vergänglich nach rot, dann gelb, bei -21° sofort rot. — 2-Methoxy-5,5',5''-tetra-trityl-Äther, C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> (VI). Aus I u. 4-Brom-o-kresolmethyl-Äther wie oben (235°, 4 Stdn.). Kp.<sub>0.13</sub> 220—238°, gelbes, sehr zähes Öl. Entmethylierungsprod. gab mit PbO<sub>2</sub> in Ä. dieselben Erscheinungen wie I. — 1-Methyl-2-methoxy-3,5-di-o-kresoxybenzol, C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> (nach V). Aus 4,6-Dibrom-o-kresolmethyl-Äther (Darst. nach KOHN u. SEGEL, C. 1926. II. 566) u. o-Kresol wie oben. Kp.<sub>0.2</sub> 165—177°, gelbes Öl. Aus



dem Vorlauf schied sich bei längerem Stehen obiges 1-Methyl-2-methoxy-5-o-kresoxybenzol aus. Der Rückstand lieferte eine *Verb.*  $C_{20}H_{28}O_4$ , Kp.<sub>0.2</sub> 220—240°. Die Bldg. dieser Nebenprodd. ist unklar. — 1-Methyl-2-oxy-3,5-di-o-kresoxybenzol,  $C_{21}H_{20}O_3$  (V). Aus vorigem mit HJ. Kp.<sub>0.2</sub> 173—181°, gelbes Öl. Oxydationsfarbe schwach rötlich-gelb. — *Di-o-kresol.* Aus dem mit Bzn. extrahierten Harz-Sandgemisch durch Ausziehen mit Bzl. u.  $CCl_4$  u. Hochvakuumdest. Krystalle aus  $CCl_4$ , F. 160—161°. — *Di-o-kresochinon* oder 3,3'-Dimethyl-4,4'-diphenochinon,  $C_{14}H_{12}O_2$ . Voriges mit  $PbO_2$  in Bzl. 5 Min. kochen, rasch filtrieren. Rötliche Nadelbüschel, Zers. bei 150°. Wurde auch direkt aus o-Kresol erhalten: In feuchtem Ä. (+ Eg.) mit  $PbO_2$  5 Min. geschüttelt, blutrote Lsg. 6 Stdn. stehen gelassen (Entfärbung),  $PbO_2$ -Schlamm nach Trocknen mit Chlf. extrahiert. (LIEBIGS Ann. 478. 1—21. 27/1. Karlsruhe, Techn. Hochsch.) LB.

M. Tiffeneau, Jeanne Lévy und E. Ditz, *Über einige Paare von stereoisomeren Aminoalkoholen. Ausschließliche Gewinnung jedes Isomeren.* Nach TIFFENEAU u. LÉVY (C. 1928. I. 331) kann man von den trisubstituierten Glykolen  $R \cdot CH(OH) \cdot C(OH)R'R''$ , welche in 2 Racemformen auftreten können, willkürlich die eine oder andere Form erhalten, wenn man bei ihrer Synthese aus den Ketonalkoholen die Radikale  $R'$  u.  $R''$  in verschiedener Reihenfolge einführt (vgl. auch MC KENZIE u. Mitarbeiter, C. 1929. II. 1528). Bei den Alkoholen vom Typus  $RR'CH \cdot C(OH)R''R'''$  wurde dasselbe festgestellt. Offenbar müssen 2 benachbarte asymm. C-Atome vorhanden sein, von denen wenigstens eines Träger einer tert. Alkoholfunktion ist. Vff. haben die Unterss. auf einige Aminoalkohole vom Typus  $CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot C(OH)ArAr'$  ausgedehnt. Auch von diesen entsteht ausschließlich die eine oder andere Racemform, je nachdem man zuerst Ar oder Ar' in das Mol. einführt:



Zur Kontrolle haben Vff. mit den Aminoketonen  $CH_2(NH_2) \cdot CO \cdot Ar$  u.  $CH_2(NH_2) \cdot CO \cdot Ar'$ , welche keinen asymm. C enthalten, dieselben Umwandlungen vorgenommen u., wie zu erwarten, in beiden Fällen denselben rac. Aminoalkohol  $CH_2(NH_2) \cdot C(OH)ArAr'$  erhalten. Das in obigen Aminoketonen bereits vorhandene asymm. C-Atom bewirkt, daß die Addition der Organo-Mg-Verb. an den Keton-O unsymm. verläuft. — 1-Phenyl-1-[p-methoxyphenyl]-2-aminopropanol-(I),  $CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot C(OH)(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ .  $\alpha$ -Isomeres: Aus Aminopropiophenonhydrochlorid u.  $CH_3O \cdot C_6H_4MgBr$ . F. 77 bis 78°. Hydrochlorid, aus A. + Ä., F. 264—266°. Pikrat, F. 198—199°.  $\beta$ -Isomeres: Aus Amino-p-methoxypropiophenonhydrochlorid (dieses durch Red. von Isonitrosopropiophenon mit  $SnCl_2$ ; F. 232°) u.  $C_6H_5MgBr$ . F. 74—75°. Hydrochlorid, F. 255—257°. Pikrat, F. 205°. — 1-Phenyl-1-p-tolyl-2-aminopropanol-(I),  $CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot C(OH)(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ .  $\alpha$ -Isomeres: Aus Aminopropiophenonhydrochlorid u.  $CH_3 \cdot C_6H_4MgBr$ . F. 65—66°. Hydrochlorid, F. 249—250°. Pikrat, F. 209°.  $\beta$ -Isomeres: Aus Amino-p-methylpropiophenonhydrochlorid (dieses aus der Isonitrosoverb. wie oben; F. 247°) u.  $C_6H_5MgBr$ . F. 95°. Hydrochlorid, F. 275°. Pikrat, F. 132°. (Compt. rend. Acad. Sciences 190. 57—59. 6/1.) LINDENBAUM.

E. Fournau und Charles E. Barrelet, *Über drei Homologe des Ephedrins.* Vff. beschreiben die Darst. der Verbb.  $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$  (I),  $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$  (II) u.  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH[N(CH_3)_2] \cdot CH(OH) \cdot CH_3$  (III), die Umwandlung von I in das dem Pseudoephedrin entsprechende Diastereoisomere u. die opt. Spaltung von I. — Propylphenylketon. Aus Butyrylchlorid, Bzl. u.  $AlCl_3$ . Kp. 220°, Kp.<sub>17</sub> 113—115°. —  $\alpha$ -Brompropylphenylketon, Kp.<sub>23</sub> 154°.  $\alpha$ -Methylaminopropylphenylketon. HCl-Salz, F. 192—193°. Pikrat, gelbe Prismen aus verd. A. F. 133°. Katalyt. Red. liefert  $\alpha$ -Methylaminopropylphenylcarbinol (I), Nadeln, F. 92°. HCl-Salz, Prismen, F. 201°. Pikrat. Tiefgelbe Prismen aus 50%ig. A. F. 168°. Die opt. Spaltung war mit Weinsäure nicht zu erreichen, wohl aber mit rechtsdrehender Phenylmethylglycinamidarsäure. Das Salz des linksdrehenden Carbinols krystallisiert zuerst, es hat  $[\alpha]_D^{25} = -1^\circ 43'$  (in W.). Linksdrehende Form von I. Nadeln, F. 43°. HCl-Salz, Prismen aus W., F. 236—237°,  $[\alpha]_D^{25} = -37^\circ 14'$  (in W.; c = 1,3). Rechtsdrehende Form von I. HCl-Salz, Prismen aus A. + Aceton. F. 236°,  $[\alpha]_D^{25} = +36^\circ 30'$  (in W.; c = 1,7). Auf den Blutdruck in der Kaninchencarotis wirkt die linksdrehende Form stärker als die rechtsdrehende, aber schwächer als natürliches Ephedrin (0,8:0,6:2,1); Dauer der Wrkg. 32, 24, 58". — Pseudoform von I. Aus dem HCl-Salz von I mit 25%ig. HCl bei 100°. Findet sich auch in den Mutterlaugen von der Darst. von I. Trennung

von I u. Pseudoform durch Krystallisation der Pikrate aus verd. A. Nadeln aus Ä.-Pac., F. 81°. HCl-Salz, Tafeln aus Aceton, F. 145°. *Pikrat*, citronengelbe Blättchen, F. 149°. Die Gruppen OH u. NHCH<sub>3</sub> stehen wahrscheinlich in I in trans-, in der Pseudoform in cis-Stellung. — *Isovalerylbenzol*. Aus Bzl., Isovalerylchlorid u. AlCl<sub>3</sub>. Ausbeute 65%. *α-Bromisovalerylbenzol*. Krystalle aus 90%ig. A., F. 52°, Kp. 145—155°. *α-Methylaminoisovalerylbenzol*, HCl-Salz, Krystalle aus A.-Aceton, F. 211°. *Pikrat*, hellgelbe Prismen aus verd. A., F. 144°. — *α-Methylaminoisobutylphenylcarbinol* (II). HCl-Salz, F. 252°. *Pikrat*, F. 133°. — *Brombenzylacetone* C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>·CHBr·CO·CH<sub>3</sub>, Kp.<sub>30</sub> 158°. Reizt stark zu Tränen. Daraus *Dimethylaminobenzylacetone* (Kp.<sub>20</sub> 160°, HCl-Salz, Krystalle aus Aceton, F. 173°. *Pikrat*, Krystalle aus W., F. 142°) u. *γ-Oxy-β-dimethylaminobutylbenzol* (III) (HCl-Salz, Krystalle aus A. + Aceton, F. 177°, HCl-Salz der Benzoylverb., F. 182°; *Jodmethylat*, F. 191°; *Pikrat*, F. 120°), sowie in schlechter Ausbeute (14%) *Methylaminobenzylacetone* (Kp.<sub>20</sub> 150°, HCl-Salz, F. 146°, *Pikrat*, F. 162°) u. *γ-Oxy-β-methylaminobutylbenzol* (HCl-Salz, F. 147°, *Pikrat*, F. 145°). (Anal. Soc. Espanola Fisica Quim. 27. 500—07. Bull. Soc. chim. France [4] 47. 72—86. Jan. 1930. Paris. Inst. PASTEUR.) OSTERTAG.

**A. H. Parijs**, Verdrängung der Aldehydgruppe im Piperonal und seinen Derivaten. Durch Nitrierung, Chlorierung u. Bromierung des Piperonals entstehen als Hauptprodd. *6-Nitro-, 6-Chlor- u. 6-Brompiperonal*. Unter dem Einfluß der Methylendioxygruppe wird jedoch die Aldehydgruppe teilweise verdrängt u. durch NO<sub>2</sub>, Cl, Br ersetzt. Ggw. von Eg. wirkt dieser Verdrängung bis zu einem gewissen Grade entgegen, besonders bei der Nitrierung. Völlige Verdrängung der Aldehydgruppe tritt bei der Nitrierung von 6-Chlor- u. 6-Brompiperonal ein. In den so gebildeten *4-Nitro-5-halogenbrenzcatechinmethylenäthern* ist das Halogen beweglich u. kann gegen andere Reste ausgetauscht werden.

**Versuche. 6-Nitropiperonal.** 25 g Piperonal in 25 ccm w. Eg. gel., abgekühlt, 250 ccm eisgekühlte HNO<sub>3</sub> (D. 1,4) zugegeben, bis zur Lsg. geschüttelt, in W. gegossen, Nd. mit NaHSO<sub>3</sub>-Lsg. behandelt. Ungel. Teil (ca. 5 g) war *4-Nitrobrenzcatechinmethylenäther*, aus A., F. 145°. Lsg. lieferte mit Soda oder NaOH 26,4 g Nitropiperonal, aus A., F. 98°. — *Azin*, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>. Mit N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Sulfat. Hellgelbe Krystalle aus Pyridin, Zers. bei ca. 257°, meist unl. — *Phenylhydrazon*, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, rote Krystalle aus Pyridin, F. 218,5° (Zers.). — *p-Nitrophenylhydrazon*, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, rot, krystallin. aus Pyridin, F. 248° (Zers.). — *Semicarbazone*, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, gelbe Krystalle aus Pyridin, Zers. bei 272,5—278°. — *Semioxamazon*, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, gelb, F. 325° (Zers.), fast unl. — *6-Chlorpiperonal*. Das Verf. von ROBINSON u. Mitarbeitern (Journ. chem. Soc., London 111 [1917]. 948) wurde vereinfacht. Lsg. von 25 g Piperonal in 50 ccm Eg. chloriert, bis das Gemisch fast fest war, mit wenig A. u. Ä. gewaschen. Nadeln aus A., F. 115°. Sämtliche Mutterlaugen stark eingengt, mit W. gefällt, Nd. mit NaHSO<sub>3</sub>-Lsg. behandelt. Lsg. lieferte noch etwas Chlorpiperonal. Ausbeute 19 g. Rückstand (2,5 g) war *4,5-Dichlorbrenzcatechinmethylenäther*, aus A., F. 80—81°. — *Azin*, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, gelbe Krystalle aus Nitroblz., F. 303° (Zers.), swl. — *Phenylhydrazon*, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Krystalle aus verd. A., F. 117—118°. — *p-Nitrophenylhydrazon*, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl, orangefarben, swl. Nd., F. 281—282° (Zers.). — *Semicarbazone*, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl, aus Nitroblz., F. 280° (Zers.). — *Semioxamazon*, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl, F. 299° (Zers.), swl. — *6-Chlorpiperonylidendiäcetal*, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>Cl. Lsg. des Aldehyds in w. Acetanhydrid mit einigen Tropfen konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzen (dunkelgrün), in Eiswasser gießen. Krystalle aus Chlf., F. 133°. — *4-Nitro-5-chlorbrenzcatechinmethylenäther*. Durch Nitrierung des 6-Chlorpiperonals nach ROBINSON (l. c.). Das Cl wurde ausgetauscht gegen NH<sub>2</sub>, NHCH<sub>3</sub>, NHC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, NHC<sub>3</sub>H<sub>7</sub> u. N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, u. zwar durch Erhitzen mit den Aminen in A. im Rohr auf 100—135°. Diese Verb. waren ident. mit den aus 4,5-Dinitrobrenzcatechinmethylenäther erhaltenen u. schon beschriebenen. Da die Konst. der letzteren Verb. bewiesen ist, so ist damit auch die Konst. des 4-Nitro-5-chlorbrenzcatechinmethylenäthers u. des 6-Chlorpiperonals gesichert. Der Austausch des Cl in der Nitrochlorverb. erfolgt übrigens merklich schwerer als der des NO<sub>2</sub> in der Dinitroverb. — *6,6'-Dinitro-3,4,3',4'-di-[methylendioxy]-diphenylsulfid*, C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. In w. alkoh. Lsg. des vorigen alkoh. Lsg. von (Na<sub>2</sub>S + S) tropfen, dunkelviolett. Nd. mit W. u. A. waschen, wodurch er gelb wird, dann mit W. u. A. kochen. Gelbe Nadeln aus Toluol, F. 267° (Zers.). Dieselbe Verb. entsteht auch mit Na<sub>2</sub>S bei längerem Stehen, indem sich wahrscheinlich infolge teilweiser Red. der NO<sub>2</sub>-Gruppe Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub> bildet. — *4-Amino-5-chlorbrenzcatechinmethylenäther*, C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>NCl. Aus der Nitrochlorverb. mit SnCl<sub>2</sub> u. konz. HCl in etwas A. Bei längerem Stehen fällt das *Hydrochlorid*, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>NCl<sub>2</sub>, aus, Nadeln aus HCl (1:1),

bei ca. 189° gelb, bei ca. 247° schwarz, F. 254—255° (Zers.), sll. in W. Daraus mit NH<sub>4</sub>OH das freie Amin, Nadeln aus W., F. 99°. — *6-Brompiperonal*. Verf. von ROBINSON (l. c.) vereinfacht. Lsg. von 50 g Piperonal in 100 ccm Eg. unter Kühlung mit 20 ccm Br in 50 ccm Eg. versetzt, nach längerem Stehen ausgeschiedenen Aldehyd abfiltriert, Filtrat mit W. gefällt, Nd. mit NaHSO<sub>3</sub>-Lsg. erwärmt. Lsg. lieferte den Rest des Aldehyds, im ganzen 33 g. Ungel. blieben 9,5 g *4,5-Dibrombrenzcatechinmethyläther*, aus A., F. 85°. — *Azin*, C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, F. 252° (Zers.). — *p-Nitrophenylhydrazon*, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Br, orangefarbene Krystalle, F. 253° (Zers.). — *Semicarbazon*, C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Br, F. 230° (Zers.). — *Semioxamazon*, C<sub>10</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Br, F. 278—279° (Zers.). — *4-Nitro-5-brombrenzcatechinmethyläther*. Durch Nitrierung des 6-Brompiperonals nach JONES u. ROBINSON (Journ. chem. Soc., London 111 [1917], 918). Durch Austausch des Br erhält man dieselben Verbb. wie aus der Nitrochlorverb., jedoch verlaufen die Rk. langsamer, in Übereinstimmung mit bekannten Erfahrungen. — *3,4-Dinitro-5-brombrenzcatechinmethyläther*. Aus 4 g 6-Brompiperonal mit Gemisch von 50 ccm absol. HNO<sub>3</sub> u. 25 ccm Eg. im Kältegemisch. Aus A., F. 172° (vgl. JONES u. ROBINSON, l. c.). — *3-Nitro-4-methylamino-5-brombrenzcatechinmethyläther*, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Br. Aus vorigem in A. mit 33%<sub>ig.</sub> alkoh. CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>-Lsg. (Rohr, 100°, 2 Stdn.), Filtrat von schwarzem Prod. mit W. fällen. Rotbrauner Nd. Aus A., F. 167° (Zers.). (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 49. 17—32. 15/1.)

LINDENBAUM.

**A. H. Parijs**, *Öffnung des Methylendioxyringes*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. zeigt an Hand der Literatur, daß der am arom. Kern befindliche Methylendioxyring geöffnet werden kann durch Säuren (HCl, HJ, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), Alkalien, RMgX, Cl u. Halogenverb. des S u. P. — *6-Nitropiperonal* läßt sich weder weiter nitrieren, noch kann die Aldehydgruppe durch NO<sub>2</sub> ersetzt werden. Verwandelt man aber die Aldehydgruppe in CH(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> u. läßt auf dieses Acetat HNO<sub>3</sub> wirken, so entsteht unter Öffnung des Methylendioxyringes *6-Nitroprotocatechualdehyd*. Es ist dies das 1. Beispiel, in welchem HNO<sub>3</sub> diese Ringöffnung bewirkt. Analog kann *6-Brompiperonal* in *6-Bromprotocatechualdehyd* übergeführt werden. — *6-Nitropiperonylidendiacetat*, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>8</sub>N. Lsg. des Aldehyds in schwach w. Acetanhydrid mit Tropfen konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzen (grün, rot fluoreszierend), in W. gießen. Gelbe Krystalle aus Chlf., F. 142°. Wird durch w. 5%<sub>ig.</sub> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wieder verseift. — *6-Nitroprotocatechualdehyd*, C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>5</sub>N. 4 g des vorigen in Gemisch von je 20 ccm absol. HNO<sub>3</sub> u. Acetanhydrid bei unter -5° eintragen, auf Eis gießen, Nd. mit 5%<sub>ig.</sub> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter Zusatz von Kohle kochen. Hellgelbe Kryställchen aus 20%<sub>ig.</sub> A., F. 203° (Zers.). Lsg. in NaOH rotviolett. Mit FeCl<sub>3</sub> dunkelgrün, auf Zusatz von Alkali dunkelrot. Mit Pb-Acetat roter Nd. Mit Aceton u. Alkali Bldg. von Tetraoxyindigo. — *Azin*, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>. Mit N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Sulfat in verd. A. Orange gelb, amorph, Dunkel färbung ab ca. 241°, kein F. — *Semicarbazon*, C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>, orangefarbiger Nd., F. 254° (Zers.). — *Phenylhydrazon*, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, rotbrauner Nd., F. 203° (Zers.). — *p-Nitrophenylhydrazon*, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, roter Nd., F. 290° (Zers.). Alkal. Lsgg. dunkelviolettbraun. Mit Pb-Acetat in A. braunviolettroter Nd. — *6-Brompiperonylidendiacetat*, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>8</sub>Br. Darst. wie oben. Krystalle aus Chlf., F. 128°. — *6-Bromprotocatechualdehyd*, C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>5</sub>Br. Aus vorigem wie oben. Voriges braucht nicht erst isoliert zu werden; man versetzt das Rk.-Gemisch unter starker Kühlung mit HNO<sub>3</sub>-Acetanhydrid usw. Hellgelbe Krystalle aus 20%<sub>ig.</sub> A., F. 220°. Mit FeCl<sub>3</sub> dunkelgrün, auf Zusatz von Alkali dunkelrot. Mit Bromwasser weißer Nd. — *Azin*, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, F. 251° (Zers.). — *Semicarbazon*, C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Br, hellgelb, F. 239° (Zers.). — *p-Nitrophenylhydrazon*, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Br, rot, F. 243° (Zers.).

Sodann wurde die Öffnung des Methylendioxyringes mittels CH<sub>3</sub>ONa untersucht. Wird *Piperonal* mit CH<sub>3</sub>ONa-Lsg. 4 Stdn. im Rohr auf 100° erhitzt, so tritt keine Spaltung ein, sondern als Hauptprod. entstehen *Piperonylsäure*, aus A., F. 234 bis 235°, u. *Piperonylalkohol*, aus Bzl.-PAc., F. 57°. Piperonal erleidet also, wie Benzaldehyd, die CANNIZZAROSCHE Rk. Daneben bilden sich kompliziertere Prodd. — Wird *4,5-Dinitrobrenzcatechinmethyläther* (vgl. ROBINSON, Journ. chem. Soc., London 111 [1917], 929) mit CH<sub>3</sub>ONa-Lsg. einige Min. gekocht, so bildet sich ein Na-Salz, welches, in wss. Lsg. mit HCl zers., das von ROBINSON (Journ. chem. Soc., London 113 [1918], 648) auf anderem Wege dargestellte *4,5-Dinitroguajacol*, C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, liefert, aus CH<sub>3</sub>OH hellgelb, krystallin., F. 177°. Wird durch CH<sub>3</sub>J in CH<sub>3</sub>ONa-Lsg. (Rohr, 100°) zum *4,5-Dinitroveratrol* methyliert. Obiger Methyläther erleidet also Ringspaltung analog dem 4-Nitrobrenzcatechinmethyläther (ROBINSON, l. c.). — *4,5-Dinitro-2-äthoxyphenol*, C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. Ebenso mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa-Lsg. Aus W. (Kohle) hellgelb, F. 113°. Daneben bilden sich reichlich bakelitartige Prodd. infolge Kondens.

sation mit dem abgespaltenen  $\text{CH}_2\text{O}$ . — 4,5-Dibrombrenzcatechinmethylenäther wird durch  $\text{CH}_3\text{ONa}$  (100°, 33 Stdn.) nicht angegriffen. 6-Nitropiperonal wird zu einer Azoxyverb. reduziert (ROBINSON, l. c.). Dagegen erleiden 4-Nitro-5-chlorbrenzcatechinmethylenäther u. 6-Brompiperonal ebenfalls die Ringspaltung. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 49. 33—44. 15/1.) LINDENBAUM.

**A. H. Parijs**, Ersatz einer Nitrogruppe im 4,5-Dinitrobrenzcatechinmethylenäther und 4,5-Dinitroveratrol durch andere Gruppen. (Vgl. vorst. Ref.) Da die genannten Verb. 2 o-ständige  $\text{NO}_2$ -Gruppen enthalten, so ist eine von diesen, wie im o-Dinitrobrenzcat. beweglich u. kann gegen andere Gruppen ausgetauscht werden. — 4,5-Dinitrobrenzcatechinmethylenäther. 5 g 4-Nitrobrenzcatechinmethylenäther (erhalten durch Nitrierung von Piperonal) in Gemisch von 37,5 ccm absol.  $\text{HNO}_3$  u. 12,5 ccm Eg. eintragen, in W. gießen (vgl. MAMELI, Gazz. chim. Ital. 39 [1909]. II. 172). Aus A., F. 100°. — 4-Nitro-5-aminobrenzcatechinmethylenäther. Aus vorigem mit der berechneten Menge alkoh.  $\text{NH}_3$  (Rohr, 100°, 2 Stdn.). Aus W., dann A., orangefarbig, F. 197° (vgl. MAMELI, l. c.; JONES u. ROBINSON, Journ. chem. Soc., London 111 [1917]. 908). — Die folgenden Verb. werden ebenso mit den betreffenden Aminen dargestellt (4 Stdn.). — 5-Methylaminoderiv.,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2$ , rote Nadeln aus A., F. 171°, l. in konz.  $\text{HCl}$ , daraus schon mit W. fällbar (ebenso die folgenden Verb.). — 5-Äthylaminoderiv.,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$ , orangefarbige Kryställchen aus A., F. 133°. — 5-n-Propylaminoderiv.,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$ , orangefarbige Krystalle aus A., F. 115°. — 5-n-Butylaminoderiv.,  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$ , rote Krystalle aus 50%ig. A., F. 137°. — 5-n-Amylaminoderiv.,  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$ , orangefarbige Krystalle aus verd. A., F. 95°. — 5-n-Heptylaminoderiv.,  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$ , orangefarbige Krystalle aus A., F. 79°. — Die Löslichkeit vorst. Verb. nimmt mit der Schwere des Aminrestes zu. — 5-Dimethylaminoderiv.,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$ , rote Nadeln aus A., F. 98°. Liefert mit Aldehyden keine Triphenylmethanfarbstoffe, woraus folgt, daß die p-Stellung zum  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  besetzt ist. — 6,6'-Dinitro-3,4,3',4'-di-[methylenedioxy]-diphenylsulfid,  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_8\text{N}_2\text{S}$ . Lsg. obiger Dinitroverb. in w.  $\text{CH}_3\text{OH}$  mit konz. wss. Lsg. der berechneten Menge ( $\text{Na}_2\text{S} + 9 \text{H}_2\text{O}$ ) versetzen,  $\frac{1}{2}$  Stde. kochen. Aus Chlf. gelbe u. orangefarbige Krystalle; erstere gehen bei 215—220° in letztere über; beide F. 234°. — 6,6'-Dinitro-3,4,3',4'-di-[methylenedioxy]-diphenyldisulfid,  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_8\text{N}_2\text{S}_2$ . Mit  $\text{Na}_2\text{S} + \text{S}$  in h. A., dabei erst dunkelblaugrüne, dann rote Färbung u. Nd., diesen mit W. u. A. auskochen. Gelbe Nadeln aus Eg., dann Toluol, F. 267° (Zers.) (vgl. vorvorst. Ref.). — 4,5-Dinitroveratrol. Aus Veratrol über das 4-Nitroderiv. Aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 131°. — Darst. der folgenden Verb. aus vorigem wie oben, jedoch in  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Mit  $\text{NH}_3$  5 Stdn. auf 125°, mit den Aminen 5—9 Stdn. auf 100° erhitzen. — 4-Nitro-5-aminoveratrol,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$ . Trennung von Ausgangsmaterial mit konz.  $\text{HCl}$ . Orangefarbige Nadeln aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 175° (vgl. JONES u. ROBINSON, l. c.; SIMONSEN u. RAU, Journ. chem. Soc., London 113 [1918]. 22). Acetylderiv., gelbe Nadeln aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 198,5°. — 5-Methylaminoderiv.,  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$ , orangefarbige Nadeln aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 146°. — 5-Äthylaminoderiv.,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$ , rote Prismen aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 174—175°. — 5-n-Propylaminoderiv.,  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$ , rote Krystalle aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 141—142°. — 5-n-Butylaminoderiv.,  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$ , rote Krystalle aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 114°. — 5-n-Amylaminoderiv.,  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$ , orangefarbige Krystalle aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 90,5°. — 5-n-Heptylaminoderiv.,  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_2$ , orangefarbige, krystallin. aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 84°. — 5-Dimethylaminoderiv.,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$ , rote Krystalle aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 130—131°. — 4-Nitro-1,2,5-trimethoxybenzol,  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}$ . Aus Dinitroveratrol mit k.  $\text{CH}_3\text{ONa}$ -Lsg., mit W. fällen. Aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 130°. — 6,6'-Dinitro-3,4,3',4'-tetramethoxydiphenyldisulfid,  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_2\text{S}_2$ . Aus Dinitroveratrol u.  $\text{Na}_2\text{S}$  oder auch  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  wie oben. Aus Toluol orangegelb, feinkrystallin., F. 220—220,5°, swl. Dieselbe Verb. haben schon JONES u. ROBINSON (l. c.) mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  dargestellt, aber irrthümlich als „6-Nitroveratryl-4,5-thiotriazoveratrol“ aufgefaßt; eine analoge, ebenfalls unrichtig formulierte Verb. vgl. ALLAN u. ROBINSON (C. 1926. I. 2906). Als Nebenprod. entsteht infolge Red. sehr wenig Amin, kenntlich an der Fällung mit Bromwasser. — 6,6'-Dinitro-3,4,3',4'-tetramethoxydiphenyldisulfid,  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_2\text{S}_2$ . Mit  $\text{Na}_2\text{S} + \text{S}$  in sd.  $\text{CH}_3\text{OH}$ , Nd. mit h. W. u.  $\text{CH}_3\text{OH}$  ausziehen. Gelbe Krystalle aus Chlf., F. 212° (Zers.). — Vergleicht man die FF. der oben beschriebenen  $\text{NHX}$ -Derivv. (graph. Darst. im Original), so erkennt man folgendes: 1. Die Derivv. des Methylenäthers schm. paarweise abwechselnd höher u. niedriger als die Derivv. des Dimethyläthers; für  $\text{X} = \text{H}$  u.  $\text{CH}_3$  erstere höher als letztere, für  $\text{X} = \text{C}_2\text{H}_5$  u.  $\text{C}_3\text{H}_7$ , umgekehrt usw. 2. In der Methylenätherreihe „oscillieren“ die FF. bei  $\text{X} = \text{C}_4\text{H}_9$ , in der Dimethylätherreihe bei  $\text{X} = \text{C}_2\text{H}_5$ . (Rec. Trav. chim. Pays-Bas. 49. 45—56. 15/1. Leiden, Univ.) LINDENBAUM.

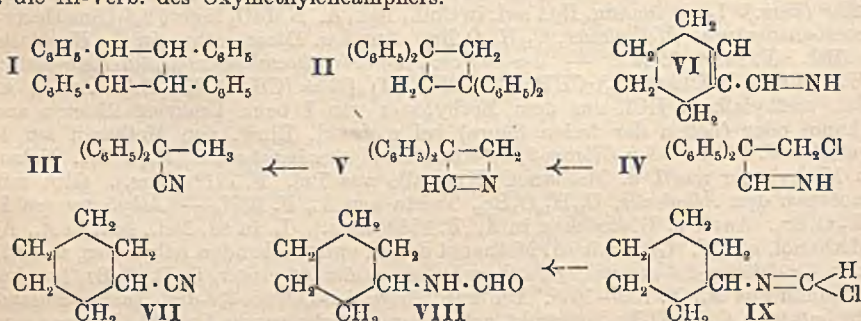
**C. Krauz und O. Turek**, *Über die Bestimmung und Trennung der Pikrinsäure und 2,4,6-Trinitrobenzoesäure*. Eine alkoh. Lsg. von 3—12% Trinitrobenzoesäure u. Pikrinsäure wird mit soviel 10%ig. Lsg. von  $\text{AgNO}_3$  in 80%ig. A. versetzt, daß zumindest 4 Moll.  $\text{AgNO}_3$  auf 1 Mol. Trinitrobenzoesäure kommt. Unter zeitweiligem Umrühren wird die Lsg. bei Zimmertemp. 20—24 Stdn. stehen gelassen, der Nd. wird dann quantitativ abfiltriert, mit 60 ccm A., dann mit 20 ccm Ä. gewaschen, bei 80° getrocknet u. gewogen. Das Gewicht des Ag-Salzes mal 0,706 33 gibt das Gewicht der Trinitrobenzoesäure. Das Filtrat wird eingedampft, durch geringen Überschuß von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  gefällt, u. die Pikrinsäure dann ausgeäthert, ein aliquoter Teil der Ä.-Lsg. zur Trockne gedunstet, der Rückstand mit h. W. ausgelaugt, filtriert u. im Filtrat die Pikrinsäure mit Nitronacetat gefällt, der Nd. mit 60 ccm 60%ig. A. gewogen, bei 80° getrocknet. Durch Multiplikation mit 0,421 65 wird das Gewicht der Pikrinsäure gefunden. (Chemický Obzor 4. 213—16. 31/7. 1929. Prag, Inst. f. Technol. d. Sprengstoffe u. Sprengtechnik an d. čech. Techn. Hochsch.) MAUTNER.

**Max Frankel**, *Zur Kenntnis der Assoziationsstendenz von Aminosäuren in wässriger Lösung*. Zur Feststellung der zwischen den Moll. der gel. Aminosäuren wirksamen Kohäsionskräfte wurden kryoskop. u. ebullioskop. Methoden angewendet. Viscosimetr. Messungen ergaben zu geringe Abweichungen, um für sich allein sichere Schlüsse zu erlauben. Das Studium der Konz.-Abhängigkeit des Brechungskoeffizienten zeitigte günstigere Resultate. Deutliche Assoziationsstendenz zeigten Glykokoll, l-Asparagin, d-Arginin u. d-Dioxyphenylalanin. Zwischenmolekulare Kräfte merklicher Größe können schon bei den einfachsten chem. Bauelementen der Eiweißstoffe auftreten. Die Assoziationsstendenz ist aber keine allgemeine Eig. der  $\alpha$ -Aminosäuren. Als Träger der Assoziationsstendenz in Lsg. ergibt sich experimentell die für die Eiweißstoffe als Bauprinzip charakterist. Säureamidgruppe. (Biochem. Ztschr. 217. 378—88. 20/1. Jerusalem, Inst. f. Biochemie u. Kolloidchemie. Hebräische Univ.) SIMON.

**Marie Reimer und Elise Tobin**, *Die Bromierung der 2,4-Dimethoxyzimsäure*. Die Säure verhält sich gegen Brom anders als 2- oder 4-Methoxyzimsäure; bei der Anlagerung erfolgt stets gleichzeitige Bromierung im Ring; die Bromierungsprodd. tauschen außerordentlich leicht Br gegen Alkoxy! aus. — *2,4-Dimethoxyzimsäure*. Darst. des *Äthylesters* (F. 68—69°) aus 2,4-Dimethoxybenzaldehyd u. Essigester nach PERKIN u. SCHIESS (Journ. chem. Soc., London 85 [1904]. 164); man essigst mit 10%ig. NaOH u. krystallisiert aus Eg. um. — *2,4-Dimethoxybenzaldehyd*. Aus Resorcyaldehyd nach dem von FREUDENBERG (C. 1920. III. 714) für Veratrumaldehyd angegebenen Verf. — *2,4-Dimethoxy-5-bromzimsäuredibromid*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Br}_3 = (\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (I). Aus 2,4-Dimethoxyzimsäure u. Br in Chlf. F. 228 bis 229° (Zers.). Ll. in Aceton, Eg., swl. in Chlf., Bzl., Ä.  $\text{KMnO}_4$  liefert 2,4-Dimethoxy-5-brombenzoesäure. *Methylester*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Br}_3$ , aus I u. Diazomethan in Ä. Krystalle aus Bzl. F. 142° (Zers.). — *5- $\alpha$ -Dibrom-2,4- $\beta$ -trimethoxyhydrozimsäuremethylester*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{Br}_2 = \text{R}\cdot\text{CH}(\text{OCH}_3)\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3$  (II) [ $\text{R} = (\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}$ ]. Aus I u. gesätt. methylalkoh. HCl, aus dem Methylester von I beim Umkrystallisieren aus Methanol oder (neben der freien Säure) bei mehrstd. Einw. von Methanol auf I. Krystalle. F. 149°. — *5- $\alpha$ -Dibrom-2,4- $\beta$ -trimethoxyhydrozimsäure*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{Br}_2$ . Neben dem Methylester aus I u. Methanol. Krystalle aus Bzl. F. 171° (Zers.). Gibt mit Diazoäthan den *Äthylester*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{Br}_2$ , Tafeln aus A., F. 109°. — *Äthylester von I*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{Br}_3$ . Aus I u. Diazoäthan in Ä. F. 158° (Zers.). Ll. in sd. Bzl., swl. in Ä., A. u. Methanol, sd. W. Gibt mit sd. Methanol den II entsprechenden Äthylester, mit sd. A. den *5- $\alpha$ -Dibrom-2,4-dimethoxy- $\beta$ -äthoxyhydrozimsäureäthylester*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{Br}_2$  (analog II), Nadeln aus A., F. 105—107°. Die zugehörige *5- $\alpha$ -Dibrom-2,4-dimethoxy- $\beta$ -äthoxyhydrozimsäure*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{Br}_2$ , entsteht neben dem Äthylester aus I u. A. (Prismen aus Bzl., F. 160—161° [Zers.]), der *Methylester*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{Br}_2$ , aus der Säure u. Diazomethan, oder aus dem Methylester von I u. A. Nadeln aus Methanol, erweicht bei 134°, F. 138°. — I bleibt beim Kochen mit hochsd. Lösungsmm. unverändert. Methylalkoh. KOH liefert neben der II-Säure  *$\beta$ -Brom- $\alpha$ -[2,4-dimethoxy-5-bromphenyl]-äthylen*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Br}_2 = \text{R}\cdot\text{CH}\cdot\text{CHBr}$ . Krystalle aus verd. Methanol. F. 67—68°. Wird im diffusen Licht rosa, im Sonnenlicht in kurzer Zeit schwarz. Daraus mit Br in Chlf.  *$\alpha,\beta,\beta$ -Tribrom- $\alpha$ -[2,4-dimethoxy-5-bromphenyl]-äthan*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Br}_4 = \text{R}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CHBr}_2$ , gelbes Pulver, F. 146° (schwache Zers.), das sich mit Methanol zu  *$\beta,\beta$ -Dibrom- $\alpha$ -methoxy- $\alpha$ -[2,4-dimethoxy-5-bromphenyl]-äthan*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Br}_3$  (Prismen aus Methanol, F. 138—139°), mit A. zu  *$\beta,\beta$ -Dibrom- $\alpha$ -äthoxy- $\alpha$ -[2,4-dimethoxy-5-bromphenyl]-äthan*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{Br}_3$  (Krystalle aus Lg., F. 117—120°), umsetzt. — *2,4-Dimethoxyzimsäuremethylester*.

Wird besser als nach TIEMANN u. WILL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **15** [1882]. 1079) durch Kondensation von 2,4-Dimethoxybenzaldehyd mit Methylacetat oder durch Behandlung der Säure mit Diazomethan dargestellt. Nadeln aus Methanol. F. 87°. Kp.<sub>20</sub> 216°. Gibt mit Brom den Methyl ester von I. Völlig anders verhält sich 2,4-Dimethoxyzimtsäureäthylester (F. 68—69°); dieser liefert mit Br in Chlf. 2,4-Dimethoxy-5-brombenzaldehyd, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>Br (bzw. ein Prod., das durch Einw. von W. in diesen übergeht). Krystalle aus W., A. oder Bzl. F. 134—138°. Semicarbazon, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Br. Zers. bei ca. 275°. Swl. in Methanol. — Der 2,4-Dimethoxyzimtsäureäthylester (F. 68—69°) geht bei der Dest. unter vermindertem Druck in einen isomeren Ester, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> (F. 61°. Kp.<sub>22</sub> 219°), über, der bei der Behandlung mit Brom den Äthylester von I liefert. (Journ. Amer. chem. Soc. **52**. 341—47. Jan. New York, BARNARD College.) OSTERTAG.

Heinrich Wieland und Eugen Dorrer, *Einige Beobachtungen über die Einwirkung von Blausäure-Chlorwasserstoff und AlCl<sub>3</sub> auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe*. Wie arom. Substanzen verhalten sich bei der GATTERMANNschen Aldehydsynthese Enole (Acetessigester, Acetylaceton). Über das Verh. von olefin. Doppelbindungen stellen Vff. folgendes fest: Styrol wurde vom AlCl<sub>3</sub> auch bei Ggw. von HCN-HCl nur polymerisiert, Triphenyläthylen blieb bei dem Vers. unverändert bis auf die Bldg. einer halochromen Additionsverb. mit AlCl<sub>3</sub>. Stilben lieferte neben einer minimalen Menge des erwarteten Prod. (Stilben + HCN) ein gesätt. Dimeres vom F. 118—119°, dem die Formel I eines Tetraphenylcyclobutans zugeschrieben wird u. das demnach cis-trans-isomer ist mit dem Photodimeren des Stilbens von CIAMICIAN u. SILBER (C. **1903**. I. 160). Auch *asymm.-Diphenyläthylen* wird durch AlCl<sub>3</sub> bei den ausgeführten Verss. zu 30% zu dem von LEBEDEV (C. **1923**. III. 1014) beschriebenen Dimeren der Formel II dimerisiert; nebenher entsteht das Nitril des  $\alpha,\alpha$ -Diphenylpropionsäure (III) u. *asymm.-Diphenyläthan*, letzteres infolge der schon von PUMMERER u. BINAPPL (C. **1923**. I. 165) studierten wasserstoffübertragenden Wrkg. des AlCl<sub>3</sub>. Die Bldg. des Nitrils kann nur so gedeutet werden, daß primär gebildetes Formimidchlorid sich an *asymm.-Diphenyläthylen* zu IV anlagert, worauf spontan HCl austritt, aber nicht zu dem cycl. Imin V, sondern zu dem ihm isomeren Nitril III. Die Einw. von Blausäure u. HCl auf Cyclohexen bei Ggw. von AlCl<sub>3</sub> führte nicht zum Tetrahydrobenzaldehyd (VI) u. nicht zu dem Hexahydrobenzonitril (VII). Zu etwa 30% entsteht *N-Formylcyclohexylamin* (VIII), offenbar bei der Aufarbeitung gebildet durch Hydrolyse des Cyclohexylformimidchlorids (IX). Die Blausäure muß bei der Entstehung von IX in der Isonitrilform an Cyclohexen angelagert worden sein. Ferner bildete sich aus letzterem KW-stoff bei der fraglichen Rk. in Bzl. (über Cyclohexylchlorid) Phenylcyclohexan u. die Al-Verb. des Oxymethyleneamphers.



Versuche. 1,1,3,3-Tetraphenylcyclobutan, C<sub>20</sub>H<sub>24</sub> (II). Aus *asymm.-Diphenyläthylen* in Bzl. mit HCN, HCl u. Aluminiumchlorid. Aus A. Platten vom F. 143,5° —  $\alpha,\alpha$ -Diphenylpropionsäurenitril, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N (III). Neben dem vorigen; Kp.<sub>10</sub> 168 bis 170°. —  $\alpha,\alpha$ -Diphenylpropionamid, C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>ON. Aus dem vorigen mit kochender 75%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Aus Bzl.-P.Ac. flache Prismen vom F. 103—104°. —  $\alpha,\alpha$ -Diphenylpropionsäure. Aus dem vorigen mit NaNO<sub>2</sub> in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Aus Eg. F. 172—173° (vgl. BÖTTINGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **14** [1881]. 1595). — 1,2,3,4-Tetraphenylcyclobutan, C<sub>20</sub>H<sub>24</sub> (I). Aus Stilben wie oben in 90% Ausbeute. Kp.<sub>10</sub> 290—300°; aus Eg. F. 118—119°. Verhält sich gegen KMnO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, Br u. CrO<sub>3</sub> gesätt. — *N-Formylcyclohexylamin*, C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>ON (VIII). Aus Cyclohexen u. HCN in Bzl. mit HCl u. AlCl<sub>3</sub>; Hydrolyse mit Eis. (Nebenher entsteht Phenylcyclohexan, Kp.<sub>10</sub> 105—106°, beim

Arbeiten in  $\text{CS}_2$  statt dessen Chloreyclohexan, Kp.<sub>714</sub> 140—142°. F. 39°, Kp.<sub>1</sub> 140 bis 142°; an der Luft zerflüchlich. Spaltung mit sd.6-n. HCl gibt Cyclohexylamin. (Kp. 130—132°, Chlorhydrat,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NCl}$ , F. 202—203°, Benzoylverb., F. 148°). Nebenher bildeten sich zwei schwache Basen unbekannter Struktur; die eine hat F. 120 bis 122° (aus A. lange Nadeln) u. gibt ein Chlorhydrat vom F. 242—244° (Zers.), die andere hat F. 103—104° (aus A. derbe Prismen) u. gibt ein Chlorhydrat vom unscharfen F. 166—172°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 404—11. 5/2. München, Akad. d. Wiss.)

BERGMANN.

**Russell L. Jenkins, Rogers Mc Cullough und C. F. Booth**, *Synthesen in der Diphenylreihe*. Zuerst wird ein gutes Verf. für die Monochlorierung des Diphenyls angegeben. In einem näher beschriebenen App. wird ein Gemisch von 5443 g techn. Diphenyl (ca. 97%ig) u. 120 g Fe-Feilspänen unter Rühren chloriert, u. zwar mit 0,54 cbm Cl in der Stde. Temp. anfangs 79°, am Schluß 66°, Gesamtzeit 2 Stdn., Gewichtszunahme 1078 g = 88,4% der berechneten Menge. Schwarzes Öl von Fe filtrieren, mit 1%ig. HCl, dann W. bei über 30° waschen u. mit VIGREUX-Kolonnen fraktionieren. Erhalten: 36,8% rohes 2-Chlordiphenyl, Kp. 273—280°, E. 22°, u. 29,9% rohes 4-Chlordiphenyl, Kp. 287—294°, E. 71°, berechnet auf nicht zurückgewonnenes Diphenyl. Reinigung der 2-Verb. durch Dest., dann aus A., der 4-Verb. aus A. — Mononitrierung des Diphenyls: 616 g Diphenyl in Gemisch von 356 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 316 ccm  $\text{HNO}_3$  (D. 1,42) u. 228 ccm W. suspendieren, unter starkem Rühren Gemisch von 284 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. 512 ccm  $\text{HNO}_3$  (D. 1,42) bei 35—40° in 2 Stdn. zugeben, noch 4 Stdn. rühren, Säure entfernen (dient zur Suspension bei weiteren Ansätzen). Teigiges Prod. mit W., verd. Soda, W. waschen, bei etwas über 100° trocknen. Rohausbeute 98—100%. Prod. völlig schmelzen, erst ohne Rühren krystallisieren lassen, bei 50° durchmischen u. zentrifugieren, Krystalle von 4-Nitrodiphenyl durch Aufblasen von Dampf trocknen. Obigen Teil völlig schmelzen, bei 25° ohne Rühren krystallisieren lassen, weitere Mengen Krystalle wie vorher isolieren. Ausbeute an roher 4-Verb. 52%o. Öl unter 30 mm fraktionieren. Erhalten: 71%o rohes 2-Nitrodiphenyl, Kp.<sub>30</sub> 199—201°, E. 31—32°, u. 11%o rohe 4-Verb., Kp. 221—223°, E. 112—113°. Reinigung aus A. u. durch Dest. — 4-Aminodiphenyl. Lsg. von 100 g 4-Nitrodiphenyl in 100 ccm Bzl. auf 200 g Fe-Bohrspäne (vorher gewaschen, mit 35 ccm konz. HCl befeuchtet u. getrocknet) gießen, unter Rückfluß kochen u. 26 ccm W. in Portionen von 1 ccm zugeben, wobei jedesmal das rückfließende Bzl. klar werden muß. Dauer ca. 4 Stdn. Gemisch zentrifugieren, Fe mit Dampf behandeln, mit Bzl. ausziehen, Bzl.-Lsg. mit 220 ccm 3-n. HCl schütteln, wodurch sich das Hydrochlorid bildet. — 2-Aminodiphenyl. Ebenso, aber mit nur 50 ccm Bzl. Hier müssen auch die wss. Lsgg. aufgearbeitet werden, weil das Amin in W. z. l. ist. Ausbeute in beiden Fällen 90—93%o. — Konstanten der absol. reinen Verb.: 4- u. 2-Chlordiphenyl, Kp.<sub>715</sub> 291,2° u. Kp.<sub>738</sub> 273,7 bis 273,8°, E. 76,8 u. 31,2°, F. 77,2 u. 32,2°. 4- u. 2-Nitrodiphenyl, Kp.<sub>30</sub> 223,7—224,1 u. 201,0—201,3°, E. 113,8 u. 36,9°, F. 113,7 u. 37,2°. 4- u. 2-Aminodiphenyl, Kp.<sub>30</sub> 211,0—211,2 u. 182,0°, E. 52,6 u. 48,7°, F. 54,1 u. 49,3°. (Ind. engin. Chem. 22. 31—34. Jan. Anniston [Ala.], Federal Phosphorus Comp.)

LINDENBAUM.

**W. N. Ipatieff, N. A. Orloff und B. N. Dolgow**, *Die Herstellung einiger  $\alpha$ - $\omega$ -Diphenylparaffine*. Die Herst. der Diphenylparaffine gelingt leicht durch Hydrierung der entsprechenden Ketone; Dibenzylketon, Kp. 328—330° gibt bei 210° nach IPATIEFF hydriert Diphenylpropan, Kp. 297—300°,  $n_D^{18} = 1,5745$ ,  $d_4^{20} = 1,007$ ; die Gewinnung des Diphenyl-2-butanons nach SPIEGEL oder GATTERMANN gelang nicht. Leicht ließ sich jedoch nach GLAZER (LIEBIGS Ann. 154. 158) oder STRAUSS (LIEBIGS Ann. 342. 224) Diphenyldiacetylen herstellen, desgleichen Diphenylbutadien nach THIBLE u. SCHLEUSNER (LIEBIGS Ann. 306. 199). Beide KW-stoffe geben bei 210° hydriert Diphenylbutan, Kp. 315—317°, F. 52°. Der reine KW-stoff fluoresciert entgegen den Angaben von SABATIER (Compt. rend. Acad. Sciences 156. 1952) nicht. Schließlich läßt sich das aus den Ca-Salzen der Phenyllessigsäure u. Phenylpropionsäure hergestellte Dibenzylaceton bei 210° zum Diphenylpentan hydrieren, Kp. 323—324°,  $d_4^{20} = 0,9788$ ,  $n_D^{20} = 1,5582$ . Steigt beim Hydrieren sämtlicher Verb. die Temp. auf 240—250°, so tritt leicht Hydrierung der Benzolkerne ein. (Compt. rend. Acad. Sciences U. R. S. S. Serie A 1928. 1—4.)

TAUBE.

**G. Albert Hill und William F. Bruce**, *Benzylpinakolone und ihre Reduktionsprodukte*. I. Pinakolon,  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , wurde mit Hilfe von  $\text{NaNH}_2$  in A. mit Benzylchlorid zu Mono- u. Dibenzylpinakolon,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_3$  (I) u.  $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2)_2\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_3$  (II), kondensiert. H lieferte mit  $\text{NaNH}_2$  u. Benzyl-

chlorid in Toluol *Tribenzylpinakolon*,  $(C_6H_5 \cdot CH_2)_3C \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$ ; zur Erzielung guter Ausbeute muß frisch dest. II angewandt werden, vielleicht, weil das frische Material mehr Enol enthält. Nur I gibt ein Oxim, II u. III reagieren nicht, vielleicht infolge ster. Hinderung. Red. der Ketone mit Na u. absol. A. lieferte Alkohole. Andere Red.-Mittel gaben keine guten Resultate. Der Alkohol aus III ist fl.; die Konst.  $(C_6H_5 \cdot CH_2)_3 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_3$  wurde von HILL, SPEAR u. LACHOWICZ (C. 1923. III. 1265) einer bei  $142^\circ$  schm. Verb. zugeschrieben, die nunmehr anders formuliert werden muß. — Red. der Ketone zu den KW-stoffen gelang nur bei I durch Erhitzen mit HJ u. rotem P auf  $180-190^\circ$ ; die Methode von CLEMMENSEN versagte vollständig. — *Tribenzylpinakolon* (I). Kp.<sub>10</sub>  $132^\circ$ ; Kp.<sub>43</sub>  $155^\circ$ ; Kp.<sub>760</sub>  $247^\circ$ . D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 0,95005; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9483.  $n_D^{20} = 1,4999$ . Unl. in W. Oxim, F.  $95,5^\circ$ . — *Dibenzylpinakolon*,  $C_{20}H_{24}O$  (II). Triklone Prismen (W. G. FOYE) aus A. F.  $49^\circ$ . — *Tribenzylpinakolon*,  $C_{27}H_{30}O$  (III). Orthorhomb. Säulen aus Toluol. F.  $161,5^\circ$  (korr.). Kp.<sub>8</sub>  $268,9^\circ$  (korr.). Ll. in Toluol, h. CCl<sub>4</sub>; 100 ccm sd. A. l. ca. 1 g, 100 ccm sd. Ä. ca. 2 g. —  $\beta$ -*Phenyläthyl-tert.-butylcarbinol*,  $C_{13}H_{20}O$ . Aus I u. Na in A. Kp.<sub>15,5</sub>  $145,5^\circ$  (korr.). D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 0,9593; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9578.  $n_D^{20} = 1,5097$ . Unl. in W. *Phenylurethan*,  $C_9H_{12}O_2N$ . Mkr. Krystalle aus A. F.  $88,1^\circ$  (korr.). — *Dibenzylmethyl-tert.-butylcarbinol*,  $C_{20}H_{28}O$ . Aus H. Außerordentlich zähe Fl. Erstarrt anscheinend bei tiefen Temp., kann aber nicht kristallisiert erhalten werden. D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 1,005. *Phenylurethan*,  $C_9H_{11}O_2N$ . Nadeln. F.  $148^\circ$ . — *Tribenzylmethyl-tert.-butylcarbinol*,  $C_{27}H_{32}O$ . Orthorhomb. Tafeln. F.  $156,5^\circ$  (korr.). — *2,2-Dimethyl-5-phenylpentan*,  $C_{13}H_{20}$ . Aus I mit HJ u. rotem P bei  $180-190^\circ$ . Kp.<sub>9</sub>  $115^\circ$ . D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 0,9460; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9443. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 347—51. Jan. Middletown [Conn.], Wesleyan Univ.) OSTERTAG.

H. Raudnitz, *Berichtigung*. Bei der Einw. von  $K_2S_2O_8$  auf *p*-Kresol in neutraler Lsg. soll nach KUMAGAI u. WOLFFENSTEIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 41 [1908]. 297) *p,p'*-*Dioxydibenzyl* entstehen. Vf. erhielt indessen aus 2 Moll. *p*-Kresol u. 1 Mol.  $K_2S_2O_8$  in W. das zuletzt von PUMMERER, MELAMED u. PUTTFARCKEN (C. 1923. I. 57) beschriebene *3,3'*-*Di-p*-kresol,  $C_{14}H_{14}O_2$ . Nadeln. F.  $153^\circ$ . (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 517—18. 5/2.) OSTERTAG.

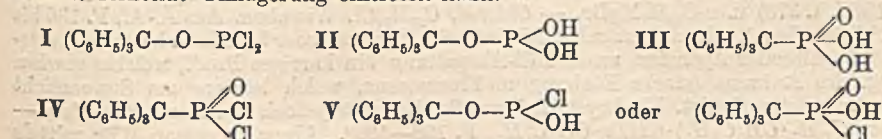
Arnold Weissberger, Emmerich Strasser, Heinrich Mainz und Walter Schwarze, *Über die Autoxydation von  $\alpha$ -Ketolen in alkalischer Lösung*. Vf. hatten früher (C. 1929. II. 2328) festgestellt, daß bei der Autoxydation des Benzoines der eigentlich mit dem Sauerstoff reagierende Bestandteil des Reaktionsgemisches der Komplex aus 1 Mol. Benzoin u. 1 Mol. Alkali ist. Nimmt man an, daß 0,09-n. KOH in 79%ig. A. völlig dissoziiert ist, so folgt aus der linearen Abhängigkeit der Autoxydationsgeschwindigkeit von der Alkalikonz., daß die Ionen  $C_{14}H_{11}O_2'$  u. nicht die undissoziierten Moll.  $C_{14}H_{11}O_2Me$  die Objekte der Autoxydation sind. In Übereinstimmung damit steht die Beobachtung, daß KCl-Zusatz (er verringert die Dissoziation) die Autoxydationsgeschwindigkeit herabsetzt. — Bei verschiedenen Ketolen muß die Autoxydationsgeschwindigkeit mit der Tendenz zur Salzbdg. parallel gehen, d. h. mit den Konstanten der elektrolyt. Dissoziation der Ketele  $R \cdot CO \cdot CH(OH)R'$  — u. damit plausiblerweise auch der Carbonsäuren  $R \cdot COOH$ , die aus den Ketolen durch oxydative Sprengung der Äthanbindung hervorgehen. Das ist der Fall, wie eine ausführliche Tabelle zeigt; Ausnahme: Cuminoin u. Cuminsäure; doch scheint die Dissoziationskonstante der letzteren bisher nicht sicher bestimmt. Da nicht nur Parallelität zwischen diesen Dissoziationskonstanten u. den Autoxydationsgeschwindigkeiten herrscht, sondern sogar Proportionalität, ist der Einfluß der Substituenten in Benzoinen u. Carbonsäuren relativ derselbe. — Bei *o*-substituierten Verbb. gewähren diese Beziehungen einen Einblick in das Problem der ster. Hinderung, weil für letztere aus theoret. Gründen Reaktionsgeschwindigkeits-Messungen nichts aussagen können, sondern die Geschwindigkeiten aus anderen Daten berechnet sein müssen, wie das bei der Autoxydation der Acryloine möglich ist. Es ergibt sich, daß die beiden Chlor (Methoxy) im *o,o'*-Dichlor-(*o,o'*-Dimethoxy)-benzoin die Autoxydationsgeschwindigkeit auf 1,4 (9,2) % d. Theorie senken. Noch stärker verringert ist sie im *o,o'*-Diäthoxybenzoin. Analog wirkt auch Besetzung einer Orthostelle. In den Aktionskonstanten nach HÜCKEL (C. 1923. II. 1545) kommt der ster. Effekt hier nicht zum Ausdruck. — Furoin u.  $\alpha$ -Furylbenzoylcarbinol,  $C_9H_9O \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot C_6H_5$ , werden, wie aus den entsprechenden Dissoziationskonstanten der Säuren zu erwarten, sehr schnell autoxydiert, auffallenderweise jedoch bei  $10^\circ$  letzteres schneller als ersteres. Man muß annehmen, daß Furyl auf der Carbonylseite die Autoxydation gegenüber der Phenylverb. verringert. Damit im Einklang steht die langsame Rk. des Phenyl- $\alpha$ -furoyl-



carbinols,  $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot C_6H_5O$ , für das auf diesem Wege auch die Einheitlichkeit bewiesen wird.

Versuche. *p,p'*-Diäthoxybenzoin. Aus *p*-Äthoxybenzaldehyd u. KCN. Aus verd. A. F. 86—87°; gibt mit FEHLINGScher Lsg. das Benzil, F. 150—151° (korr.). — *Phenyl-p-methylbenzoylcarbinol*,  $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . Aus rohem (trockenen) Benzaldehydcyanhydrin u. *p*-Tolyl-MgBr; nach Zersetzen mit Eis-HCl in der sauren wss. Schicht. Aus 50%ig. A. F. 109—110°. — *p-Tolylbenzoylcarbinol*. Aus trockenem *p*-Tolylaldehydcyanhydrin u.  $C_6H_5MgBr$ . F. 116—117°. — *Phenyl-p-chlorbenzoylcarbinol*. Aus Benzaldehydcyanhydrin u. *p*-Chlorphenyl-MgBr. Farblose Nadeln, F. 88—89°. — *p-Chlorphenylbenzoylcarbinol*. Aus *p*-Chlorbenzaldehydcyanhydrin u.  $C_6H_5MgBr$ . F. 110—111°. — *o,o'*-Diäthoxybenzoin. Aus Salicylaldehyd-äthyläther mit KCN, aus A. farblose Nadeln, F. 69°. Nebenher — in Ä. wl. — viel *o,o'*-Diäthoxybenzil, F. 162° (korr.). — *o*-Äthoxyphenylbenzoylcarbinol. Aus *o*-Äthoxybenzaldehydcyanhydrin u.  $C_6H_5MgBr$ . Nadeln, F. 81—82°. — *Phenyl-o-äthoxybenzoylcarbinol*. Aus Benzaldehydcyanhydrin u. *o*-Phenetyl-MgBr. Nadeln, F. 77—78°. — *o-Methylphenylbenzoylcarbinol*. Aus *o*-Tolylaldehydcyanhydrin u.  $C_6H_5MgBr$ . Nadeln, F. 64—65°. — *o,o'*-Dichlorbenzoin. Aus *o*-Chlorbenzaldehyd u. KCN. Aus 50%ig. A. Nadelchen, F. 62—63°. (LIEBIGS Ann. 478. 112—28. 8/2. Leipzig, Univ.) BERG.

Harold H. Hatt, Die Bildung von Triphenylmethylphosphinsäure aus Triphenylmethoxyphosphordichlorid. II. Der Reaktionsmechanismus. (I. vgl. C. 1923. III. 36.) PCl<sub>2</sub> gibt mit Triphenylcarbinol ein Phosphordichlorid der Formel I (BOYD u. CHIGNELL, C. 1923. III. 36; BOYD u. SMITH, C. 1924. II. 1340). Alkoh. KOH gibt eine zweibas. Säure, für die II oder wahrscheinlicher III in Frage kommen. Wenn also nicht — was nicht ganz ausgeschlossen ist — Formel I durch IV zu ersetzen ist, muß eine intramolekulare Umlagerung stattgefunden haben. Neben III entsteht in etwa gleicher Menge der entsprechende Monoäthylester. Da andere Triarylmethoxyphosphordichloride (BOYD u. SMITH, C. 1926. II. 2969) nebenher auch Triarylcarbinol sowie dessen Methyläther liefern, wird die Rk. von I mit  $C_2H_5ONa$  neuerdings eingehend studiert. Ein Chloratom wird außerordentlich schnell ersetzt — Aufarbeitung lieferte Triphenylmethylphosphinsäure (II bzw. III) — das zweite nur langsam — Aufarbeitung lieferte den Monoäthylester. Arbeitet man ersterenfalls mit alkoh. HCl auf (statt mit W.), so erhält man die Chlorphosphorverb. V, die recht stabil ist u. erst mit h. Alkali in III übergeht. Auch V ist nicht das Primärprod., sondern sein Äthylester, der faßbar ist, wenn man statt mit 2,5-n. mit 0,2—0,5-n. Äthylat arbeitet, u. mit 2-n. Äthylat in der Hitze glatt in V, mit alkoh. Äthylat in den Monoäthylester von III übergeht. — 4-n. Äthylat verwandelt I bei kurzer Behandlung in den Diäthylester von III, der normalerweise infolge seiner leichten Verseifbarkeit nicht auftritt, wohl aber unter geeigneten Bedingungen aus dem Äthylester von V entsteht. — Bldg. von Triphenylcarbinol konnte bei der behandelten Rk. nur zu 2—3% beobachtet werden. Es kann nicht entschieden werden, ob u. in welchem Stadium die fragliche Umlagerung eintritt. Auffallend ist die Stabilität des Chloratoms in dem Äthylester von V. Jedenfalls kann die von ARBUSOW (C. 1929. I. 2729) ausgeführte Synthese des Diäthylesters von V aus Triphenylbrommethan u. Triäthylphosphit nicht als Beweis für die C—P-Bindung in den fraglichen Substanzen sprechen, da bei dieser Rk. gerade die in Rede stehende Umlagerung eintreten kann.



Versuche. Monoäthylester der Triphenylmethylphosphinsäure,  $C_{21}H_{21}O_3P$  (III oder II). Aus I bei 6-std. Erhitzen mit 2,5-n. Äthylat. Aus Bzl. F. 259°. Eg.-HJ bewirkt Verseifung. Ag-Salz,  $C_{21}H_{20}O_3PAg$ . — Triphenylmethylchlorphosphinsäure,  $C_{19}H_{17}O_2ClP$  (V). Aus I durch 3 Min. langes Kochen mit 2,5-n. Äthylat u. Ansäuern mit alkoh. HCl. F. 233—234°. Hydrolyse wird erreicht mit Ameisensäure, Eg. oder W. Gibt mit Anilin in A. das Anilinsalz,  $C_{22}H_{23}O_2NClP$  +  $C_2H_5OH$ , F. 182—182,5° (bei schnellem Erhitzen 151—156°), mit Chinolin das Chinolinsalz,  $C_{28}H_{23}O_2NClP$ , F. 181,5 bis 182,5°. — Äthylester der Triphenylmethylchlorphosphinsäure,  $C_{21}H_{20}O_2ClP$ . Aus I u. 0,5-n.  $C_2H_5ONa$  bei 3 Min. langem Kochen auf Zusatz von W. zur filtrierten Lsg. Aus Bzl. oder PAe. farblose Krystalle vom F. 137,5—138°. Gibt mit Eg.- $H_2SO_4$  bei

50—60° schon in kurzer Zeit Triphenylcarbinol, mit 2,08-n. Äthylat oder HJ-Eg. die entsprechende Säure V. — *Diäthylester der Triphenylmethylphosphinsäure* (III oder II),  $C_{23}H_{25}O_3P$ . Aus I mit 4-n. Äthylat oder dem Ester von V mit 3,5-n. Äthylat oder aus dem Silbersalz des Monäthylesters von III (bzw. II) mit Jodäthyl in Bzl. Aus Ä. u. PAe. F. 120,1°. Wird von konz.  $H_2SO_4$  nicht gespalten, sondern nur sulfuriert. Wss.  $H_2SO_4$  verwandelt nacheinander in den korrespondierenden Monoester u. III (bzw. II); letzteres entsteht auch mit Eg.-HJ. III gibt mit  $PCl_5$  Triphenylchlormethan, I mit A. Triphenylcarbinoläthyläther, mit alkoh.  $H_2SO_4$  oder auch mit sehr wenig A. Triphenylmethan. Analog kann man aus p-Tritolylchlormethan durch kurzes (15 Min.) Kochen mit A. Tri-p-tolylcarbinoläthyläther, durch langes (2 Stdn.) Tritolylmethan gewinnen. (Journ. chem. Soc., London 1929. 2412—22. Okt. 1929. Southampton, Univ.) BERG.

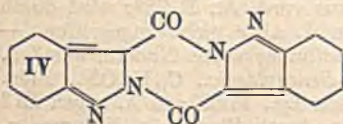
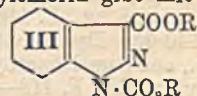
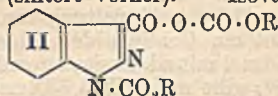
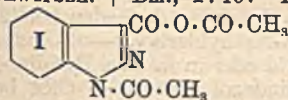
A. Willemart, *Beitrag zur Kenntnis der Rubrene*. Kurze Ref. nach Compt. rend. Acad. Sciences vgl. C. 1928. II. 1327. 1560. 1929. II. 299. 302. 2556. Experimentell ist nachzutragen:  $\alpha$ -Naphthylphenylketon. Darst. nach LECHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 46 [1913]. 2667) etwas modifiziert. — *Di- $\alpha$ -naphthylketon*. Darst. nach GRIGNARD u. Mitarbeitern (C. 1920. I. 678) verbessert. In äth.  $\alpha$ - $C_{10}H_7$ MgBr-Lsg. (aus 95 g  $\alpha$ - $C_{10}H_7$ Br) bei 0—10° äth. Chlorcyanlg. (11,8 g) tropfen, 15 Min. kochen, Ä. abdest., durch Toluol ersetzen, 3 Stdn. kochen, mit Eis u.  $NH_4Cl$  zers., verd.  $H_2SO_4$  zugeben, auskrystallisiertes Ketimidsulfat mit W. 1 Stde. kochen. F. 100—101°. — Methyl- $\beta$ -naphthylketon liefert mit Br in  $CS_2$  das  $\omega$ -Bromderiv.,  $C_{12}H_9OBr$ , F. 84—84,5°, u. dieses mit  $PBr_5$  das  $\omega$ -Dibromderiv., F. 101°, dagegen mit  $PCl_5$  die Verb.  $C_{10}H_7 \cdot CCl_2 \cdot CH_2Br$ , aus Ä., F. 102—103° (bloc). Vers., dieser Verb. HCl zu entziehen, waren erfolglos. — *Diphenylheptylcarbinol*,  $C_{20}H_{22}O$ . In  $C_2H_5MgBr$ -Lsg. unter Rühren äth. Lsg. von Heptin-(1) tropfen, bis zur beendeten Gasentw. kochen, bei Raumtemp. äth. Benzophenonlg. zugeben, 1 Stde. kochen, mit verd.  $H_2SO_4$  zers. D.<sup>20</sup> 1,0228,  $n_D^{20} = 1,5599$ ,  $M_D = 87,87$  (ber. 86,87). — *Chlorid*,  $C_{20}H_{21}Cl$ . Aus vorigem mit  $PCl_3$  in PAe. oder mit  $PCl_5$  in Lg. bei 0—10°, nach 3-std. Stehen mit W. zers. Bernstein-gelbes Öl, Kp.<sub>2</sub> 172—175°. Das Cl sitzt auffallend fest, eine Folge des aliph. Restes. Durch sd. alkoh. KOH konnte nicht mehr als die Hälfte abgespalten werden. Das Chlorid besitzt vielleicht nicht die n. Konst. — *Diphenylcaproyläthyle*n,  $C_{20}H_{22}O$ . Aus dem Carbinol mit sd. alkoh.  $H_2SO_4$  (2 Stdn.), mit W. fällen, ausäthern. Reinigung durch Krystallisation bei tiefer Temp. D.<sup>18,5</sup> 1,0193,  $n_D^{20,1} = 1,5813$ ,  $M_D = 91,10$  (ber. 86,90). Dibromid unbeständig. *Semicarbazon*,  $C_{21}H_{23}ON_3$ , Krystalle aus Ä., F. 129—130°, durch sd. verd.  $H_2SO_4$  leicht zum Keton hydrolysierbar, ist also kein Pyrazolin. *Oxim*,  $C_{20}H_{23}ON$ , Krystalle aus Ä., F. 83—84°, durch sd. verd.  $H_2SO_4$  nicht hydrolysierbar. Oxydation des Ketons mit  $KMnO_4$  in Aceton ergab Benzophenon u. ein Gemisch von Säuren, darunter Capronsäure. — *Dimethyl-[phenyläthiny]-carbinol*. Aus Phenylacetylen,  $C_2H_5MgBr$  u. Aceton wie oben. Nadeln aus Lg., F. 55—56°. Das entsprechende Chlorid wurde mit  $PCl_3$  in Ä. dargestellt, aber nicht rein erhalten; es gibt bei der Dest. kein HCl ab. — *Diphenyl-[p-tolyläthiny]-carbinol*,  $C_{22}H_{18}O$ . Aus p-Tolylacetylen,  $C_2H_5MgBr$  u. Benzophenon. Aus Lg. Prismen, F. 68°, u. Nadeln, F. 68,5° (bloc). — *Chlorid*,  $C_{22}H_{17}Cl$ . Mit  $PCl_3$  in PAe. bei 4°, nach kurzem Rühren schnell absaugen, mit Soda u. W. waschen. Aus Ä.-A., F. 130—131° (bloc). — *Phenyl- $\alpha$ -naphthyl-[phenyläthiny]-carbinol*,  $C_{25}H_{18}O$ . 1. Aus Phenylacetylen,  $C_2H_5MgBr$  u.  $\alpha$ -Naphthylphenylketon. 2. Aus Benzoylphenylacetylen (dieses vgl. DUFRAISSE, C. 1925. I. 370) u.  $\alpha$ - $C_{10}H_7$ MgBr. — *Chlorid*,  $C_{25}H_{17}Cl$ . Wie oben. Aus Ä.-A., F. 130 bis 131° (bloc, Zers.), sehr unbeständig. Liefert beim Erhitzen oder bei Einw. halogenwasserstoffabspaltender Agenzien unter HCl-Abspaltung ein harziges Prod., welches gewisse Eigg. des Rubrens (starke Färbung u. Fluorescenz, welch letztere am Sonnenlicht verschwindet) aufweist. Ein krystallisiertes Prod. konnte jedoch nicht isoliert werden. — *Verb.*  $C_{10}H_7 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_5$ , F. 198—199°. Abspaltung von HBr mittels alkoh. KOH oder Chinolins ergab kein krystallisiertes Prod. — *Di- $\alpha$ -naphthyl-[phenyläthiny]-carbinol*,  $C_{29}H_{20}O$ . Aus Phenylacetylen,  $C_2H_5MgBr$  u. Di- $\alpha$ -naphthylketon. Die aus Ä. erhaltenen Rhomboeder von F. 70—71° enthalten 1 Mol.  $(C_2H_5)_2O$ . — *Chlorid*,  $C_{29}H_{19}Cl$ , Krystalle, F. 122—123° (bloc, Zers.), sehr unbeständig. Liefert bei 120—130° unter HCl-Entw. ein tiefrotes, in Lsg. fluoreszierendes Harz, aus dem kein krystallisiertes Prod. erhalten werden konnte. — *Diphenyl-[ $\beta$ -naphthyläthiny]-carbinol*,  $C_{25}H_{18}O$ . Aus  $\beta$ -Naphthylacetylen,  $C_2H_5MgBr$  u. Benzophenon. — *Chlorid*,  $C_{25}H_{17}Cl$ . Mit  $PCl_3$  in PAe. unter starkem Rühren. Krystalle mit  $\frac{1}{2}$  Mol.  $(C_2H_5)_2O$  aus Ä., F. 116—117° (bloc, Zers.), ziemlich unbeständig.

Die beiden folgenden Rubrene u. ihre Peroxyde wurden analog dargestellt wie

das Rubren u. sein Peroxyd selbst, u. auch die Eigg. der neuen Verbb. sind durchaus entsprechend (vgl. MOUREU u. Mitarbeiter, C. 1926. II. 890. 1145. 1274). Ein Zusatz von ca. 2% Chinolin zum Chlorid erhöht die Ausbeute an Rubren wesentlich. Die Reindarst. der Rubrene ist sehr schwierig. Man wäscht das Rohprod. mit 5%ig.  $H_2SO_4$ . W. u. Ä., kocht ca. 10-mal mit Aceton aus, löst in viel Bzl., engt im Vakuum auf ein kleines Vol. ein u. wiederholt letzteres. Durch mkr. Prüfung der Krystalle läßt sich die Reinigung gut verfolgen. — *Dimethylrubren*,  $C_{44}H_{32}$ . Aus Diphenyl-[p-tolyäthynyl]-chlormethan. Orangerote Krystalle, F.  $315^\circ$  (bloc), etwas l. in Bzl. (1—2%), ll. in  $CS_2$ ,  $C_2H_5Br$ , Pyridin, Anilin, geschm. Naphthalin, sonst swl. Lsgg. fluorescieren gelb. Das Mol.-Gew. wurde kryoskop. in Bzl. zu 428 u. 475 gefunden. — *Peroxyd*, wahrscheinlich  $C_{44}H_{32}O_2 + C_6H_6$ , weiße Krystalle aus Bzl., F. gegen  $175^\circ$  (bloc). Dissoziation wie l. c. ausgeführt. — *Dibenzorubren*,  $C_{50}H_{32} + 3 C_6H_6$ . Aus Diphenyl-[β-naphthyläthynyl]-chlormethan. Rote Krystalle, F. zuerst gegen  $80^\circ$  zu festem Harz, dann gegen  $280^\circ$  (bloc). Löslichkeit ähnlich wie bei obigem. Mol.-Gew. kryoskop. in Bzl. 856 u. 814. — *Peroxyd*, wahrscheinlich  $C_{50}H_{32}O_2 + C_6H_6$ , F. gegen  $210^\circ$  (bloc). — Im Original sind die Absorptionskurven des Rubrens, Dimethylrubrens, Dibenzorubrens u. eines nicht isolierten Rubrens wiedergegeben. Als Lösungsm. diente Bzl. — Zum Schluß werden der Mechanismus der Rubrenbdg. u. die mutmaßliche Konst. der Rubrene ausführlich erörtert. (Ann. Chim. [10] 12. 345—422. Nov./Dez. 1929.) LINDENBAUM.

Raymond Delaby und Raymond Charonnet, *Synthese des Dioxypyramidons*. (Vgl. C. 1930. I. 1473 u. früher.) Die l. c. ermittelte Konst. des *Dioxypyramidons* wurde durch die Synthese endgültig bewiesen. Dazu war das noch unbekannt *N-Dimethylloxamsäurechlorid*,  $(CH_3)_2N \cdot CO \cdot COCl$ , erforderlich. Es wurde aus dem Na-Salz der bekannten Säure mit  $SOCl_2$  leicht erhalten u. zeigt  $Kp_{14}$  86,5—89,5°. Durch Kondensation desselben mit α-Acetyl-α-methyl-β-phenylhydrazin entstand Dioxypyramidon:  $CH_3 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_5 + ClCO \cdot CO \cdot N(CH_3)_2 = HCl + CH_3 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$ . — Vff. sind der Ansicht, daß die Bldg. des Dioxypyramidons aus Pyramidon nicht durch einfache oxydative Sprengung der Doppelbindung erfolgt, sondern daß sich zuerst ein unbeständiges Diaminoxid (nebenst.) bildet. Die N-ständigen O-Atome wandern zu den benachbarten C-Atomen, u. infolgedessen wird die Doppelbindung geöffnet. Isolierung oder Nachweis des Diaminoxids ist allerdings bisher nicht gelungen. (Compt. rend. Acad. Sciences 190. 59—61. 6/1.) LINDENBAUM.

K. v. Auwers und E. Wolter, *Über gemischte Säureanhydride*. (Vgl. v. AUWERS u. CAUER, C. 1929. I. 69.) Hydroindazolcarbonsäure gibt mit h. Acetylchlorid im Überschuß *1-Acetyltetrahydroindazol-3-carbonsäureessigsäureanhydrid*,  $C_{12}H_{14}O_4N_2$  (I); Nadeln, aus A., F. 76,5—77,5°. Daneben entsteht *1-Acetylhydroindazol-3-carbonsäure*,  $C_{10}H_{12}O_3N_2$ ; Nadeln, aus Bzl. + Schwerbz., F. 187,5—188,5°. — Verb. I verliert beim Verreiben mit k. Sodalsg. einen Essigsäurerest u. geht in das hochschm. N-Acetat über. — Hydroindazolcarbonsäure gibt mit sd. Chlorameisensäuremethylester das *1-Carbo-methoxyderiv. des gemischten Anhydrids der Hydroindazol-3-carbonsäure u. des sauren Kohlensäuremethylesters*,  $C_{12}H_{14}O_6N_2$  (II); Nadeln, aus A., F. 86—87°. — Mit Chlorameisensäureäthylester entsteht ebenso *Verb. C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>*; zähfl. Öl; riecht angenehm. — Das Anhydrid gibt bei Siedetemp. im Vakuum unter Abspaltung von  $CO_2$  den *1-Carbäthoxytetrahydroindazol-3-carbonsäureäthylester* (III) u. daneben in geringer Menge das Diketopiperazin IV. — Die Hydroindazolcarbonsäure gibt mit sd. Propionylchlorid lediglich die *1-Propionyltetrahydroindazol-3-carbonsäure*,  $C_{11}H_{14}O_3N_2$ ; Nadeln, aus Schwerbz. + Bzl., F. 157—158° (sintert vorher). — Isovalerylchlorid gibt mit sd.



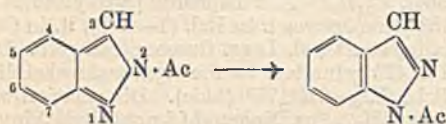
Hydroindazolcarbonsäure ausschließlich das *Diketopiperazin*,  $C_{16}H_{16}O_2N_4$  (IV); schwach gelbliche Nadeln, aus Bzl., F.  $298^\circ$  zu einer braunen Fl.; läßt sich unter vermindertem Druck überdest. oder -sublimieren. Wird durch sd. NaOH in die Hydroindazolcarbonsäure zurückverwandelt. —

Dieselbe Substanz (IV) entsteht als einziges Prod. aus 1 Mol.-Gew. Hydroindazolcarbon-

säure in Pyridin + 3 Mol.-Gew. Chlorameisensäuremethylester; ohne Pyridin entsteht dagegen nur das gemischte Anhydrid. — Verb. IV entsteht auch aus Hydroindazol-carbonsäure bei langem Kochen mit  $\text{SOCl}_2$  im Überschuß. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 479—82. 5/2. Marburg, Chem. Inst.)

BUSCH.

**K. v. Auwers, A. Ernecke und E. Wolter**, *Über den Einfluß von Substituenten auf Bildung und Umlagerungsfähigkeit acylierter Indazole*. Bei der Umlagerung von



2-Acylindazolen in 1-Derivv. (nebenstehend) konnte eine mehr oder weniger deutliche Wrkg. bei Substitution in 3 u. 7 nachgewiesen werden. — Beliebige Substituenten in 3 erschweren oder verhindern den Zutritt eines Säurerestes an das 2-N-Atom, während die Beständigkeit der 2-Acyl-derivv. erhöht wird, wenn sich in 7-Stellung ein Substituent befindet. — Um hierüber noch mehr Sicherheit zu erhalten, wurden Verss. mit 5,7-Dimethyl- u. 5,7-Dibromindazol angestellt, von denen das erste einen positiven Rest, das zweite ein negatives Atom in 7-Stellung enthält. — Das in 7-Stellung befindliche  $\text{CH}_3$  erschwert den Übertritt des Säurerestes vom 2- zum 1-N, ohne ihn zu verhindern. — Schwieriger war die Aufklärung der Acylderivv. des 5,7-Dibromindazols. — Es wurde auch die Spektrochemie herangezogen u. eine Reihe von Körpern opt. untersucht, deren spezif. Exaltationen im Original zusammengestellt sind. — Aus der Gesamtheit der Tatsachen kann man schließen, daß bei der Acylierung des 5,7-Dibromindazols 2-Derivv. entstehen, die nicht die übliche Umlagerung erleiden, da das Br in 7-Stellung den Übertritt des Säurerestes an das benachbarte N-Atom verwehrt. Die hemmende Wrkg. des Br übertrifft die des  $\text{CH}_3$ ; neben dem Ort der Substituenten übt also auch ihre Art einen gewissen Einfluß aus. — Die Richtigkeit dieses Schlusses wird an Verss. mit dem 7-Methyl- u. dem 5,7-Dichlorindazol geprüft u. die verschiedene Wirksamkeit der einzelnen Substituenten in einer Übersicht zusammengestellt. — Die Erscheinungen können vielleicht auf ster. Ursachen zurückgeführt werden, doch können auch beide Momente, das ster. u. das valenzchem., nebeneinander wirksam sein. — Von nachstehenden Verbb. sind die spektrochem. Daten im Original zusammengestellt.

Die hier angegebenen Zahlen bezeichnen nacheinander:  $t^0$ ,  $d_1^1$ ;  $n_a^t$ ;  $n_{\text{H}_0}^t$ ;  $n_{\beta}^t$ . — 2-Äthyl-5,7-dibromindazol, 23,6; 1,6774; 1,62075; 1,62837; 1,64875. — 2-Acetyl-5,7-dibromindazol, 21,9; 1,1306; 1,61868; 1,62738; 1,64987. — Indazol-1-carbonsäureäthylester, 19,6; 1,1982; 1,55800; 1,56459; 1,57990. — Indazol-1-carbonsäureamylester, 19,9; 1,069; 1,53391; 1,53970; 1,55270. — 5,7-Dibromindazol-2-carbonsäureäthylester, 20,9; 1,1578; 1,61896; 1,62747; 1,64995. — 5,7-Dibromindazol-2-carbonsäureamylester, 65,0; 1,5608; 1,57774; 1,58387; 1,60423 bzw. 78,8; 1,5450; 1,57199; 1,57974; 1,59876. — 7-Methylindazol-2-carbonsäuremethylester, 99,7; 1,1465; 1,55241; 1,56011; 1,58025. — 7-Methylindazol-1-carbonsäuremethylester, 99,6; 1,1489; 1,54244; 1,54871; 1,56486.

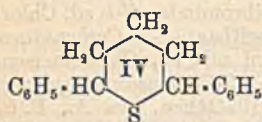
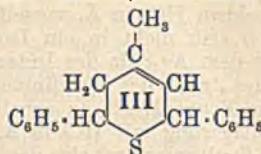
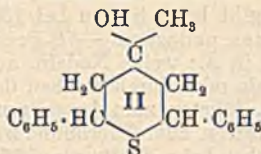
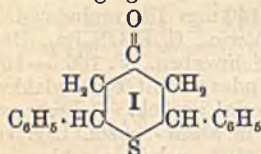
Versuche. Die Abschnitte I, II u. ein Teil von IV sind von **Ernecke**, III, V u. VI u. ein Teil von III von **Wolter** bearbeitet, der auch die spektrochem. Bestat. ausgeführt hat. — I. *Derivv. des 5,7-Dimethylindazols*. Pikrat, schwefelgelbe Nadeln, aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 171—172°. — 2,5,7-Trimethylindazol, Bldg. mit  $\text{CH}_3\text{J}$  im Rohr bei 100°. — Pikrat, hellgelbe Nadeln, aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 159—160°. — 1,5,7-Trimethylindazol, Bldg. aus dem Ag-Salz des Dimethylindazols in Ä. +  $\text{CH}_3\text{J}$ . — Pikrat, blaßgelbe Nadeln, F. 161—162°; in Ä. leichter l. als das Isomere. — Mit  $\text{CH}_3\text{J}$  u. Na-Methylat entsteht ein Gemisch von 1- u. 2-Deriv. — 2-Carbonsäuremethylester,  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ , Bldg. aus dem Indazol mit sd. Chlorameisensäuremethylester; weiße Nadeln, aus Lg., F. 118°. — Bei der Abspaltung von  $\text{CO}_2$  durch 3-std. Sieden bei 120 bis 140 mm Druck entsteht ein Gemisch der beiden N-Methylderivv. — 2-Acetyl-derivv., aus dem Dimethylindazol mit sd. Essigsäureanhydrid oder in Ä. oder Pyridin + Acetylchlorid; F. 116—117°; gibt mit HCl 5,7-Dimethylindazol zurück. — Gibt bei Siedetemp. u. Dest. das 1-Acetyl-derivv.,  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2$ , aus verd. A., F. 72°; wird durch NaOH zum Dimethylindazol verseift, durch HCl in Ä. aber nicht angegriffen. — 2-Benzoyl-derivv.,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{ON}_2$ , Bldg. nach der Pyridinmethode; weiße Nadeln, aus Lg., F. 111—112°; wird in Ä. durch HCl verseift. — 1-Benzoyl-derivv.,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{ON}_2$ , Bldg. aus Dimethylindazol + sd. Benzoylchlorid; Nadeln, aus Lg., F. 98°; in Ä. gegen HCl beständig. Entsteht auch aus dem labilen Isomeren durch Sieden im Vakuum u. Dest. — II. *Derivv. des 5,7-Dibromindazols*. 2-Äthyl-derivv.,  $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{Br}_2$ , aus Dibrom-

indazol +  $C_2H_5J$  im Xyloföfen;  $Kp_{15}$  196—204°. Daß der Körper das 2-Deriv. war, ging aus seinen spektrochem. Konstanten hervor. — *2-Acetylderiv.*,  $C_8H_8ON_2Br_2$ , Bldg. aus Dibromindazolsilber + Acetylchlorid in Ä.; weiße Nadeln, aus Eg., F. 155 bis 156°. Entsteht auch aus dem Indazol mit sd. Essigsäureanhydrid; wird durch trocknen HCl in Ä. verseift; gibt beim Sieden bei 130—140 mm Dibromindazol. — Ließ sich nicht in ein Isomeres umlagern. — *2-Benzoylderiv.*,  $C_{14}H_8ON_2Br_2$ , Bldg. aus dem Ag-Salz des Indazols in Ä.; weiße Nadeln, aus Schwerbz., F. 136,5—137°. Vers., nach der Pyridinmethode oder durch Kochen des Indazols mit Benzoylchlorid eine Benzoylverb. zu erhalten, führten zum Ausgangsmaterial zurück. — Vers. zur Umlagerung mit HCl in Ä. führten zum Dibromindazol; in absol.-benzol. Lsg. trat die Spaltung sofort ein; desgleichen beim Erhitzen auf 150—160°, auch im geschlossenen Gefäß. — *2-Chloracetylderiv.*,  $C_8H_8ON_2ClBr_2$ , Bldg. aus Dibromindazol + sd. Chloracetylchlorid; Nadeln, aus Bzn., F. 146—148°. Leicht verseifbar. — *2-Carbonsäureäthylester*,  $C_{10}H_8O_2N_2Br_2$ , Bldg. aus dem gebromten Indazol mit sd. Chlorameisensäureäthylester; Nadeln, aus Bzn., F. 112,5—113°. — *2-Carbonsäureamylester*,  $C_{13}H_{11}O_2N_2Br_2$ , Bldg. mit dem Amylester bei 170—180°; Blättchen, aus A., F. 57 bis 58°. — III. *Deriv. des 3,5,7-Tribromindazols*. *1-Acetylderiv.*,  $C_8H_8ON_2Br_3$ , Tribromindazol gibt in absol. Ä. mit Acetylchlorid bei Zimmertemp. kein Acetylderiv., sondern erst mit sd. Essigsäureanhydrid; Nadeln, aus Pae. + Bzl.; ist gegen trocknen HCl in Ä. oder Bzl. beständig. — IV. *Vers. zu einer Synthese des 1-Acetyl-5,7-dibromindazols*. *2-Amino-3,5-dibrombenzaldehyd*, Bldg. aus o-Aminobenzaldehyd + Br in W.; F. 135—136°. — Gibt in w. alkoh.-alkal. Lsg. mit Hydroxylamin das *Oxim*,  $C_7H_8ON_2Br_2$ ; weiße Nadeln, aus Bzl., F. 186°; l. in konz. Laugen. — Gibt mit w. Essigsäureanhydrid Verb.  $C_9H_8O_2N_2Br_2$ , F. 129°; da die Verb. von NaOH nicht aufgenommen wird u. leicht zum Oxim verseift wird, befindet sich das Acetyl am O der Oximinogruppe. — Vers., zunächst in die  $NH_2$ -Gruppe des freien Aldehyds Acetyl einzuführen u. dann ein Oxim darzustellen, führten nicht zum Ziel. — *2-Acetylaminobenzaldehyd* gibt in Eg. mit Br *2-Acetylamino-5-brombenzaldehyd*,  $C_9H_8O_2NBr$ ; weiße Nadeln, aus  $CH_3OH$ , F. 170—171°. — *Oxim*,  $C_9H_8O_2N_2Br$ , weiße Nadeln, aus A., F. 191—192°. — V. *Deriv. des 7-Methylindazols*. vic. m-Acetylidid gibt in Eg. mit nitrosen Gasen die Nitroverb., aus der beim Kochen in trockenem Bzl. die Base resultiert; F. 138°. — *Pikrat*, kanariengelbe Nadeln, aus A., F. 158°. — *2-Acetylderiv.*,  $C_{10}H_{10}ON_2$ , Bldg. aus der Base mit sd. Essigsäureanhydrid; Spieße, aus Bzn., F. 85—86°. — 2 Moll. 7-Methylindazol geben mit 1 Mol. HCl-freiem Acetylchlorid 1 Mol. des salzsauren Salzes der Base u. das 2-Acetylderiv. — Gibt mit trockenem HCl in Ä. salzsaures Methylindazol. — Mit sd. Eg. erfolgte keine, bei 200° nur teilweise, bei Dest. der Acetylverb. unter 12 mm u. 138° in größerem Umfang Umlagerung in das *1-Acetylderiv.*,  $C_{10}H_{10}ON_2$ ; Nadeln, aus W., F. 31—32°. — *2-Chloracetylderiv.*,  $C_{10}H_9ON_2Cl$ , Bldg. in Ä. wie die Acetylverb.; Nadeln, aus Bzn., F. 125,5—126,5°; wird durch HCl sofort verseift. — *1-Chloracetylderiv.*,  $C_{10}H_9ON_2Cl$ , Bldg. aus dem 2-Isomeren bei Siedetemp. u. Dest. bei 12 mm u. 170°; Nadeln, aus A., F. 93—94°. — *2-Carbonsäuremethylester*,  $C_{10}H_{10}O_2N_2$ , Bldg. aus der Base mit sd. Chlorameisensäuremethylester; Nadeln, aus Bzn., F. 79 bis 80°; wird in äth. Lsg. durch HCl nicht verseift; beständig bei mehrstd. Erhitzen auf 100°. Entsteht auch aus 7-Methylindazolsilber u. Chlorameisensäuremethylester bei -10°. — *1-Carbonsäuremethylester*,  $C_{10}H_{10}O_2N_2$ , Bldg. aus dem 2-Deriv. bei Dest. im Vakuum u. vorherigem Sieden unter vermindertem Druck; Nadeln, aus Pae., F. 59,5—60,5°;  $Kp_{13}$  166°. — VI. *Deriv. des 5,7-Dichlorindazols*. *Acetylderiv. des 3,5-Dichlor-2-aminotoluols*, F. 188°, gibt das *Nitrosoderiv.*, F. 36—37°. Gibt in trockenem, sd. Bzl. *5,7-Dichlorindazol*,  $C_7H_4N_2Cl_2$ ; Nadeln, aus Bzl., F. 200°. — *2-Carbonsäureäthylester*,  $C_{10}H_8O_2N_2Cl_2$ , Nadeln aus Schwerbz., F. 100,5—101°. Wird durch HCl in Ä. nicht verseift; hält längeres Erhitzen auf 180° aus, geht bei 12 mm u. 196 bis 202° unzers. über. — *2-Acetylderiv.*,  $C_8H_8ON_2Cl_2$ , Bldg. aus dem Indazol mit sd. Essigsäureanhydrid; Nadeln, aus Schwerbz., F. 146—147°. Wird von HCl erst nach einiger Zeit ( $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  Min.) verseift; gegen 220° beständig, dest. unter 12 mm u. 180—184° ohne Zers. — *2-Chloracetylderiv.*,  $C_8H_7ON_2Cl_3$ ; Nadeln, aus Schwerbz., F. 156—157°. Verhält sich gegen HCl ähnlich wie das Acetylderiv.; hält längeres Erhitzen auf 180° aus, verkohlt aber im Rohr bei 220°. (LIEBIGS Ann. 478. 154—75. 8/2. Marburg, Univ.)

BUSCH.

F. Arndt und Ella Schauder, *Konfigurationsbestimmung der 2,6-Diphenylpenthianone*. *2,6-Diphenylpenthianon* (I) tritt in zwei Formen vom F. 87—88° u. 113—114° auf, die sich durch *cis-trans*-Stellung der Phenyle zur Ringebene unter-

scheiden (ARNDT, NACHTWEY, PUSCH, C. 1926. I. 106). Die Form F. 114<sup>o</sup> gibt mit  $\text{CH}_3\text{MgHlg}$  zwei Carbinole (II), welche mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  das gleiche Prod. III liefern. Die Form F. 88<sup>o</sup> liefert mit  $\text{CH}_3\text{MgHlg}$  ein Öl, das mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  ein Prod. III von anderem F. als das obige gibt. Demnach ist die Form von I vom F. 114<sup>o</sup> die *cis*-, die andere die

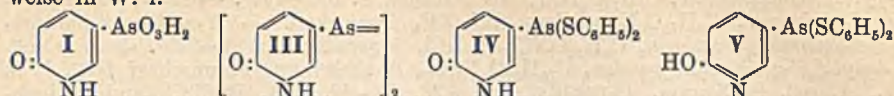


*trans*-Form. Nach CLEMMENSEN-Red. zu IV kehrt sich die Lage der Schmelzpunkte um. — *Diphenyl-2,6-methyl-4-penthianol-4*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{OS}$ , farblose Krystalle aus Lg. F. 173<sup>o</sup> u. 90—91<sup>o</sup>. *Wasserabspaltungsprodd.* (III),  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{S}$ . Farblose Nadeln aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 83 bis 84<sup>o</sup> u. 74—75<sup>o</sup>. *2,6-Diphenylpenthian*, (IV)  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{S}$ .

Farblose Krystalle aus Eg., *cis*-Form F. 98<sup>o</sup>, *trans*-Form F. 142<sup>o</sup>. (Ber. chem. Dtsch. Ges. 63. 313—16. 5/2.)

ARNDT.  
A. Binz, C. Rāth und H. Maier-Bode, *Über Tautomerie bei der 2-Oxypyridin-5-arsinsäure*. 6. Mitt. über *Derivate des Pyridins*. (5. vgl. C. 1930. I. 71.) Vff. erwarteten, daß sich die nach dem Diazoverf. dargestellte 2-Oxypyridin-5-arsinsäure (2. Mitt.) auch durch Verschmelzen von 2-Oxypyridin mit Arsensäure erhalten lassen würde. Bei kurzer Schmelzdauer ist dies auch der Fall. Die gebildete Säure zeigt wie früher keinen F. u. ist in W. unl. Die Dosis tolerata pro g Maus beträgt 6 mg. Vff. formulieren diese Säure jetzt als *2-Pyridon-5-arsinsäure* (I). Dagegen entsteht bei längerer Schmelzdauer eine Säure von gleicher Zus., aber tiefer u. unscharf schm., leichter l. in W.; Dosis tolerata pro g Maus nur 4 mg. Diese Säure ist nach Ansicht der Vff. *2-Oxypyridin-5-arsinsäure* (II), wahrscheinlich gemischt mit I. In der Schmelze scheint zuerst der Ester  $\text{C}_5\text{H}_4\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{AsO}_3\text{H}_2$  zu entstehen, denn in diesem Stadium läßt sich mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  keine Arsenverb. nachweisen. — Es handelt sich bei dem Übergang von I in II nicht um eine desmotrope Umlagerung, denn beim Erhitzen von I in indifferenten Medien (Glycerin, Tetralin) bildet sich II nicht, dagegen reichlich in sd. 2-Pyridon. Man muß demnach teilweisen Zerfall von I in Pyridon u.  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  u. darauf Bldg. von II annehmen; in wss. Lsg. lagert sich II teilweise wieder in I um. Daß wirklich tautomere Verb. vorliegen, folgt daraus, daß I u. II durch Austausch der  $\text{AsO}_3\text{H}_2$ -Gruppe gegen HCl u. dann J dasselbe bekannte *5-Jod-2-pyridon* liefern, u. ferner aus dem Ergebnis der Methylierung (vgl. unten). Was die Verteilung der Formeln betrifft, so sprechen der niedrigere F. der einen Säure u. die Alkalilöslichkeit der aus ihr erhaltenen Arsenoverb. für II. Für I spricht, daß diese Säure auf dem Diazowege entsteht u. saure Medien die Bldg. der Ketoformen begünstigen, ferner daß die aus I erhaltene, früher (2. Mitt.) als *2,2'-Dioxy-5,5'-arsenopyridin* beschriebene Arsenoverb. in HCl u. NaOH unl. ist. Diese Verb. ist jetzt als *5,5'-Arseno-2,2'-pyridon* (III) aufzufassen. Die aus II (bzw. I + II) erhaltene Arsenoverb. ist übrigens bald in NaOH völlig u. in HCl teilweise l., bald in NaOH unl. u. in HCl völlig l. Wahrscheinlich liegt ein Gemisch der tautomeren Formen vor, von denen die Enolform amphoter ist. — II wurde bisher nicht frei von I erhalten. Reduziert man aber das Gemisch zur Arsinoxydstufe u. setzt diese mit Thiophenol um, so entsteht ein gut trennbares Gemisch von IV u. V. Aus I erhält man auf gleichem Wege nur IV. Beide Verb. werden durch J in  $\text{CH}_3\text{OH}$  zu  $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{S}]_2$  u. Arsinsäure oxydiert; IV liefert I zurück, V aber nicht das gesuchte reine II, sondern wieder das Tautomerengemisch. — Durch Arsenierung von *N-Methyl-2-pyridon* entsteht eine Arsinsäure, welche wegen ihres hohen F. als *N-Methyl-2-pyridon-5-arsinsäure* (VI) anzusprechen ist. Wird dagegen 2-Pyridon zuerst arseniert (Verf. gleichgültig) u. dann methyliert, so resultiert eine niedriger, aber unscharf schm. Arsinsäure, wahrscheinlich ein Gemisch von *2-Methoxypyridin-5-arsinsäure* (VII) u. VI. Dieses geht bei längerem Erhitzen auf 200—210<sup>o</sup> mit geringer Ausbeute in reine VI über. Beide Säuren liefern mit Br *N-Methyl-3,5-dibrom-2-pyridon*, dagegen durch Red. u. Umsetzung mit  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SH}$  verschiedene Verb., nämlich die Methylderivv. von IV u. V. Das  $\text{CH}_3$  scheint in unkontrollierbarer Weise zwischen N u. O zu wandern. — Die Einführung von höheren Alkylen als  $\text{CH}_3$  führt auf beiden obigen Wegen zu ident. Verb., welche man wohl als *N-Alkyl-2-pyridon-5-arsinsäure* ansehen darf. Die Alkyl-

verbb. u. ihre Derivv. schm. durchweg tiefer als die alkylfreien Verbb., u. die FF. sinken mit der Länge des Alkyls. Die Arsenoverbb. mit längerem Alkyl sind auffallenderweise in W. l.



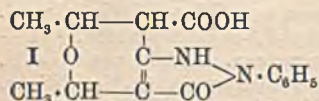
Versuche. 2-Pyridon-5-arsinsäure,  $C_5H_6O_4NAS$  (I). 2-Pyridon mit  $H_3AsO_4$  3 Stdn. auf  $130-140^\circ$ , dann 5 Stdn. auf  $210^\circ$  erhitzen, in h. W. aufnehmen, mit Kohle entfärben, mit  $H_3PO_3$  u. konz. HCl über Nacht stehen lassen, Arsenoverb. unter Eiskühlung mit  $3\%ig. H_2O_2$  oxydieren, nach Entfärbung einengen. — Gemisch von 2-Oxypyridin-5-arsinsäure (II) u. I,  $C_5H_6O_4NAS$ . 1. Aus den Mutterlauge von I in geringer Menge. 2. Wie vorst., aber 24 Stdn. bei  $205-215^\circ$ . F.  $200-230^\circ$ . 3. 5 Tage bei  $210^\circ$ . Nadeln, F.  $200-210^\circ$ . 3. Durch 25-std. Erhitzen von I mit  $\frac{1}{2}$  Teil 2-Pyridon auf  $200$  bis  $210^\circ$ , über die Arsenoverb. reinigen. F.  $200-210^\circ$ . Hg-Salz,  $C_5H_4O_4NAS_2Hg$ , weiß, amorph. — Die bei vorst. Verf. als Zwischenprod. erhaltene Arsenoverb.,  $C_{10}H_8O_2N_2As_2$ , ist ein Gemisch von III u. der tautomeren Oxyverb. Zers. bei  $227-229^\circ$ . — 2-Pyridon-5-mercurochlorid,  $C_5H_4ONClHg$ . Lsg. von I oder (I + II) in konz. HCl + wenig HJ mit HCl-Gas u.  $SO_2$  sättigen, Krystalle des Arsinchloridhydrochlorids in verd. NaOH bei  $0^\circ$  mit  $HgCl_2$ -Lsg. versetzen, mit Essigsäure unter Rühren fallen. Mikrokrystallin., F.  $236^\circ$ , unl. — 5-Jod-2-pyridon,  $C_5H_4ONJ$ . Aus vorigem in  $CH_3OH$  mit J. F.  $189$  bis  $191^\circ$  (vgl. MAGIDSON u. MENSCHIKOW, C. 1925. I. 1204). — Gemisch von 2-Oxypyridin- u. 2-Pyridon-5-dichlorarsinhydrochlorid,  $C_5H_4ONCl_2As, HCl$ . Aus (I + II) in konz. HCl + etwas HJ durch 6-std. Einleiten von HCl u.  $SO_2$  unter Eiskühlung. Krystalle, F.  $110-120^\circ$  (Zers.). — Gemisch von 2-Oxypyridin- u. 2-Pyridon-5-arsinoxyd,  $C_5H_4O_2NAS$ . Durch Lösen des vorigen in  $25\%ig. NH_4OH$  (1 Tag). F.  $251^\circ$  (Zers.). — 2-Pyridon-5-di-[phenylmercapto]-arsin,  $C_{17}H_{14}ONS_2As$  (IV). I in W. nach Zusatz von KJ u. verd.  $H_2SO_4$  mit  $SO_2$  reduzieren, letzteres mit  $CO_2$  vertreiben,  $C_6H_5SH$  zugeben, 1 Stde. rühren. Aus  $CH_3OH$ , F.  $153^\circ$ . — 2-Oxypyridin-5-di-[phenylmercapto]-arsin,  $C_{17}H_{14}ONS_2As$  (V). Ebenso aus (I + II). Aus  $CH_3OH$  fällt zuerst IV aus. Mutterlauge liefert V, aus  $CH_3OH$ , F.  $124^\circ$ . — N-Methyl-2-pyridon-5-arsinsäure,  $C_6H_8O_4NAS$  (VI). Aus N-Methyl-2-pyridon u.  $H_3AsO_4$ , erst bei  $120-140^\circ$ , dann 2 Tage bei  $210^\circ$ . Weiter wie oben. Krystalle aus W., Zers. bei  $254-257^\circ$ . — N-Methyl-3,5-dibrom-2-pyridon,  $C_6H_8ONBr_2$ . Aus VI in  $10\%ig. Essigsäure$  mit Br bei  $30^\circ$ . Hellgelbe Krystalle aus W., F.  $182^\circ$ . — N-Methyl-2-pyridon-5-arsinoxyd,  $C_6H_8O_2NAS$ . Aus VI in W. + etwas HJ mit  $SO_2$ , letzteres mit N vertreiben, mit  $NH_4OH$  im Vakuum verdampfen. F.  $102-117^\circ$ . — N-Methyl-2-pyridon-5-di-[phenylmercapto]-arsin,  $C_{18}H_{16}ONS_2As$ . Aus VI wie oben. Blättchen aus A., F.  $122^\circ$ . — N-Methyl-2-pyridon-5-dichlorarsinhydrochlorid,  $C_6H_8ONCl_2As, HCl$ . Aus VI wie oben. Nadeln, F.  $167^\circ$ . — N,N'-Dimethyl-5,5'-arseno-2,2'-pyridon,  $C_{12}H_{12}O_2N_2As_2$ . Aus VI mit  $H_3PO_3$ . Gelb, Zers. bei  $215-240^\circ$ , l. in h. konz. HCl. — Gemisch von 2-Methoxyppyridin-5-arsinsäure (VII) mit VI,  $C_6H_8O_4NAS$ . I oder (I + II) mit  $CH_3J$  in methylalkoh. KOH 20 Stdn. kochen, Filtrat verdampfen, in  $CH_3OH$  lösen, mit frisch gefälltem AgCl unter Zutropfen von  $40\%ig. methylalkoh. HCl$  schütteln, bis keine Verfärbung mehr eintritt, Nd. mit  $CH_3OH$  auskochen, Filtrate im Vakuum einengen, schließlich über KOH. Krystalle aus  $CH_3OH$ , F. unscharf  $217-218^\circ$ . — Mit Br in verd. Eg. liefert (VI + VII) obiges N-Methyl-3,5-dibrom-2-pyridon. Aus der Mutterlauge wurde durch Red. eine Arsenoverb. u. durch Oxydation dieser N-Methyl-3-brom-2-pyridon-5-arsinsäure,  $C_6H_8O_4NBrAs$ , erhalten. Diese entsteht in größerer Menge durch Bromieren von (VI + VII) in k. verd. Eg. u. Reinigen über die Arsenoverb. Kein F. — N-Methyl-3,5-dijod-2-pyridon. (VI + VII) mit Soda neutralisieren, sd. Lsg. mit J-KJ-Lsg. versetzen. Nadeln aus  $CH_3OH$ , F.  $267-268^\circ$  (Zers.). — 2-Methoxyppyridin-5-di-[phenylmercapto]-arsin,  $C_{18}H_{16}ONS_2As$ . Aus (VI + VII) wie oben. Aus  $CH_3OH$ , F.  $91^\circ$ . — Die folgenden N-Alkylpyridon-arsinsäuren wurden sowohl durch  $H_3AsO_4$ -Schmelze der N-Alkylpyridone als auch durch Alkylierung von I dargestellt. — N-Äthyl-2-pyridon-5-arsinsäure,  $C_7H_{10}O_4NAS$ , aus absol. A., Zers. bei  $183^\circ$ . — N-Äthyl-2-pyridon-5-arsinoxyd,  $C_7H_8O_2NAS$ , wachsartig, graugrün, F.  $92-93^\circ$ . — N-Äthyl-2-pyridon-5-dichlorarsinhydrochlorid,  $C_7H_8ONCl_2As, HCl$ , F. unscharf  $132^\circ$ . — N,N'-Diäthyl-5,5'-arseno-2,2'-pyridon,  $C_{14}H_{16}O_2N_2As_2$ , orangefotes Pulver, Zers. bei  $162-164^\circ$ , l. in k. W., A., HCl. — N-n-Propyl-2-pyridon-5-arsinsäure,  $C_8H_{12}O_4NAS$ , Krystalle aus absol. A., F.  $197^\circ$ . — N-n-Propyl-2-pyridon-5-arsinoxyd,  $C_8H_{10}O_2NAS$ , F.  $74-75^\circ$ , hygroskop. — N-n-Propyl-2-pyridon-5-dichlor-

*arsinhydrochlorid*,  $C_8H_{10}ONCl_2As$ , HCl, F. unscharf 124°. — *N,N'*-Di-*n*-propyl-5,5'-arseno-2,2'-pyridon,  $C_{16}H_{20}O_2N_2As_2$ , gelbbraun, F. 121—132°, wie obiges. — *N-n*-Butyl-2-pyridon-5-arsinsäure,  $C_9H_{14}O_4NAs$ , aus Butanol, F. 146—147°. — *N-n*-Butyl-2-pyridon-5-arsinoxyd,  $C_9H_{12}O_2NAs$ , Zers. bei 83°, Krystallkop. — *N-n*-Butyl-2-pyridon-5-dichlorarsinhydrochlorid,  $C_9H_{12}ONCl_2As$ , HCl, Krystalle, F. 113—115°. — *N,N'*-Di-*n*-butyl-5,5'-arseno-2,2'-pyridon,  $C_{18}H_{24}O_2N_2As_2$ , dunkelbraun, F. unscharf 190°, l. in W., A., wl. in Säuren. (LIEBIGS Ann. 478. 22—42. 27/1. Berlin, Landw. Hochschule.)

LINDENBAUM.

C. R. Smith, *Die Skraupsche Reaktion auf die Phenylendiamine angewandt. Darstellung der Phenanthroline und der verwandten Dipyridyle*. Zweimaliger Chinolinringschluß nach SKRAUP läßt sich bei *m*- u. *p*-Phenylendiamin unter geeigneten Bedingungen (W.-Konz., Temp. u. Rk.-Dauer) in befriedigender Weise durchführen. *o*-Phenylendiamin liefert an Stelle des Phenanthrolins in wechselnder u. geringer Ausbeute eine Verb.  $C_{12}H_8ON_2$ . Das *o*-Phenanthrolin wurde aus *o*-Aminochinolin dargestellt. Die Phenanthroline wurden mit *k*. alkal.  $KMnO_4$ -Lsg. zu Dipyridyldicarbonensäuren oxydiert u. diese zu den Dipyridylen decarboxyliert. — *p*-Phenanthrolin. Aus 50 g *p*-Phenylendiamin, 200 g Glycerin, 100 cem konz.  $H_2SO_4$  u. 100 cem Arsensäure (D. 1,80); man erhitzt insgesamt 5 Stdn. Ausbeute 60%. Mit  $KMnO_4$   $\beta,\beta$ -Dipyridyldicarbonensäure, daraus durch Erhitzen mit Glycerin  $\beta,\beta$ -Dipyridyl, Kp. 300—301°. — *m*-Phenanthrolin. Aus *m*-Phenylendiamin mit den gleichen Mengenverhältnissen; man erhitzt 3 Stdn. auf < 140°, läßt langsam auf 150° steigen u. hält 2 Stdn. bei 150°. Ausbeute 40—45 g Dihydrat. Aus *m*-Phenylendiamin u. Acrolein entstand kein Phenanthrolin. Das Phenanthrolin gibt mit  $KMnO_4$   $\alpha,\beta$ -Dipyridyldicarbonensäure. Diese gibt beim Erhitzen auf 190—200° neben der bekannten  $\alpha,\beta$ -Dipyridyldicarbonensäure von SKRAUP geringe Mengen einer isomeren  $\alpha,\beta$ -Dipyridyldicarbonensäure,  $C_{11}H_8O_2$ , prismat. Nadeln, F. 152—154°. Erhitzt man die Dicarbonensäure auf 200° bis zum Aufhören der  $CO_2$ -Entw., dann auf 280—290°, so entsteht  $\alpha,\beta$ -Dipyridyl, Kp. 298°. — Verb.  $C_{12}H_8ON_2$ . Aus *o*-Phenylendiamin, Glycerin,  $H_2SO_4$  u.  $As_2O_5$ . Gelbe Nadeln aus Bzl. F. 253 (korr.). Wl. in h. Bzl., h. A., sonst fast unl. Oxydation mit  $KMnO_4$  gibt eine Carbonsäure, F. 167°, die beim Erhitzen über den F. in eine bei 113° schm., in Alkali l. Substanz übergeht. — *o*-Phenanthrolin,  $C_{12}H_8N_2$ . Aus *o*-Aminochinolin, Glycerin,  $H_2SO_4$  u.  $As_2O_5$ . Krystalle mit 1  $H_2O$  aus A., F. 91 bis 95°; wird über  $H_2SO_4$  wasserfrei mit F. 97°. Sd. unzers. oberhalb 300°. L. in A., Bzl., Aceton, unl. in PAe. Mit  $FeCl_3$  Rotfärbung. Oxydation u. Decarboxylierung der kristallisierten Dicarbonensäure gibt  $\alpha,\alpha$ -Dipyridyl, F. 68°. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 397—403. Jan. Washington [D. C.], Bureau of Chem. and Soils.) OSTERTAG.

C. Mannich und Max-Wilhelm Mück, *Über Derivate eines aus Pyrazol und Pyranring kondensierten bicyclischen Systems*. (Vgl. C. 1930. I. 687.) 2,6-Dimethyl-4-oxo-tetrahydropyridandicarbonsäurediäthylester-3,5 wird nach den Angaben von PETRENKO-KRITSCHENKO (Ber. Dtsch. chem. Ges. 29 [1896]. 994) gewonnen. Durch Einw. von frisch destilliertem Phenylhydrazin entsteht das Phenylhydrazon des 2,6-Dimethyl-4-oxotetrahydropyridandicarbonsäurediäthylesters-3,5,  $C_{19}H_{26}O_5N_2$ , aus Methanol Blättchen, F. 147—148°, ll. in A. u. Aceton, wl. in Ä., zers. sich leicht in Lsg. — Das Phenylhydrazon wird in Toluollsg. mit feingepulvertem Na-Amid versetzt. Nach 24 Stdn. wird das mit einem Pyranring kondensierte Pyrazolonderiv., Verb.  $C_{15}H_{16}O_4N_2$  (I), mit W. der Toluollsg. entzogen u. aus der wss.-alkal. Lsg. mit HCl gefällt. Aus 80%/ig. A. Nadelchen, F. 200—201°, l. in Alkalien u. Bicarbonat. — Durch Methylieren des Pyrazolonderiv. mit Dimethylsulfat in alkal. Lsg. wird ein zweifach methyliertes



Prod., der *Methylester der am freien Stickstoff methylierten Verb.*, erhalten: Verb.  $C_{17}H_{20}O_4N_2$ . Aus 90%/ig. A. Nadeln, F. 153—154°, l. in A. u. Ä., unl. in W., Soda u. NaOH. Durch Ansäuern der wss. alkal. Fl. mit HCl u. Ausschütteln mit Ä. wird ein Monomethylderiv. mit freier Carboxylgruppe isoliert, Verb.  $C_{16}H_{18}O_4N_2$ , aus Aceton Krystalle, F. 186—187°, ll. in Chlf. u. A., wl. in W., ll. in Alkalien. — Von einer pharmakolog. Prüfung der Substanzen wurde wegen der kostspieligen Synthese abgesehen. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 268. 137—39. Febr. Berlin, Univ.) FIEDLER.

H. D. Dakin, *Aromatische Aldehydderivate der Proteine, Peptide und Aminosäuren*. Ausgehend von der bekannten Tatsache, daß das Diketopiperazin 2 reaktionsfähige Methylengruppen enthält, die mit Benzaldehyd reagieren, unter Bldg. der Verb. I, versucht Vf. mit Hilfe dieser Rk. Diketopiperazinringe in glykokollreichen



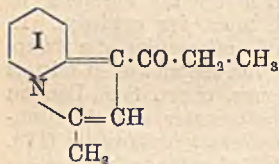


Prodd.: **A.**: fl., von angenehmem Geruch, Kp.<sub>761</sub> 276—276,5°, D.<sup>20</sup> 1,1085; Mol.-Refr. 44,93 (ber. 44,87). **B.**: krystallin., F. 48,5—49°, Kp.<sub>761</sub> 283°; umgelöst aus Ä., lange, glänzende, sehr schwach riechende Nadeln; in W. wenig l., in organ. Lösungsm. sehr gut l. Auch aus PAe., A. u. W. umkrystallisierbar. — *Äthylparaconsäuren* (II). **A.**: stabile Form: *Isopilopsäure*, C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, aus vorst. Ester **A** durch Verseifen mit 11—12%<sub>ig</sub>. HCl, durch 1-std. Kochen u. Abdest. von W. u. A. F. 87,5—88°; Kp.<sub>7,5</sub> 184 bis 185°, ll. in A., Essigester, Aceton u. Eg.; in PAe. fast unl. Umkrystallisierbar aus W., Bzl. u. w. Ä.; sehr große Prismen. **B.**: labile Form: *Pilopsäure*, C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, aus vorst. Ester **B** analog der Isopilopsäure; lange feine Nadeln; F. 90—91°; Kp. 189—192°; ll. in A., Eg., Chlf., Aceton u. Essigester; umkrystallisierbar aus Chlf., Bzl. u. W.; 4-std. Erhitzen auf 180—200° unter vermindertem Druck führt die Säure in die stabile Isopilopsäure über. — *Spaltung der Isopilopsäure in die opt. Antipoden* gelingt über das Strychninsalz. — *l-Isopilopsäure*: F. 105—105,5°; [α]<sub>D</sub><sup>23</sup> = -58,06°; Drehungswert beim Stehenlassen u. längerem Kochen unveränderlich. — *d-Isopilopsäure*; seidenglänzende Blättchen aus Ä. oder Bzl. F. 105—105,5°, [α]<sub>D</sub><sup>22</sup> = +58,92° in W. Drehungswert konstant beim Stehenlassen oder Kochen; ident. mit JOWETTS „Pilopsäure“ (l. c.); Vff. wiederholten JOWETTS Vers. u. korrigierten die von ihm angegebenen Daten seiner „Pilopsäure“, die dann mit denen der synthet. *d-Isopilopsäure* übereinstimmen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 460—70. 5/2.)

A. HOFFMANN.

**A. E. Tschitschibabin** und **F. N. Stepanow**, *Über das Einwirkungsprodukt des Propionsäureanhydrids auf α-Picolin*. Vff. konnten ihre früher (C. 1929. I. 2535) ausgesprochene Ansicht experimentell bestätigen, daß die Einw. von Propionsäureanhydrid auf α-Picolin analog der von Essigsäureanhydrid verläuft, wobei als Rk-Prod. *1-Methyl-3-propionylindolizin* (I) entsteht, das mit Salzsäure in der Wärme

1 Mol Propionsäure abspaltet unter Bldg. von *1-Methylindolizin*, das als solches einwandfrei identifiziert wurde. Die Rk. zwischen Fettsäureanhydriden u. α-Picolin dient danach als allgemeine Darst.-Methode von Indolizinen.



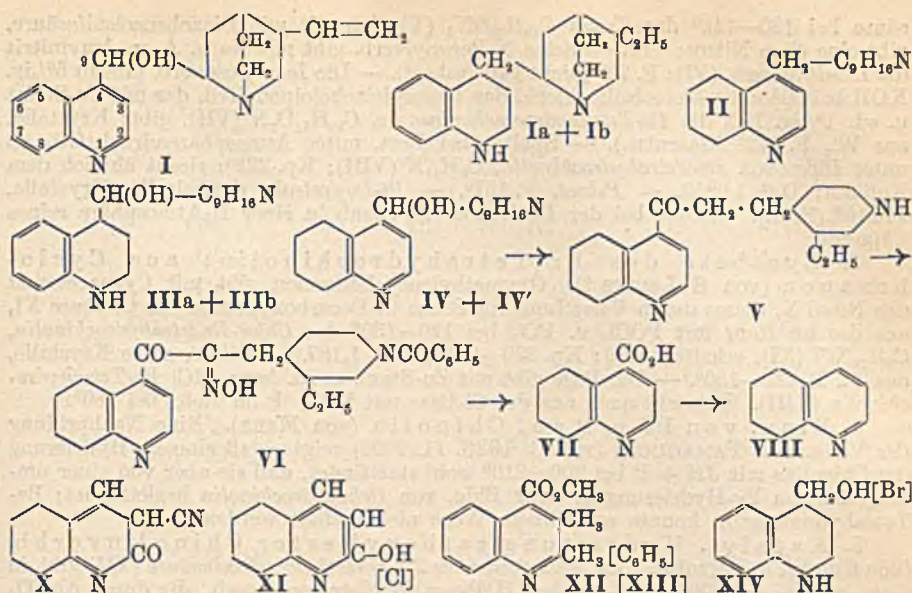
Versuche. *1-Methyl-3-propionylindolizin* (I), C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>NO, aus α-Picolin u. Propionsäureanhydrid, 10 Stdn. bei 240—250° im Einschmelzrohr, Auskochen

mit h. W.; feine Nadeln, Umkrystallisieren aus PAe.; gelbliche Krystalle, F. 85—86°. — *1-Methylindolizin* C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>N, aus vorst. Verb. bzw. aus dem harzigen Rückstand durch 1-std. Kochen mit 25%<sub>ig</sub>. Salzsäure am Rückflußkühler, Alkalischemachen mit 10%<sub>ig</sub>. NaOH u. W.-Dampfdest. Kp. 227—228°; Prod. erstarrt in Kältemischung krystallin. Prod. färbt einen mit HCl befeuchteten Fichtenspan intensiv rot, gibt beim Schmelzen mit Oxalsäure dunkelviolette M., in W. violett l.; unbeständig an der Luft. Unl. in W., ll. in konz. HCl u. in organ. Lösungsm. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 470—72. 5/2.)

A. HOFFMANN.

**Julius v. Braun** und **Georg Lemke**, *Über die Druckhydrierung des Cinchonins und das Bz-Tetrahydrochinolin*. V. Abhandlung über *Bz-Tetrahydrochinoline und ihre Derivate*. (IV. vgl. C. 1924. I. 2258.) Die Frage, wieweit ein O- u. N-haltiger Substituent in 4-Stellung des Chinolins, wie er im Cinchonin vorliegt, im Vergleich zu den bisher untersuchten KW-stoffen die Bz-Hydrierung beeinflussen würde, wird durch die Verss. so beantwortet, daß die Py-Hydrierung bei weitem die Bz-Hydrierung überwiegt. — Die pharmakolog. Unters. des Prod. der Bz-Hydrierung (IV) durch POHL ergab, daß es bzgl. Giftwrkg. u. Fieberbeeinflussung im Vergleich zum Cinchonin schwächer ist, sich ihm aber recht analog verhält. Da die Chinolinhälfte des Cinchonins hier Pyridincharakter angenommen hat, läßt sich danach vielleicht das Chinolin im Chinin u. seinen Analogen, ohne daß die wesentlichen pharmakolog. Merkmale verloren gehen werden, durch Pyridingruppen ersetzen. — Das Bz-hydrierte Prod. IV konnte analog dem Cinchonin im Sinne der Formeln V—VIII abgebaut u. VIII über X u. XI aufgebaut werden. — Bei der Hydrierung unter extremen Bedingungen werden aus dem Cinchonin bis auf das *Bz-Hexahydrodesoxycinchonin* (II), das Vff. nicht finden konnten, alle Stoffe gebildet (vgl. I—V), die durch Red. der Vinylgruppe, Tetrahydrierung des Bzl- oder Pyridinringes u. eventuell Eliminierung des OH entstehen. — Der Kürze halber werden die Verb. mit reduzierter Vinylgruppe u. tetrahydriertem Py- bzw. Bzl.-Kern als Py-Hexahydro-, bzw. Bz-Hexahydroverb. bezeichnet.

Versuche. 1. Hydrierung des Cinchonins. Sie wurde in Dekalin mit Ni u. H<sub>2</sub> bei 25 at Druck u. 160—170° ausgeführt; nach Aufnahme von 6 at H



wurde das Rk.-Prod. in einen in Ä. l. Teil A (Ia, Ib, IIIa u. IIIb) u. einen in Ä. unl. bzw. wl. Teil B getrennt. — Neben geringen Mengen einer mit IV isomeren, ditiertären Base  $C_{19}H_{28}N_2O$  (IV'), enthält A ein Gemisch von sekundär-tertiären Basen, das durch fraktionierte Krystallisation der Salze u. der N-Nitrosoverb. zerlegt wurde. — Isoliert wurde ein O-freies Salz, *Verb.*  $C_{19}H_{30}N_2Cl_2$ ,  $[\alpha]_D^{17} = +73^\circ 47'$ ; die dem Salz entsprechende Base  $C_{19}H_{28}N_2$  krystallisiert nach Impfen mit der  $\alpha$ -Form des *Py-Hexahydrodesoxycinchonins* vom F.  $106^\circ$  u.  $[\alpha]_D = 212-217^\circ$  (von JACOBS u. HEIDELBERGER, C. 1923. I. 199) u. zeigt dann F.  $99-100^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{19.5} = +206^\circ 6'$  (in absol. A.); wahrscheinlich sind ihr kleine Mengen der raumisomeren  $\beta$ -Verb. beigemischt. Die Base zeigt mit  $FeCl_3$  in schwach saurer Lsg. olivgrüne Färbung, kuppelt sofort mit Diazobenzolsulfosäure u. wird mit Essigsäureanhydrid in Py-Lsg. restlos monoacetyliert. Die ölige Acetylverb. gibt mit alkoh. HCl das Monochlorhydrat  $C_{21}H_{31}ON_2Cl$ , F.  $233$  bis  $235^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{19} = +35^\circ$  (in W.). — Während die Desoxybase ein öliges Nitrosoprod. liefert, wurden aus den Laugen vom Chlorhydrat der Desoxybase das NO-Deriv. einer *Verb.*  $C_{19}H_{28}N_2O$  gewonnen; das *Nitrosoprod.*  $C_{19}H_{27}N_3O_2$  hat F.  $161^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{20} = +71^\circ 9'$ . Gibt mit  $SnCl_2$  in w. Eg.-HCl die *freie Base*;  $[\alpha]_D^{20} = +164^\circ 18'$ ; *Chlorhydrat*  $C_{19}H_{30}N_2OCl_2$ , Krystalle,  $[\alpha]_D^{20} = +50^\circ 8'$ . — Die Oxybase verhält sich gegen  $FeCl_3$  u. Diazobenzolsulfosäure wie die Desoxybase, nimmt aber 2 Acetylgruppen auf: *Monochlorhydrat der Diacetylverb.*,  $C_{23}H_{33}O_3N_2Cl$ , Krystalle, F.  $240^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{20} = +4^\circ 29'$ . — Das Chlorhydrat der anderen Raumform des *Py-Hexahydrocinchonins*,  $C_{19}H_{30}ON_2Cl_2$  (III), hat F.  $265-268^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{20} = +62^\circ$ , die *freie Base*  $C_{19}H_{28}ON_2$  ist fest, amorph;  $[\alpha]_D^{24} = +7^\circ 36'$ . Verhält sich gegen  $FeCl_3$  u. Diazobenzolsulfosäure wie die oben beschriebene Oxybase, gibt eine *Diacetylverb.*, deren *Monochlorhydrat*,  $C_{23}H_{33}O_3N_2Cl$ , bei  $270^\circ$  schm.;  $[\alpha]_D^{20} = +49^\circ$ . — *Nitrosoverb.*,  $C_{19}H_{27}O_2N_3$ , F.  $159-160^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{20} = +139^\circ 30'$ . — Das HBr-Salz aus dem an zweiter Stelle erwähnten *Py-Hexahydrocinchonin* hatte  $[\alpha]_D^{20} = +47^\circ$  (in W.). — Der in Ä. unl. Teil B enthält das *Bz-Hexahydrocinchonin*,  $C_{19}H_{28}ON_2$  (IV) (vgl. SKITA u. BRUNNER, C. 1916. II. 495); F.  $240^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{29} = +170^\circ 12'$  (in A.). — *Chlorhydrat*,  $C_{19}H_{30}ON_2Cl_2$ , F.  $302^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{20} = +132^\circ$ . — *Monoacetylverb.*, *Chlorhydrat*,  $C_{21}H_{33}O_2N_2Cl_2$ , F.  $273^\circ$ . — Die Hexahydroverb. ist indifferent gegen Diazobenzolsulfosäure, k.  $KMnO_4$  u.  $FeCl_3$ . Gibt mit  $NaNO_2$ -Lsg. das salpetrigsaure Salz  $C_{19}H_{28}ON_2 \cdot HNO_2$ , aus Chlf.-Ä.; gibt mit Alkali die Base zurück. — Das oben erwähnte isomere Prod. IV  $C_{19}H_{28}ON_2$  hat F.  $190-195^\circ$ , aus A.;  $[\alpha]_D^{18} = -29^\circ 28'$  (in A.); ist wohl das durch etwas *Bz-Hexahydrocinchonin* verunreinigte *Bz-Hexahydrocinchonidin*.

2. Abbau des *Bz-Hexahydrocinchonins* zu *Bz-Tetrahydrochinolin*. *Bz-Hexahydrocinchonin* (IV) gibt im Rohr mit  $8\%$  Essig-

säure bei 130—140° das Toxin  $C_{10}H_{23}ON_2$  (V); kuppelt mit Diazobenzolsulfosäure, gibt eine ölige Nitrosoverb. — Seine N-Benzoylverb. gibt mit Na u. A. u. Amylnitrit die Isonitrosoverb. (VI); F. 70° (nicht ganz scharf). — Die Isonitrosoverb. gibt in 5%/ig. KOH bei 60° mit p-Toluolsulfochlorid das Benzoylcincholoiponitrit, das mit Cu-Sulfat u. sd. 1%/ig. HCl die Bz-Tetrahydrocinchoninsäure,  $C_{10}H_{11}O_2N$  (VII), gibt; Krystalle, aus W., F. 242° (Gasentw.). — Spaltet bei Dest. unter Atmosphärendruck  $CO_2$  ab unter Bldg. von Bz-Tetrahydrochinolin,  $C_9H_{11}N$  (VIII); Kp. 222°; riecht ähnlich dem Kollidin; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,0250. — Pikrat, F. 157°. — Pt-Doppelsalz, dunkelgelbe Krystalle, F. 210° (Zers.). — Gibt bei der Dest. über Zn-Staub in einer H-Atmosphäre reines Chinolin.

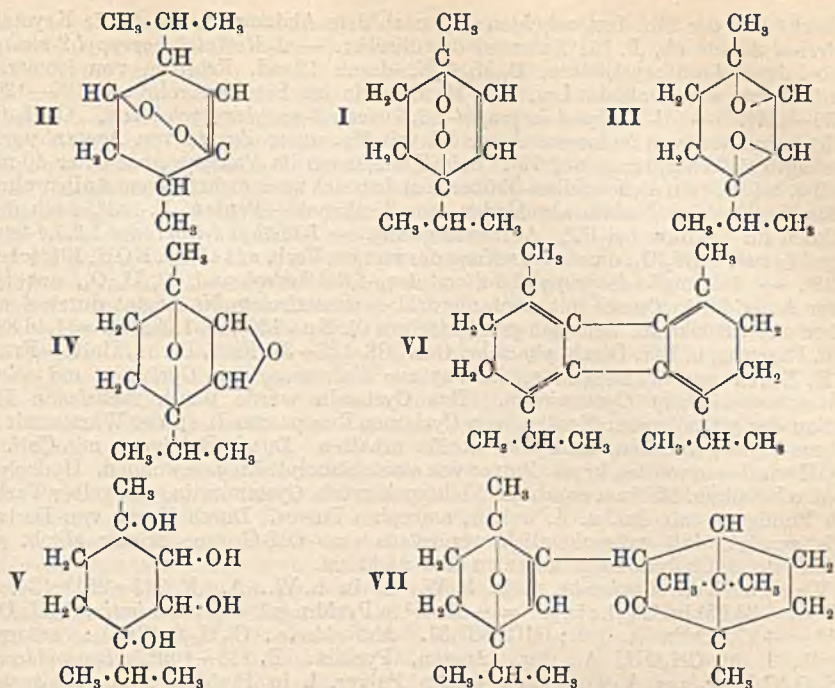
3. Synthese des Bz-Tetrahydrochinolins aus Cyclohexanon (von G. Lemke †). Oxymethylencyclohexanon gibt mit Cyanacetamid das Nitril X, dieses durch Verseifung zur Säure u. Decarboxylierung die Oxybase XI, aus der im Rohr mit  $POCl_3$  u.  $PCl_5$  bei 120—130° das Chlor-Bz-tetrahydrochinolin,  $C_9H_{10}NCl$  (XI), erhalten wird; Kp. 270—272°; D.<sub>4</sub><sup>19</sup> 1,187. — Pikrat, gelbe Krystalle, aus A., F. 129—130°. — Die Base gibt mit Zn-Staub u. sd. konz. HCl Bz-Tetrahydrochinolin (VIII). Entsteht auch aus der Cl-Base mit HJ + P im Rohr bei 180°.

4. Einw. von HJ u. P auf Chinolin (von Manz). Eine Nachprüfung der Verss. von YAMAGUCHI (vgl. C. 1926. II. 2722) zeigte, daß eine Bz-Hydrierung des Chinolins mit HJ + P bei 200—210° wohl stattfindet, daß sie aber von einer umfangreicheren Py-Hydrierung u. einer Bldg. von Dekahydrochinolin begleitet ist; Bz-Tetrahydrochinolin konnte auf diesem Wege nicht gefaßt werden.

5. Katalyt. Hydrierung carboxylierter Chinolinverb. (von Gmelin u. Petzold). Der Methyl ester der 2,3-Dimethylcinchoninsäure (XII) gibt in Ggw. von Ni bei 170° mit 4 Atomen H Py- u. Bz-Tetrahydroverb., die durch  $NaNO_2$  getrennt werden können: Nitrosoverb. des Py-Tetrahydrokörpers,  $C_{15}H_{18}O_2N_2$ ; gelbe Krystalle, aus Ä., F. 135°. — Aus dem Filtrat der Nitrosoverb. fällt Alkali den Methyl ester der Bz-Tetrahydro-2,3-dimethylcinchoninsäure,  $C_{15}H_{17}O_2N$ ; aus verd. A., F. 62 bis 63°. — Methyl ester der 2-Phenyl-3-methylcinchoninsäure,  $C_{18}H_{15}O_2N$  (XIII), Bldg. aus dem Ag-Salz +  $CH_3J$  in  $CH_3OH$ ; farblose Krystalle, aus Ä., F. 84°. — Pikrat, gelbe Nadeln, F. 178°. — Das Hydrierungsprod. gibt die Nitrosoverb. des Py-Tetrahydroesters,  $C_{18}H_{18}O_2N_2$ ; rotgelbes Krystallpulver, aus wss. A., F. 69—70°, u. den im Filtrat der Nitrosoverb. befindlichen Methyl ester der Bz-Tetrahydro-2-phenyl-3-methylcinchoninsäure,  $C_{18}H_{19}O_2N$ , aus PAe., F. 88°. — Pikrat, F. 190°. — Chlorhydrat, fest, sehr hygroskop. — Jodmethylat, farblose Krystalle, F. 148°. — Gibt durch Verseifen mit Alkali die Säure  $C_{17}H_{17}O_2N$ , farblose Blättchen, F. 315° (Zers.). — Die Py-Tetrahydrierung geht am weitesten beim Cinchoninsäureäthylester; wenn man das Red.-Prod.  $C_{12}H_{15}O_2N$ , Kp.<sub>13</sub> 176°, nitrosiert, so wird es fast ganz in eine gelbe, ölige N-Nitrosoverb. übergeführt. Verseift man andererseits den Ester mit konz. HCl u. nitrosiert die in Lsg. befindliche Tetrahydroensäure, so wird quantitativ das feste, gelbe, bei 137° schm. Nitrosoderiv. der Py-Tetrahydrocinchoninsäure gebildet. — 4-Oxymethyltetrahydrochinolin,  $C_{10}H_{13}ON$  (XIV), Bldg. mittels A. u. Na; hellgelbes Öl, Kp.<sub>13</sub> 186—188°; Krystalle, F. 60°. — Quart. Jodmethylat,  $C_{12}H_{18}ONJ$ , aus der Base mit Alkali u.  $CH_3J$ , Füllen mit konz. Alkali; farbloses Pulver, aus A., F. 151°. — Die Oxybase gibt mit rauchender HBr in der Wasserbadkanone das Bromhydrat der gebromten Base  $C_{10}H_{13}NBr_2$  (XIV); F. 163°. — Die freie Brombase gibt das Pikrat  $C_{16}H_{15}O_7N_4Br$ , F. 135°. (LIEBIGS Ann. 478. 176—96. 8/2. Frankfurt a. M., Univ.)

BUSCH.

H. Thoms und Werner Dobke, Zur Kenntnis des Ascaridols. Die Konst. des Ascaridols scheint geklärt nach den Arbeiten WALLACHS (LIEBIGS Ann. 392 [1912]. 59), der ihm Formel I zuschrieb, u. NELSONS (Journ. Amer. chem. Soc. 35 [1911]. 84. 1407), der zuerst für Formel II eintrat, sich aber dann der Ansicht WALLACHS anschloß. Ungeklärt blieb die Konst. des Isomeren, in welches das Ascaridol beim Erhitzen über seinen Kp. unter explosionsartigen Erscheinungen, manchmal unter Feuererscheinungen übergeht. Vf. deuten den Rk.-Mechanismus bei der Umlagerung des Ascaridols so, daß sich von den beiden Sauerstoffatomen der Peroxybindung, ähnlich wie dies für andere organ. Superoxyde, z. B. H. ERLÉNMEYER (C. 1927. II. 2448) gezeigt hat, in der Hitze ein Sauerstoff abspaltet u. in statu nascendi an die Äthylenbindung anlagert unter Bldg. eines Äthylenoxyds IV, analog der Synthese von Äthylenoxydverb., die PRILESCHAJEW (Ber. Dtsch. chem. Ges. 42. [1909] 4811) mit Benzopersäure bei ungesätt. Verb. der Terpenreihe durchführte. Damit würde die Annahme NELSONS eines Zwischenprod. der Formel III unnötig. Zur Auf-



klärung der Konst. des Isomeren des Ascaridols verwenden Vff. die verschiedenen Aufspaltungsrrkk. der Äthylenoxydgruppe. Die Aufspaltung wurde mit Ammoniak, Aminen, Organomagnesiumverbb., Säuren u. Säureanhydriden versucht. Bei der Aufspaltung mit Ammoniak u. Aminen entstanden Oxyamine, wie bei Annahme von Formel IV zu erwarten war, während aus III eine Dioxydiaminoverb. hätte entstehen müssen. Die Aufspaltungsverss. mit Organomagnesiumverbb., besonders mit aliph. verliefen ungünstig, besser gelangen die Verss. mit arom. u. hydroaromat. Magnesiumverbb. Es trat auch hier nur ein Alkylmagnesiumhalogenid in Rk. Bei den Aufspaltungsverss. mit Essigsäure wurde zum größten Teil auch die 1,4-Sauerstoffbrücke aufgespalten, bei der Verseifung entstand der schon von NELSON auf anderem Wege gewonnene *Erythrit* (V). — Aus den Verss. ergibt sich, daß im Isomeren des Ascaridols ein Verb. des Typus IV vorliegt, daß aber die Äthylenoxydrrkk. zur quantitativen Bestimmung des Ascaridols im Wurmsamenöl nicht herangezogen werden können, da noch andere Rkk. eintreten. — Das verwendete *Ascaridol* wurde durch Vakuumdestillation aus vorher getrocknetem „Amerikan. Wurmsamenöl“ der Fa. SCHIMMEL & Co. gewonnen.  $D_{20}^{19}$  0,9935,  $n_D^{20}$  = 1,47 272,  $K_p$ , 97°. Die Umlagerung in das *Isomere des Ascaridols* wurde durch 2–10-std. Erhitzen auf 150° in Cymollsg. erreicht. Öl,  $K_p$ , 114–117°. Der widerliche Geruch des *Ascaridols* ist verschwunden. Die Verb. erleidet auch keine explosionsartige Zers. mehr beim Erhitzen über den  $K_p$ . Neben dem Isomeren des *Ascaridols* trat noch eine Verb.  $C_{20}H_{28}$  auf, die sich aus dem nicht destillierbaren zähfl. Rückstand in großen Blättchen abschied. Aus h. Aceton F. 158°. Vff. geben ihr die Formel VI. — *1-Methyl-4-isopropyl-2-phenyl-3-oxy-1,4-oxidocyclohexan*,  $C_{16}H_{22}O_2$ , durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf isomeres *Ascaridol*. Die primäre Additionsverb. wird 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Aus h. PAe. kleine Nadeln, F. 102,5°. — Die Anlagerung von Campher an das isomere *Ascaridol* mittels der Magnesiumverb. aus Bromcampher u. Mg ist nach den Analysendaten unter Abspaltung eines Mol. W. erfolgt. Verb.  $C_{20}H_{30}O_2$  (VII), aus Ä. Krystallkörner, F. 149°. — *1-Methyl-4-isopropyl-2-amino-3-oxy-1,4-oxidocyclohexan*,  $C_{16}H_{19}O_2N$ , durch 5 std. Erhitzen von isomerem *Ascaridol* mit einer 25%ig. wss. Ammoniaklsg. im Einschlußrohr auf 125°. Durch Einleiten von trockenem HCl in die ausgeätherte Rk.-Fl. wird das *Hydrochlorid*, flockiger Nd., gewonnen. Das *Hydrochlorid* wird mit Na-Carbonatlsg. versetzt u. nach dem Übersättigen mit NaCl aus-

geäthert. Aus der äth. Lsg. scheiden sich nach dem Abdampfen des Ä. die Krystalle des freienamins ab, F. 141°, unzers. destillierbar. — *1-Methyl-4-isopropyl-2-methylamino-3-oxo-1,4-oxidocyclohexan*,  $C_{11}H_{21}O_2N$ , durch 12-std. Erhitzen von isomerem Ascaridol mit absol. alkoh. Lsg. von Methylamin im Einschlußrohr auf 125–130°. F. 156–157°. — *1-Methyl-4-isopropyl-1,3,4-trioxy-2-acetyloxycyclohexan*,  $C_{12}H_{22}O_5$ , durch Aufspalten von isomerem Ascaridol mit Eg. unter Zusatz von Acetanhydrid. Es erfolgte Selbsterhitzung auf 79°. Beim Destillieren im Vakuum ging unter 40 mm Druck u. bei 220° ein dickes gelbes Öl über, aus dem sich nach mehrtägigem Aufbewahren im Eisschrank feine Nadeln abschieden, aus Methanol + Pentan, F. 163°, nach dem Trocknen im Vakuum bei 60°. Ausbeute gering. — *1-Methyl-4-isopropyl-1,2,3,4-tetraoxycyclohexan*,  $C_{10}H_{20}O_4$ , durch Verseifung der vorigen Verb. mit alkoh. KOH, Blättchen, F. 128°. — *1-Methyl-4-isopropyl-2,3-diacetyloxy-5,6-dihydrobenzol*,  $C_{14}H_{20}O_4$ , aus isomerem Ascaridol in Cymol mit Acetanhydrid + wasserfreiem Na-Acetat durch 4-std. Kochen unter Rückfluß. Schwach grün gefärbtes Öl, Kp., 130°, D. 1,063,  $n_D = 1,46828$ . (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 268. 128–37. Febr. Berlin, Univ.) FIED.

**E. Bureš und J. Bergauer**, *Beitrag zur Erkennung von Cyclamin und seiner Nichtzucker Verbindung Cyclamiretin*. Das Cyclamin wurde durch mehrfache Extraktion der getrockneten Knollen von Cyclamen Europaeum L. in der Wärme mit A. in Form eines gelblichen, amorphen Stoffes erhalten. Durch Reinigung mit Chlf. +  $CH_3OH$  wurde ein weißes, kryst. Pulver von stark hämolyt. Eigg. gewonnen. Hydrolyse in wss. oder alkoh. Medium ergab die Nichtzuckerverb. Cyclamiretin, von gelber Farbe. Nach Reinigung mit Bzl. u. Ä. weißes, amorphes Pulver. Durch Herst. von Derivv. wurde gezeigt, daß wahrscheinlich wenigstens eine OH-Gruppe primär alkoh. gebunden ist. Hämolyt. Eigg. kommen ihm nicht zu.

Versuche. *Cyclamin*, I. in k. W., II. in h. W., A. F. 243–254° (Zers.);  $[\alpha]_D^{20} = -38,65^\circ$  in A. gel.;  $[\alpha]_D^{20} = -23,35^\circ$  in Pyridin gel. — *Cyclamiretin*,  $C_{35}H_{60}O_5$ ?  $[\alpha]_D^{20} = +27,92^\circ$  in A. gel.; MG. 539,81. *Methylderiv.*,  $C_{35}H_{58}O_5(CH_3)_2$ : amorph, hellgelb, I. in  $CH_3OH$ , A., Eg., Aceton, Pyridin. F. 126–129°. *Benzoylderiv.*,  $C_{35}H_{58}O_5(C_6H_5)_2$ : aus A. amorphes, weißes Pulver, I. in Pyridin, A. u. Essigester. F. 214–216°. *Acetylderiv.*,  $C_{35}H_{58}O_6(COCH_3)_2$ : krystallin., weiß, II. in A.,  $CH_3OH$ , Bzl., Essigester, Pyridin. F. 216°. *Oxim*,  $C_{35}H_{60}O_4 \cdot NOH$ : gelbes Pulver, I. in A.,  $CH_3OH$ . F. 208° (Zers.). *Semicarbazon*,  $C_{35}H_{60}O_4 \cdot N \cdot NHCO \cdot NH_2$ , grau, F. 275°. *Thiosemicarbazon*,  $C_{35}H_{63}O_4 \cdot N_3S$ ; hellbraun, I. in A. Weiter wurde die Oxydation des Cyclamiretins mit Cl, Br u.  $HNO_3$  versucht. (Časopis Československého Lékárnictva 9. 191–97. 216–22. 15/10. 1929. Prag, Inst. f. org. Chem. d. Karls-Univ.) MAUTNER.

**Rudolf Lemberg**, *Chromoproteide der Rotalgen*. II. *Spaltung mit Pepsin und Säuren. Isolierung eines Pyrrolfarbstoffs*. (I. vgl. C. 1928. I. 2180.) Pepsinspaltung des Phycoerythrins, des einen Chromoproteids der Rotalgen, hatte ein dem „Urobilin“ ähnliches, aber in seinem Löslichkeitsverh. von ihm verschiedenes Prod. geliefert, das *Phycoerythrobilin* (früher Phycobilin; es enthält aber noch Eiweißbruchstücke). Analog gibt das *Phycocyan* (aus Nori) ein dem Bilicyanin gleichendes *Phycocyanobilin*. Die Unterschiede von den Gallenpigmenten verschwinden, wenn man durch energ. Behandlung mit konz. HCl die Eiweißreste entfernt; u. andererseits kommt wohl auch Bilirubin z. T. an Eiweiß oder Eiweißbruchstücke gebunden vor. Ein aus Ceramium hergestelltes Phycocyan war nicht ident. mit dem aus Nori. — Die Isolierung der (sehr empfindlichen) Farbstoffkomponenten wurde an den Spektren der Substanzen u. ihrer Zinkkomplexe verfolgt; sie verläuft ohne sonderliche Konst.-Veränderung. Das Ceramiumphycocyan gibt mit heißer HCl ein Phycocyanobilin, das dem aus Nori spektral gleich ist, mit kalter HCl ein Prod., das sich wie ein Gemisch aus Phycocyanobilin u. Phycoerythrobilin spektral verhält, ohne letzteres zu enthalten. — Die von KYLIN (C. 1911. I. 329) u. von KITASATO (C. 1925. II. 1284) gemachte Beobachtung, daß Phycoerythrin mit HCl in das blaue Pigment übergeht, wird nunmehr dahin aufgeklärt, daß der Vorgang in einer raschen, mit Ferrichlorid u. Salzsäure durchführbaren Oxydation von Phycoerythrobilin zu Phycocyanobilin besteht. *Die Isolierung der Farbstoffkomponenten konnte also nur unter Luftausschluß mit warmer konz. HCl bei 80–85° durchgeführt werden; sie führte beim Nori-Phycocyan zum Ziel*. Ausbeute: 1,4% des Chromoproteids; aus Chlf.-Bzl. prismat. u. tafelige, tiefblaue Gebilde, die nicht sicher krystallin sind u. die Formel  $C_{34}H_{44}O_8N_4$  besitzen. Mit 5%ig. methylalkoh. HCl erfolgt schon bei gewöhnlicher Temp. Veresterung (zu einem Esteremisch?); es treten zwei Estergruppen auf, u. zwar unter Verschwinden der sauren Eigg. Phycocyanobilin — es ist frei von Aminostickstoff, enthält aber (aus dem Eiweiß)

noch etwas Schwefel — ist nämlich eine ziemlich starke Säure u. außerdem eine schwächere Base (Willstätterzahl kleiner als 0,4). Mit Zn- u. Cu-Salzen bilden sich leicht Komplexe, aber — wie bei den Gallenfarbstoffen u. Dipyrrylmethenen — nur in ammoniakal. oder schwach essigsaurer Lsg. — Der Spaltung des *Phycoerythrins* ist hinderlich die Schwerlöslichkeit in der konz. Säure u. die der Farbstoffkomponente in Chlf. Alkoholyse des Chromoproteids führte zum großen Teil zu dem (nicht rein erhaltenen) Chlf.-löslichen Methylester der Farbstoffkomponente, der dem „Urobilin“ in jeder Beziehung ähnelt (Bldg. u. Zerfall sowie spektrales Verh. der Zinkkomplexe). Eine Reinigung wird durch die Tatsache unmöglich gemacht, daß das *Phycoerythrobin* auch unter Luftausschluß sich verändert.

Es gelang weiter der *Nachweis von Pyrrolkernen* in den Farbstoffkomponenten: Red. mit HJ-Eg. liefert eine Basenfraktion von schwacher EHRLICH-Rk. u. zwei Säurefraktionen, von denen die eine starke, die andere überhaupt keine EHRLICH-Rk. hat. — Die letztere entspricht etwa der Bilirubinsäure. Red. mit Na-Amalgam (unter Stickstoff) führt ebenfalls zu einem EHRLICH-Rk. gebenden Chromogen, das an der Luft (wie Mesobilirubinogen) in ein Urobilin überging. Porphyrinspektra, Ähnlichkeit mit Chlorophyllderiv. oder Auftreten von *Phytol* wurde niemals beobachtet.

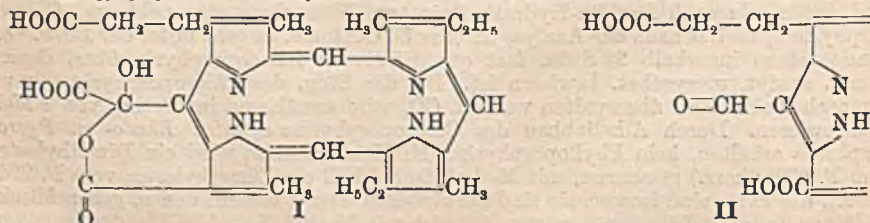
Es kann noch nichts darüber ausgesagt werden, wie die Eiweißkomponente an den Pyrrolkomplex gebunden ist — da die Chromoproteide keine Zn-Komplexe geben, jedenfalls z. T. unter Vermittlung der NH-Gruppen. Jedenfalls ist das Eiweiß des *Phycoerythrins* u. das des *Phycoerythrins* nicht ident. Über die *Herkunft* der Chromoproteide ist von H. FISCHER (C. 1929. II. 3144) vermutet worden, daß sie Zwischenstufen auf dem Wege von Koproporphyrin zum Chlorophyll darstellen, während CONANT u. HYDE (C. 1929. II. 1928) einen Gallenfarbstoff durch Reoxydation eines aus *Phytorhodin* g. gewonnenen Chromogens dargestellt haben. Gegen die Ableitung vom *Chlorophyll* spricht aber wohl das Vorliegen eines Furanrings wie in den Gallenfarbstoffen (FISCHER u. HAHN, C. 1914. II. 403). Gegen die FISCHERSche Annahme sprechen die Ergebnisse des Vf.s, der vielmehr eine Bldg. aus den Zellhäminen vermutet u. den Algenchromoproteiden die Rolle von Hilfsenzymen neben dem als Träger der Assimilation auch in den Cyanophyceen schon vorhandenen Chlorophyll zuweist. (LIEBIGS Ann. 477. 195—245. 11/1. Heidelberg, Univ.) BERGMANN.

**Hans Fischer und Otto Moldenhauer, Über Chlorin e und davon abgeleitete Chloroporphyrine.** IX. Mitt. zur Kenntnis der Chlorophylle. (VIII. vgl. C. 1929. II. 3144.) Nach WILLSTÄTTER besitzt *Chlorin e* die Zus.  $C_{34}H_{34}O_5N_4$ , TREIBS u. WIEDEMANN fanden  $C_{35}H_{40}O_7N_4$ , das nach WILLSTÄTTER erhaltene Trikaliumsalz erlaubt auch nicht die Formulierung zu entscheiden. Aus dem K-Salz wurde mit Dimethylsulfat ein Ester erhalten, der nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Chlf.-Methylalkohol bei 199° schmolz, 10° höher als von WILLSTÄTTER angegeben, nach dem Krystallisieren aus Ä. F. 217°. Der Ester ist ein Dimethylderiv. im Gegensatz zu dem von TREIBS u. WIEDEMANN mit Diazomethan aus *Chlorin e* erhaltenen Trimethylester, der bei 215° schmilzt u. Misch.-F.-Depression damit gibt. (Vgl. dazu CONANT u. HYDE, C. 1930. I. 1627.) Ein Teil des Chlorophyllmoleküls muß sehr labil sein, die Abbauverfahren müssen möglichst schonend u. verschiedenartig gestaltet werden. Vf. haben die Einw. von *Ameisen-, Essig-, Propion- u. Buttersäure* untersucht. Ameisensäure wirkt ähnlich wie Eg.-HJ, mit Propionsäure u. Buttersäure erfolgt weitgehender Abbau zu einem Porphyrin vom Phylloporphyrintyp. *Chlorin e* u. der Trimethylester (mit Diazomethan) verhalten sich ganz verschieden. Der *Chlorinabbau* mit Eg.-HJ (vgl. C. 1929. II. 3137) liefert aus *Chlorin e* ein gut krystallisiertes Porphyrin mit 5 Sauerstoffatomen, *Chloroporphyrin e<sub>5</sub>*, der Ester unter gleichen Bedingungen ein Porphyrin mit 6 Atomen Sauerstoff, *Chloroporphyrin e<sub>6</sub>*. Beide Porphyrine geben gut krystallisierte Fe-Salze, die sich nach der Analyse unterscheiden u. auch spektroskop. verschieden sind, beide geben mit Pyridin-Hydrazin kein typ. Hämochromogenspektrum. *Chloroporphyrin e<sub>5</sub>* besitzt nach der Analyse 32 oder 33 C-Atome, es geht unter der Einw. von Ameisensäure innerhalb 24 Stdn. fast quantitativ in Rhodoporphyrin über, dessen Konst. analyt. u. synthet. bewiesen ist. Bei der Bldg. des *Chloroporphyrin e<sub>5</sub>* muß demnach Kohlenstoff abgespalten werden, CO<sub>2</sub> wird annähernd im Betrag von 1 Mol. nachgewiesen. Durch Alkaliabbau des *Chloroporphyrins e<sub>5</sub>* wird *Rhodo- u. Pyroporphyrin* erhalten, kein Phylloporphyrin. Mit Diazomethan wird ein Dimethylester vom F. 272° (korr.) gewonnen, mit Methylalkohol-HCl ein Dimethylester vom F. 284° (korr.), die Ester sind isomer, sie sind spektroskop. etwas verschieden u. geben Misch.-F.-Depression; der Diazomethanester läßt sich mit Methylalkohol-HCl in den isomeren

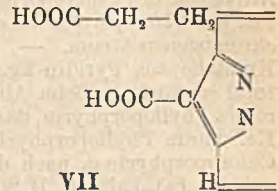
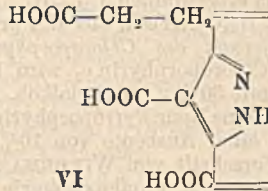
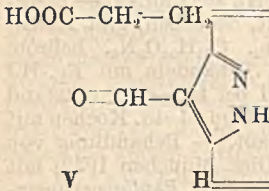
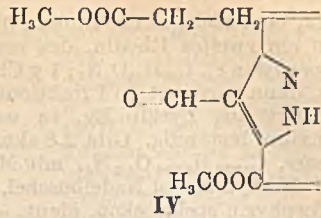
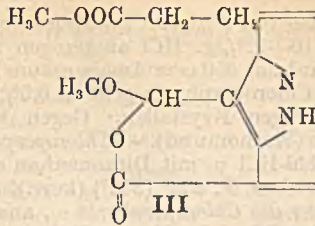
Ester vom F. 284° umwandeln. Durch Alkaliabbau erhält man aus den Estern neben Rhodo- u. Pyrroporphyrin auch Phylloporphyrin, durch Kochen mit Ameisensäure Rhodoporphyrin. — Durch Behandeln mit Ameisensäure liefert Chlorin e ein Porphyrin mit 3 Atomen Sauerstoff, *Chloroporphyrin e<sub>3</sub>*, wobei 2 Mol. CO<sub>2</sub> abgegeben werden. Chloroporphyrin gibt gut kristallisierte Fe- u. Cu-Salze, der Methyl ester schmilzt bei 238° u. gibt mit Phylloporphyrinester, F. 235°, nur geringe Depression, eine Identität ist jedoch ausgeschlossen, außer der analyt. Differenz, 33 C-Atome, bestehen auch spektroskop. Unterschiede. Chloroporphyrin e<sub>3</sub> gibt bei der Alkalibehandlung, wie auch unter der Einw. von Eg. u. von Oleum *Phylloporphyrin*. TREIBS u. WIEDEMANN hatten von Phylloporphyrin mit Oleum eine „Sulfosäure“ erhalten, hier entstand jedoch Phylloporphyrin, daneben wenig Sulfosäure in der wasserl. Form, kein Rhodin, wodurch die „Phyllo“-Konst. für Chloroporphyrin e<sub>3</sub> bewiesen ist. Das dritte Sauerstoffatom scheint einem Formylrest anzugehören.

Als Arbeitshypothese werden folgende Formeln in Betracht gezogen, wobei der Unterschied zwischen Chlorin u. Porphyrin formelmäßig nicht ausgedrückt ist. I Chlorin e, durch Verestern der beiden Carboxylgruppen wird der Dimethylester erhalten, im Trimethylester ist auch noch die OH-Gruppe mit Methyl besetzt. Mit Eg.-HJ wird dann CO<sub>2</sub> aus dem Glyoxylsäurerest abgespalten, es entsteht der Aldehyd II, Chloroporphyrin e<sub>5</sub>, woraus durch Verlust des Formylrestes Rhodoporphyrin erhalten wird. Die beiden isomeren Ester können durch III u. IV ausgedrückt werden. Chloroporphyrin e<sub>3</sub> wird durch V wiedergegeben. Die große Zahl der isomeren Porphyrine der Chlorophyllreihe wird durch diese Formeln noch nicht befriedigend erklärt, es ist ein besonderer Bau des Porphinringes in Betracht zu ziehen. Mit Eg. entsteht aus Chlorin e in 10%/ig. Ausbeute Phylloporphyrin, daneben ein Chlorin. — Aus Chlorin e-Trimethylester wird mit Eg.-HJ, ebenso durch Ameisensäurebehandlung, ein Porphyrin C<sub>33</sub>H<sub>38</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, *Chloroporphyrin e<sub>8</sub>* erhalten, im letzten Vers. daneben etwas Chloroporphyrin e<sub>5</sub>. Chloroporphyrin e<sub>8</sub> gibt mit Diazomethan u. mit Methylalkohol-HCl den gleichen Trimethylester vom F. 255°. Das freie Porphyrin liefert beim energ. Abbau Rhodo- u. Pyrroporphyrin, der Ester in der Resorinschmelze des Eisensalzes auch Phylloporphyrin. Das fertige Chloroporphyrin e<sub>8</sub> wird bei erneuter 24-std. Ameisensäurebehandlung in ein neues Porphyrin, *Chloroporphyrin e<sub>4</sub>* übergeführt, das mit Rhodoporphyrin isomer ist. Chloroporphyrin e<sub>4</sub> wird durch einen Dimethylester charakterisiert, es liefert beim Alkaliabbau Phylloporphyrin, daneben ein neues Porphyrin in gleicher Menge. Chloroporphyrin e<sub>6</sub>, kann durch Formel VI, Chloroporphyrin e<sub>4</sub> durch VII wiedergegeben werden. Die Einw. von Amylalkohol auf das Fe-Salz des Chloroporphyrins e<sub>8</sub> führt zu einem Perhydrokörper, der durch Oxydation eine Verb. vom Spektraltyp der Rhodine gibt. — Chlorin e spaltet beim trocknen Erhitzen bei 200° 2 Moll. CO<sub>2</sub> ab, dabei entsteht Phylloporphyrin, daneben ein Chlorin, das mit Kali spurenweise in Phylloporphyrin abzubauen ist. Die Befunde bestätigen die Annahme dreier Carboxylgruppen im Chlorin e. Auffällig ist der Verlust von 2 CO<sub>2</sub>, denn Rhodoporphyrin verliert seine Kerncarboxylgruppe erst bei 310–315°. Mit Ameisensäure spaltet Chlorin e schon bei 100° 2 CO<sub>2</sub> ab, Chloroporphyrin e<sub>5</sub> verliert erst bei 270° CO<sub>2</sub>. Die relative Anordnung der Seitenketten ist für die Haftfestigkeit entscheidend, wie dies schon früher bei der Malonsäurekonfiguration des Uro- u. Isouroporphyrins festgestellt worden war (C. 1927. II. 1707). Die „Phyllokonstitution“, die primär vorhanden angenommen wird, scheint eine entscheidende Rolle zu spielen. Rhodin g u. Phäophorbid b haben mit den gleichen Methoden kristallisierte Porphyrine ergeben.

Versuche. Chlorin e-Trikaliumsalz nach WILLSTÄTTER (LIEBIGS Ann. 382 [1911]. 173) erhalten, ergab bei der Umsetzung mit Dimethylsulfat *Chlorin e-Dimethylester*, C<sub>37</sub>H<sub>44</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, aus Chlf. Krystalle, F. 199°, dann mehrfach aus Ä. F. 217°, mit dem







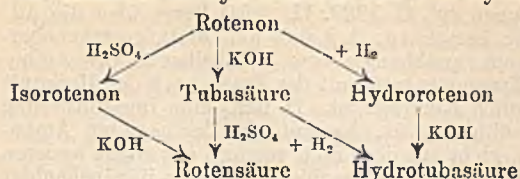
Chlorin *e*-Trimethylester,  $\text{C}_{38}\text{H}_{46}\text{O}_6\text{N}_4$  nach TREIBS u. WIEDEMANN (C. 1929. II. 1686) mit Diazomethan erhalten,  $10^\circ\text{F}$ -Depression. — *Chloroporphyrin*  $e_5$ ,  $\text{C}_{32(33)}\text{H}_{34(36)}\text{O}_5\text{N}_4$ , 0,5g Chlorin *e* in 75 ccm k. Eg. mit 10 ccm HJ (D. 1,98) 8 Min. auf  $50^\circ$  erwärmt, wobei die grüne Lsg. eine gelbstichig rote Farbe annimmt. In Ä. getrieben, durch Ausziehen mit  $15\%$ ig. HCl u. in Ä. Treiben gereinigt; beim starken Einengen krystallisiert das Chloroporphyrin  $e_5$  aus, während das mitgebildete Chlorin im Ä. gel. bleibt. Glänzende Krystalle aus Pyridin-Ä. — *Ester mit Methylalkohol-HCl*,  $\text{C}_{34(35)}\text{H}_{38(40)}\text{O}_5\text{N}_4$ , in üblicher Weise, Nadeln aus Chlf.-Methylalkohol, F.  $284^\circ$ , Spektrum wenig verschoben, gegenüber dem Porphyrin. — *Ester mit Diazomethan*. Durch Lösen des Porphyrins in Pyridin-Aceton erhalten, Versetzen mit äth. Diazomethanlsg., Krystalle, aus Chlf.-Methylalkohol, F.  $272^\circ$ , mit dem anderen Ester  $20^\circ\text{F}$ -Depression. Die Lsgg. des Esters in den meisten Lösungsm. sind zweifarbig, Grün nach Violett, das Spektrum von dem des freien Porphyrins abweichend. Die Zus. beider Ester ist dieselbe. Der Diazomethanester kann durch Behandeln mit Methylalkohol-HCl in den anderen Ester umgewandelt werden. F.  $284^\circ$ , Übereinstimmung in Farbe der Lsgg. u. im Spektrum. Durch Behandeln des mit methylalkohol. HCl erhaltenen Esters mit Diazomethan wird keine Veränderung bewirkt. — *Äthylester von Chloroporphyrin*  $e_5$ ,  $\text{C}_{30(37)}\text{H}_{42(44)}\text{O}_5\text{N}_4$ , durch Behandeln von Chloroporphyrin  $e_5$  mit Ä.-HCl u.  $\text{H}_2\text{S}$ , in der Absicht, in das Molekül Schwefel einzuführen, erhalten. — *Eisensalz des Chloroporphyrins*  $e_6$ ,  $\text{C}_{32(33)}\text{H}_{32(34)}\text{O}_5\text{N}_4\text{FeCl}$ , rautenförmige Blättchen aus Eg., gibt mit Pyridin-Hydrazin kein Hämochromogenspektrum. — Durch Behandeln von 0,1 g Chloroporphyrin  $e_5$  in 2 ccm Pyridin mit 6 ccm  $30\%$ ig. methylalkoh. KOH u. etwas MgO bei  $155^\circ$ , Zerlegen des Phyllins mit HCl entsteht *Rhodoporphyrin* in fast quantitativer Ausbeute, Nadeln aus Ä., Methylester F.  $257^\circ$ ,  $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{O}_4\text{N}_4$ . — 30 mg Chloroporphyrin  $e_5$ -Eisensalz  $1\frac{1}{2}$  Stdn. mit 250 mg Resorcin auf  $200^\circ$  erhitzt, Zerlegung des Eisensalzes mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Pyrroporphyrin aus Ä. feine Nadeln. — *Chloroporphyrin*  $e_6$ ,  $\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{O}_6\text{N}_4$ , durch Abbau des Dimethylesters von Chlorin *e* analog dem freien Chlorin *e*, 15 Min. bei  $50^\circ$ . Salzsäurefraktionierung, die Fraktion 0,5— $2\%$  enthält ein Porphyrin, die  $3\%$ ig. HCl enthält das Chloroporphyrin  $e_6$  u. etwas Nebenchlorin, das nach dem Abdampfen der äth. Lsg. mit A. herausgel. wird. Umkrystallisieren aus Pyridin-Ä. Das Chlorin krystallisierte nicht. — *Trimethylester des Chloroporphyrin*  $e_6$ ,  $\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{O}_6\text{N}_4$ ; sowohl mit Methylalkohol-HCl wie auch mit Diazomethan wird der gleiche Ester erhalten, F.  $255^\circ$ , rhomb. Plättchen aus Chlf.-Methylalkohol, *Eisensalz des Chloroporphyrin*  $e_6$ ,  $\text{C}_{33}\text{H}_{32}\text{O}_6\text{N}_4\text{FeCl}$ , Wetzsteine aus Eg. Kein Hämochromogenspektrum. — Aus dem Trimethylester des Chlorin *e* wird mit Eg.-HJ ebenfalls Chloroporphyrin  $e_6$  erhalten, außerdem ein mit dem obenerwähnten Nebenchlorin spektroskop. ident. Chlorin, das bei erneuter HJ-Behandlung Chloroporphyrin  $e_6$  liefert. — Der Alkaliabbau von Chloroporphyrin  $e_5$  u.  $e_6$  sowie ihrer Ester ist im theoret. Teil schon beschrieben. — Durch Oxidation von Rhodoporphyrin in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit Wasserstoff-superoxyd entsteht in geringer Ausbeute ein Farbstoff mit rhodinähnlichem Spektrum. — Mit Ameisensäure-HJ wird aus Chlorin *e* Chloroporphyrin  $e_5$  u. das Nebenchlorin erhalten, das auch mit Eg.-HJ entsteht. — *Chloroporphyrin*  $e_6$ -*Fe-Salz*,  $\frac{1}{2}$  Stde. mit Amylalkohol zum Sieden erhitzt, gibt ein stark fluoreszierendes Prod., das, bei  $50^\circ$

mit  $\text{FeCl}_3$  behandelt, in ein Rhodin übergeht, das von 6 $\frac{0}{10}$ ig. HCl ausgezogen wird, daneben ein zweites Rhodin, das erst durch 10—12 $\frac{0}{10}$ ig. HCl ausgezogen wird. — *Chloroporphyrin*  $e_3$ ,  $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{O}_3\text{N}_4$ ; 1 g Chlorin e wird mit 350 ccm Ameisensäure 24 Stdn. gekocht, dann wird mit HCl fraktioniert. Das Chloroporphyrin geht in 0,5 $\frac{0}{10}$ ig. HCl, kristallisiert aus Pyridin-Eg. in netzsteinförmigen Kristallen. Gegen kochende Ameisensäure beständig. Gibt 2,8 akt. H-Atome (Rothemund). — *Chloroporphyrin*  $e_3$  *Methylester*,  $\text{C}_{34/32}\text{H}_{38/36}\text{O}_{3/2}\text{N}_4$ , mit Methylalkohol-HCl u. mit Diazomethan erhalten, aus Chlf.-Methylalkohol Nadelbüschel, bzw. Plättchen, F. 238 $^{\circ}$  (232 $^{\circ}$ ) (korr.), mit dem freien Porphyrin spektroskop. ident. — *Äthylester des Chloroporphyrin*  $e_3$ , analog dem Äthylester des Chloroporphyrins  $e_5$  gewonnen,  $\text{C}_{35/33}\text{H}_{40/38}\text{O}_{3/2}\text{N}_4$ , aus Chlf.-A. — *Eisensalz des Chloroporphyrins*  $e_3$ ,  $\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{O}_3\text{N}_4\text{FeCl}$ , aus Eg. prismat. Stäbchen, gibt Hämochromogenspektrum. — *Kupfersalz des Chloroporphyrins*  $e_3$ ,  $\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{O}_3\text{N}_4$ , hellrote Kristalle aus Pyridin-Eg. — Chloroporphyrin  $e_3$  wird beim Behandeln mit Eg.-HJ total zerstört. — Beim Abbau mit 30 $\frac{0}{10}$ ig. Methylalkoh. KOH bei 190—200 $^{\circ}$  entstand reines Phylloporphyrin, daneben eine Spur Pyrroporphyrin. — Beim 24-std. Kochen mit Eg. wurde Phylloporphyrin in einer Ausbeute von 10 $\frac{0}{10}$  gefaßt. — Behandlung von Chloroporphyrin  $e_3$  nach der Vorschrift von WIEDEMANN (Diss. München 1929) mit 20 $\frac{0}{10}$ ig.  $\text{SO}_3$ -haltiger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  führte zu Phylloporphyrin, daneben „*Phylloporphyrinsulfosäure*“ in der wasserlöslichen Form, deren Isolierung nicht gelang. — 0,5 g Chlorin e-Trimethylester mit Ameisensäure (200 ccm) 24 Stdn. unter Rückfluß gekocht gaben 0,15 g Chloroporphyrin  $e_6$  bei der Veresterung war etwas Chloroporphyrin  $e_5$  spektroskop. zu erkennen. — 0,1 g Chlorin e mit 150 ccm Eg. 24 Stdn. gekocht, führte zu Spuren von Phylloporphyrin, ein Chlorin ging in 6—7 $\frac{0}{10}$ ig. HCl. — Die Behandlung von 0,1 g Chlorin e mit 80 ccm sd. Propionsäure führt in 18 Stdn. zu einem *Porphyrin*, das sich mit  $\frac{1}{2}$  $\frac{0}{10}$ ig. HCl aus Ä. ausziehen ließ, Nadelbüschel aus Ä., das Spektrum ist dem des Phylloporphyrins ähnlich, aber doch deutlich verschieden. Daneben war eine braune M. entstanden, deren Lsg. in Pyridin im äußersten Rot einen Absorptionsstreifen aufwies. — Ganz das gleiche Ergebnis hatte der analoge Vers. mit Buttersäure. — Durch Kochen von 0,1 g Chloroporphyrin  $e_6$  in 50 ccm Ameisensäure (24 Stdn.), wobei die Farbe der Lösung von rotblau nach grün umschlägt, wird Rhodoporphyrin erhalten, mit 0,5 $\frac{0}{10}$ ig. HCl ließ sich etwas Porphyrin abtrennen, das spektroskop. mit Chloroporphyrin  $e_4$  übereinstimmte. — Beide Methylester des Chloroporphyrins  $e_5$  gaben beim 24-std. Kochen mit Ameisensäure, 50 mg in 25 ccm, Rhodoporphyrin, daneben wahrscheinlich etwas Chloroporphyrin  $e_3$ . — *Chloroporphyrin*  $e_4$ ,  $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{O}_4\text{N}_4$ , durch 24-std. Kochen von 0,1 g Chloroporphyrin  $e_6$  in 50 ccm Ameisensäure, mit  $\frac{1}{2}$ —4 $\frac{0}{10}$ ig. HCl aus Ä. ausgezogen. Spektroskop. dem Ausgangsmaterial ähnlich. — *Methylester*,  $\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{N}_4$ , aus Chlf.-Methylalkohol große Kristallblättchen, F. 252 $^{\circ}$ . — 20 mg Chloroporphyrin  $e_4$  mit 1 ccm Pyridin, 2 ccm 30 $\frac{0}{10}$ ig. methylalkohol. KOH u. etwas MgO 6 Stdn. auf 150 $^{\circ}$  erhitzt, nach der Zerlegung der Phylline ließ sich durch Salzsäurefraktionierung Phylloporphyrin gewinnen, aus der 4 $\frac{0}{10}$ ig. HCl wurde ein neues Porphyrin erhalten, dessen Rotstreifen bei  $\beta$ 21  $\mu$  liegt, Rhodoporphyrin entstand nicht. —

Quantitative  $\text{CO}_2$ -Best. wurden unter den Bedingungen der präparativen Methoden ausgeführt. Mit Stickstoff wurde etwa gebildete  $\text{CO}_2$  in die Absorptionsapparate getrieben. Beim Übergang von Chlorin e in Chloroporphyrin  $e_5$  mit Eg.-HJ entstand  $\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{CO}_2$ , beim Abbau des Chlorins e mit Ameisensäure zum Chloroporphyrin  $e_3$  2,1 Moll.  $\text{CO}_2$ . — Decarboxylierung des Chlorins e durch trockenes Erhitzen bei 170—200 $^{\circ}$  gab 1,93 Mol.  $\text{CO}_2$ , aus dem Decarboxylierungsprodukt konnte Phylloporphyrin isoliert werden, weiter ein Chlorin das in 6—7 $\frac{0}{10}$  HCl ging u. bei der Alkalibehandlung etwas Phylloporphyrin ergab. — Die Decarboxylierung des Chloroporphyrins  $e_5$  lieferte 0,9 Mol.  $\text{CO}_2$ . — Spektroskop. Einzelheiten s. Original, Spektraltafel. (LIEBIGS Ann. 478. 54—94. 27/1. München, Techn. Hochsch.) TREIBS.

**Sankichi Takei, Matao Koide und Shikiro Miyajima**, *Über Rotenon, den wirksamen Bestandteil der Derriswurzel*. IV. *Isomerieverhältnis zwischen Rotenon und Isorotenon*. (III. vgl. C. 1930. I. 528; vgl. auch C. 1929. II. 1017; ferner BUTENANDT u. HILDEBRANDT, C. 1930. I. 1478.) Die Isomerisierung des Rotenons (I) zu Isorotenon (II) durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verläuft glatter in Eg.-Lsg. Ebenso kann *Tubasäure* zu *Rotensäure* isomerisiert werden. — Durch alkal. Spaltung von II entsteht Rotensäure, analog der Bldg. von Tubasäure aus I. — Daß I katalyt. 2 H aufnimmt, haben schon KARIYONE u. Mitarbeiter (C. 1925. I. 1751) gezeigt. Dieses *Hydrorotenon* liefert durch alkal. Spaltung dieselbe *Hydrorotbasäure*, welche früher (III. Mitt.) durch Hydrierung der Tubasäure erhalten worden ist. Es wird durch Eg.- $\text{H}_2\text{SO}_4$  nicht isomerisiert. Anderer-

seits nimmt II katalyt. keinen H auf. I u. Hydrotubasäure sind stark, II schwach opt.-



akt. Diese Beziehungen sind im nebenst. Schema zusammengefaßt. Die Isomerisierung von I zu II ist als Umwandlung des Tubasäurerestes in den Rotensäurerest aufzufassen. Der erstere Rest enthält die hydrierbare Doppelbindung u. ein

asymm. C-Atom u. spielt eine wichtige Rolle, da II für Tiere nicht mehr giftig ist. — Vff. haben physiolog. Verss. mit Schlammbeißern angestellt. Die folgenden Zahlen geben die Verdünnungen in % an, in welchen die Substanzen noch tödlich auf die Fische wirkten: *Rotensaures Na* 0,0005; *hydrotubasaures Na* 0,001; *tubasaures Na* 0,005; *I* 0,000 01; *Hydrotubasäure* 0,0001; *II* ungiftig; *KCN* 0,0001. Die Salze wurden in neutraler wss. Lsg., die anderen Substanzen in Olivenöl-Seifenemulsion benutzt. Die Verss. lassen die starke Giftigkeit von I erkennen.

Versuche. *Isorotenon* (II). 10 g I mit 60 g Eg. u. 30 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5 Min. kochen, mit W. fällen. Nadeln aus A., F. 178°. — *Rotensäure*. II mit 5%ig. alkoh. KOH 2 Stdn. kochen, nach Zusatz von W. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ansäuern, ausäthern, Extrakt mit NaHCO<sub>3</sub> ausziehen, mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fällen. Nadeln aus verd. A., F. 182°. — *Hydrotubasäure*, C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>. Durch Hydrierung von I in Essigester mit Pd-BaSO<sub>4</sub>. Nadeln aus A., F. 215°, übereinstimmend mit BUTENANDT (C. 1928. II. 1448), abweichend von LA FORGE u. SMITH (C. 1929. II. 2050). *Oxim*, C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>O<sub>6</sub>N, Nadeln aus A., F. 255°. — *Hydrotubasäure*. Aus vorigem mit alkoh. KOH wie oben. F. 166°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 508—11. 5/2. Kyoto, Univ.)

LINDENBAUM.

## E. Biochemie.

J. Magrou, *Zur Erklärung der biologischen Fernwirkung*. Mit Hinblick auf die Verss. von CHOUCROUN (C. 1930. I. 844) bestätigt Vf. die früheren Feststellungen, wonach wasserdicht abgeschlossene, befruchtete Seeigeleier unter dem Einfluß von durch Quarzglas getrennte *B. tumefaciens*-Kulturen eine anormale Entw. zeigten. Obschon sich die Entwicklungsstörung auch unter dem Einfluß anderer Agenzien — mit K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> versetzten, synthet. Nährboden von BERTHELOT, Glucose + KMnO<sub>4</sub>, Milchsäurekulturen — zeigt, wird an der Tatsache einer Fernwrkg. doch festgehalten, auf deren Deutung aber vorläufig verzichtet. (Compt. rend. Acad. Sciences 190. 84—87. 6/1.)

GUGGENHEIM.

Lodovico Beccari, *Elementi di chimica biologica, ad uso degli studenti*. Bologna: L. Cappelli 1929. (143 S.) 8°. L. 30.—

### E<sub>1</sub>. Enzymchemie.

Sehrt, *Die Fermentwirkung des 3000-jährigen Mumienmuskels. (Präcipitinreaktion, Glykolyse, Atmungsferment.)* (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 143. 35—45. Juli 1929. — C. 1929. II. 1419.)

FRANK.

Hans Koeppel, *Licht und Katalase*. Eine bestimmte Blutmenge u. damit eine bestimmte Katalasemenge hat eine bestimmte H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zersetzende Kraft u. kann dadurch eine bestimmte Arbeit leisten. Vf. sieht daher die Katalase als Speicher für Strahlenergie an. (Strahlentherapie 34. 598—604. 4/12. 1929. Gießen, Univ.-Kinderklinik.)

NORD.

Hans v. Euler und Edvard Brunius, *Enzymchemische Studien über Hämolyse*. III. *Über die Bindung eines gereinigten Amboceptors an Erythrocyten*. (II. vgl. C. 1929. II. 2054.) Bevor der Amboceptor im Verein mit dem Komplement die Hämolyse bewirkt, wird er an das Blutkörperchen gebunden. Diese Bindung ist sehr wahrscheinlich ein Oberflächenvorgang, denn ein Eindringen des Amboceptors in die Erythrocyten kommt wohl kaum in Frage. Man nimmt vielfach an, daß die Bindung an das Stroma erfolgt. Die an der Hämolyse beteiligten Lipide sind nicht nur die eigentlichen Lipide, sondern auch ihre Kombinationen mit den Proteinen. Deshalb muß man bei enzymat. Arbeiten auf diesem Gebiet nicht nur den Lipasen, sondern auch den Lipoidasen (Eiweißlipoidasen, Phosphorlipoidasen usw.) Aufmerksamkeit zuwenden. — Vff. stellen mit einem durch zweimaliges fraktioniertes Aussalzen mit

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  u. zweimalige Fällung mit kolloidem  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , gereinigten Amboceptor (über die Ausführung dieser Operationen vgl. C. 1929. II. 2054) Verss. über die Adsorption an Blutkörperchen an. Sie berechnen, daß 0,02 qm Blutkörperchenoberfläche 500 Amboceptoreinheiten binden, unabhängig vom Reinheitsgrad des Amboceptors. — Vff. versuchen auch im Zusammenhang mit der Frage nach der Herkunft des Amboceptors (im Original irrtümlich Komplement. D. Ref.) eine Immunisierung in vitro. Das Ergebnis war jedoch völlig negativ. Es muß also der hämolyt. Amboceptor bei seiner gewöhnlichen Darst. nicht aus dem Blut, sondern aus einem anderen Organ entstehen oder es müßte im System Ziegenblutkörperchen-Kaninchenblut gerade das Enzym, das den Amboceptor aus einem Substrat abspaltet, unmittelbar bei der Blutentnahme gehemmt werden. Diese letzte Annahme erscheint den Vff. unwahrscheinlich. (Ark. Kemi, Mineral. Geol. Abt. A. 10. No. 5. 1—6. 16/12. 1929. Stockholm, Univ., Biochem. Inst.)

WILLSTÄEDT.

**Eugen Bamann und Paul Laeverenz**, *Über den Einfluß von optisch aktiven Fremdstoffen auf die Konfigurationspezifität der Leberesterase verschiedener Tiere.* III. Mitt. „über asymmetrische Esterhydrolyse durch Enzyme“ in der von R. Willstätter, R. Kuhn und E. Bamann begonnenen Untersuchungsreihe. (II. vgl. C. 1929. II. 311.) Das Wirkungsvermögen der fett- u. esterspaltenden Enzyme, sogar seine pH-Abhängigkeit, ist von Begleitstoffen stark abhängig früher erwiesen worden. Von der Konfigurationspezifität ist das im Gegensatz dazu nach WILLSTÄTTER, BAMANN u. WALDSCHMIDT-GRASER (C. 1928. I. 2179) nicht der Fall. Vff. untersuchen die Frage erneut, indem sie die evtl. Beeinflussung des opt. Auswahlvermögens der Leberesterase durch Zusatz von Fremdstoffen prüfen. In Übereinstimmung mit früheren Befunden von WILLSTÄTTER, BAMANN u. WALDSCHMIDT-GRASER (l. c.) an der Pankreas- u. Magenlipase sowie an der Leberesterase des Schweins u. mit solchen von RONA u. AMMON (C. 1927. I. 2836) konnte der gesuchte Einfluß an der Leberesterase des Schweins nicht aufgefunden werden, wohl aber an den Esterasen der Menschen- u. der Kaninchenleber; Zusatz von Fremdstoffen — als die Alkaloide u. Atoxyl gewählt wurden — änderte das Verhältnis der Umsätze der Antipoden im Racemat — mitunter bis zur völligen Umlagerung. Der beobachtete Einfluß erwies sich abhängig von Menge u. Natur des Alkaloids, vom pH u. von der Substratkonz. Als Substrat diente „induktionsfreier“ (vgl. C. 1927. II. 1155) Mandelsäureäthylester, die verwendeten Alkaloide waren Strychnin, Cinchonin, Chinidin, Chinin, Brucin, Codein, Morphin. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 394—404. 5/2. München, Akad. d. Wiss.) BERGMANN.

**George Maxwell Richardson und Robert Keith Cannan**, *Die Reaktion von Azinverbindungen mit proteolytischen Enzymen.* Der Zusatz von Azinfarbstoffen (Safranin, Neutralrot) zu Pepsin- oder Trypsinlsgg. führt zur Abscheidung flockiger Ndd. Bei Pepsin (einschl. Magensaft) befindet sich die gesamte Aktivität im Nd., bei Trypsin tritt keine augenscheinliche Aktivitätsverminderung der überstehenden Lsg. ein. Die abweichenden Resultate früherer Autoren (MARSTON) im Falle des Trypsins erklären Vff. daraus, daß jene Präparate Verunreinigungen von Proteinen enthielten, die von dem Farbstoff geflockt werden u. das Enzym mitreißen. Es scheint sich bei diesen Verunreinigungen aber nicht um Nucleinsäuren zu handeln. — Die optimalen Bedingungen von Konz. u. pH zur vollständigen Flockung von Pepsin sowie für die Ablösung des Enzyms vom Nd. wurden ermittelt. Mit Hilfe von Neutralrot läßt sich eine erhebliche Reinigung von Pepsin durchführen. — Die Azinfarbstoffe rufen keine Vergiftung von Pepsin oder Trypsin hervor, es existiert demnach unter den gemessenen Bedingungen kein Enzym-Farbstoffkomplex, welcher der Enzymaktivität entgegenwirkt. Damit wird die Existenz eines solchen Komplexes jedoch nicht gelegnet. Die hypothet. Verb. kann so weit dissoziiert sein, daß die akt. M. des freien Enzyms durch solche Konz. des Farbstoffs, welche schließlich eine Abscheidung des unl. Komplexes bewirken, nicht beeinflußt wird. Die Bldg. der Ndd. kann nicht als Beweis für die Piperazinstruktur der Proteine herangezogen werden. (Biochemical Journ. 23. 624—32. 1929. London, Univ., Physiol. u. biochem. Abt.) WEID.

**A. P. Winogradov und I. M. Dedjulin**, *Oxydation des Tyrosins bei herabgesetztem Sauerstoffdruck.* Die  $\text{O}_2$ -Übertragung durch Tyrosinase auf Tyrosin wurde erheblich gehemmt, wenn der  $\text{O}_2$ -Druck unter 35 mm Hg sank. (Biochem. Ztschr. 215. 359—66. 21/11. 1929. Leningrad, Militär-Medizin. Akademie.)

KREBS.

**Honor Bridget Fell und Robert Robison**, *Wachstum, Entwicklung und Phosphataseaktivität von in vitro kultivierten embryonalen Vogelknochen.* Während der Kultur in vitro produzieren die isolierten Knochen eine Phosphatase, während in

dem Gewebe zur gleichen Zeit keine Phosphatase gegenwärtig ist. Das Verhältnis Enzym zur Trockensubstanz des Knochens steigt während der Kultivierung von Null auf ein Maximum u. fällt dann wieder. Das Anwachsen fällt zusammen mit dem Fortschreiten der histolog. Differentiation, das Absinken mit der Degeneration. Undifferenzierte 3-tägige embryonale Gliedmaßen bildeten bei der in vitro-Kultur nur kleinzelligen Knorpel u. waren völlig frei von Phosphatase. Der Enzym wird demnach vom Knorpel nur gebildet, wenn hypertroph. Zellen vorhanden sind. (Biochemical Journ. 23. 767—83. 1929. Cambridge, London.) WEIDENHAGEN.

**K. Gyotoku**, *Studien über die Lipase*. IV. (?) Mitt. *Die Organlipase und ihre Hemmung durch einige Giftstoffe (Atoxyl, Na-Fluorid, Strychnin usw.)*. (III. vgl. C. 1928. I. 2411.) Die Arbeit ist ident. mit der C. 1930. I. 83 referierten I. Mitt. (Biochem. Ztschr. 217. 279—91. 20/1. Tokio, Univ., Inada-Klin.) WEIDENHAGEN.

**K. Gyotoku und S. Terashima**, *Studien über die Lipase*. V. Mitt. *Die Lipase und Eiweißkörper*. (IV. vgl. vorst. Ref.) Die Arbeit ist ident. mit der C. 1930. I. 84 referierten III. Mitt. (Biochem. Ztschr. 217. 292—305. 20/1. Tokio, Univ., Inada-Klin.) WEIDENHAGEN.

**K. Gyotoku und S. Terashima**, *Studien über die Lipase*. VI. Mitt. *Die Trennbarkeit der Lipase in zwei unwirksame Bestandteile*. (V. vgl. vorst. Ref.) Die Arbeit ist ident. mit der C. 1930. I. 84 referierten VI. Mitt. (Biochem. Ztschr. 217. 306—19. 20/1. Tokio, Univ., Inada-Klin.) WEIDENHAGEN.

**G. Jorns**, *Die Urindiastase bei Erkrankungen der Ohrspeicheldrüse*. Bei Erkrankungen der Ohrspeicheldrüse konnte bei der Mehrzahl der untersuchten Fälle eine Erhöhung der Harndiastase festgestellt werden. Vielfach fanden sich Werte von über 128 WE., wie sie sonst nur bei akuter Pankreasnekrose gefunden werden. Mit dem Rückgang der äußeren Erscheinungsform der Erkrankung erfolgte der Abfall der Diastasewerte. Diagnost. u. prognost. bietet die Unters. der Diastaseausscheidung im Urin bei dem leicht erkennbaren Krankheitsbild keinen nennenswerten Vorteil. (Med. Klinik 25. 1696—97. 1/11. 1929. Jena, Univ.) FRANK.

**A. I. Alexejew**, *Über die Einwirkung der physikalischen Faktoren auf die Katalase des Blutes*. Unter Beibehaltung der bisherigen Untersuchungsmethodik, mit der Maßgabe, daß statt W. verd. A. (1:5000) zur Anwendung kam (vgl. C. 1929. II. 2055), stellte Vf. fest, daß die Intensität der Katalasewrkg. eines Menschen bei gleichartiger Einw. der physikal. Faktoren annähernd konstant bleibt. Bei einer starken Temp.-Erhöhung fällt die katalat. Kraft des Blutes, u. umgekehrt steigt sie an. Auch der Wind hat großen Einfluß auf die Wrkg. der Katalase. — Tabellen im Original. (Biochem. Ztschr. 216. 301—12. 20/12. 1929.) NORD.

**G. Gorbach**, *Über die Verwendbarkeit des Zeiss'schen Eintauchrefraktometers zur Messung der Saccharasewirkung*. Es werden Verss. mitgeteilt, die zeigen, daß das ZEISS'sche Eintauchrefraktometer zur Messung der enzymat. Rohrzuckerspaltung geeignet ist. Die refraktometr. Messung steht aber der polarimetr. an Genauigkeit nach, da Menge u. Natur der Verunreinigungen auf die Refraktometerwerte von größerem Einfluß sind, was sich besonders gegen Ende der Spaltung bemerkbar macht. Der Vorteil liegt darin, daß auch gefärbte u. trübe Lsgg. ohne besondere Vorbereitung gemessen werden können. (Biochem. Ztschr. 217. 440—53. 20/1. Graz, Techn. Hochsch.) WEIDENHAGEN.

## E<sub>2</sub>. Pflanzenchemie.

**C. P. Sideris**, *Einige physikochemische Eigenschaften der Kolloide aus Ananasstielen*. Das Protein der Ananasstiele wurde in unvollkommen kristallin. Form dargestellt. Die kristalline Struktur ist geflechtartig, durchsichtig u. makroskop. faserig. Der Isoelektr. Punkt dieses Proteins liegt bei  $pH = 6,4$ . (Plant Physiology 3. 309—21. 1928. Hawai, Univ. Sep.) WRESCHNER.

**Marjorie P. Benoy**, *Der Mineralstoffgehalt des ostindischen Judendorns*. Trocknes, eßbares Material enthält 2,04% Asche; davon sind 6,63% CaO, 6,52% MgO, 45,04% K<sub>2</sub>O, 2,36% Na<sub>2</sub>O, 0,78% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0,471% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 7,35% SO<sub>3</sub>, 19,06% Cl u. 5,77% l. SiO<sub>2</sub>. (Journ. agricult. Res. 39. 949—51. 15/12. 1929. Oklahoma, Agricultural Experiment Stat.) WINKELMANN.

**Gabriel Bertrand und Voronca-Spirt**, *Untersuchungen über die Gegenwart und Verteilung von Titan in den Phanerogamen*. (Vgl. C. 1929. II. 1546.) Vff. haben eine große Anzahl von Phanerogamen auf ihren Geh. an Ti in verschiedenen Pflanzen-

teilen untersucht u. stets Ti in der Asche nachgewiesen. Der Ti-Geh. schwankt außerordentlich; z. B. enthält das Haferkorn 35 mg Ti in 1 kg Asche, Maiskorn 109 mg, Reis 149 mg, Artischocke 303 mg, die Erdbeere 967 mg, Mate-Tee (*Ilex paraguayn. Hook*) sogar 2332 mg. Hoch ist ebenfalls der Ti-Geh. der Kakaobohne mit 878 mg Ti in 1 kg Asche. (Bull. Soc. chim. France [4] 45. 1044—52. Ann. Science agronom. Française. 46. 551—59. Nov. 1929.)

TRENEL.

**D. R. Koolhaas**, *Chaulmoograöl in den Samen von Hydnocarpus heterophylla*. Aus den Samenkernen genannter, in Niederländ. Ostindien heim. Pflanze der Familie Flacourtiaceae wurden durch Extraktion mit PAe. 46,8% eines gelben, fast geruchlosen Öls gewonnen.  $D_{27}^{27}$  0,952,  $n_D^{27} = 1,4679$ ,  $[\alpha]_D^{27} = +43,1^\circ$ , SZ. 0,86, VZ. 194, JZ. 73,3. Das Öl wurde mit k. alkoh. KOH verseift, Seife mit A. gewaschen, mit HCl zers., Säuregemisch (F. 43—56°) mit A. u.  $H_2SO_4$  verestert, Estergemisch unter 0,05 mm in 9 Fraktionen zwischen 118 u. 165° zerlegt, deren Konstanten bestimmt wurden. Die Fraktionen wurden sodann verseift. Die 2. Fraktion lieferte *Hydnocarpussäure*, F. 59°,  $[\alpha]_D^{27} = +67,9^\circ$  in Chlf., JZ. 99,8, Mol.-Gew. 250,1. Die 8. Fraktion lieferte *Chaulmoograensäure*, F. 68°,  $[\alpha]_D^{27} = +58,3^\circ$  in Chlf., JZ. 89,7, Mol.-Gew. 284. Die Säuren waren ident. mit den aus dem Öl von Taraktogenos Kurzii isolierten. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 49. 109—11. 15/1. Buitenzorg, Phytochem. Lab.)

LINDENBAUM.

**Karl Paul Link, Allan D. Dickson und J. C. Walker**, *Weitere Beobachtungen über das Vorkommen von Protocatechusäure in pigmentierten Zwiebelschalen und seine Beziehung zur Widerstandsfähigkeit der Zwiebeln gegen Krankheiten*. (Vgl. C. 1929. II. 313.) Vff. beschreiben ein verbessertes Verf. zur Gewinnung der Protocatechusäure aus Zwiebelschalen, darin bestehend, daß die getrockneten Schalen im Soxhlet mit trockenem Aceton extrahiert werden. Der im Vakuum bei 30° eingedickte Extrakt wird in W. gel., wobei Quercetin u. gummiähnliche Substanzen zurückbleiben u. mit bas. Pb-Acetat gefällt. Zerlegung des Nd. mit 10%ig.  $H_2SO_4$  bei 85—90°, Eindampfen im Vakuum bei 45°, Lösen in Aceton u. Entfärben mit Tierkohle. Beim Eindunsten scheidet sich die Protocatechusäure in Nadeln vom F. 199° ab. — Die Menge der Protocatechusäure in reifen, gefärbten Zwiebelschalen wechselt erheblich u. hängt ab von ihrem Pigmentgeh. sowie von der Einw. atmosphär. Einflüsse, speziell Regenwasser u. Bodenfeuchtigkeit. (Journ. biol. Chemistry 84. 719—25. Nov. 1929. Madison, Univ.)

OHLE.

—, *Die Pektinstoffe der Pflanzen*. Kurzer Überblick über die Rolle der Pektinstoffe in den Pflanzen, ihre Klassifizierung nach BRANFOOT, Isolierung u. Best. der Pektine u. Pektinsäuren aus Pflanzengewebe u. über hydrolyt. Veränderungen durch Enzyme während der Entw. u. des Reifens in den Früchten. (Nature 124. 709. 2/11. 1929.)

POETSCH.

**L. Zechmeister und L. v. Cholnoky**, *Über das Pigment der reifen Beeren des Tamus communis*. Die Früchte von *Tamus communis* (Schwarzwurz, einer Dioscoraceae) enthalten nach der Reife — bei der Chlorophyll verschwindet — einen orange-gelben, später bläulich-rotten Farbstoff, u. zwar in 1 kg frischer Frucht 0,34 g. Er wurde in 66% Ausbeute isoliert u. als *Lycopin* identifiziert. Aus  $CS_2$  auf Zusatz von PAe. flache Prismen vom F. 168—170° (mitunter konnten nur 164° erhalten werden). Die Formel  $C_{40}H_{56}$  wurde bestätigt. Andere Carotinoide scheinen nicht vorhanden zu sein. — Colorimetr. läßt sich Lycopin in  $CS_2$  gut bestimmen, wenn man  $CoSO_4 \cdot K_2Cr_2O_7$  nach CONNELL (C. 1925. I. 417) als Standardlg. benutzt. — Die Bldg. des Pigments in den Beeren erfolgt nicht unter Luftausschluß. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 422—27. 5/2. Pécs, Univ.)

BERGMANN.

**Horace Finnemore und Charles Bertram Cox**, *Blausäurebildende Glykoside in australischen Pflanzen. Acacia glaucescens*. Die Blätter wurden zuerst mit PAe. zur Entfernung des Fettes, dann mit Ä. extrahiert. Schon während der Extraktion scheidet sich reichlich krystallin. Substanz ab. Diese erwies sich als ident. mit *Sambunigrin* (aus *Sambucus nigra*),  $C_{14}H_{17}O_6N$ , u. bildete seidige Nadeln aus Essigester-Chlf., F. 152°, geruchlos, erst süß, dann bitter schmeckend.  $[\alpha]_D^{24} = -73,9^\circ$  in A. *Tetraacetylderiv.*,  $C_{22}H_{25}O_{10}N$ , Nadeln aus verd. A., F. 125°,  $[\alpha]_D^{23} = -53,6^\circ$  in A. HCN-Geh. der trocknen Phyllocliden 0,3—0,4%. — *Acacia Cheelii*, Blakeley, lieferte ebenfalls *Sambunigrin*. — *Euphorbia drummondii*, Boiss. Ob diese Pflanze für das Vich giftig ist, ist eine viel umstrittene Frage. Vff. fanden, daß von 113 Proben nur 11 HCN-haltig waren. Der HCN-Geh. schwankte zwischen 0,041 u. 0,103% der trockenen Pflanze. — *Goodia lotifolia*, Salisb. Auch hier sind die Meinungen geteilt. Vff. fanden aber in den frischen

Blättern einer gerade vor der Blüte gesammelten Probe den sehr hohen HCN-Geh. von 0,23%. Auch Proben anderer Herkunft waren HCN-haltig. — *Poranthera microphylla*. Alle Proben enthielten HCN, eine z. B. 0,018% in frischem Zustand. — *Poranthera corymbosa* gab sehr schwach positive Rk. — *Eucalyptus corynocalyx* (Zuckergummi). Eine fast trockene Probe gab 0,179% HCN. (Journ. Proceed. Roy. Soc. New-South Wales 62. 369—78. Mai 1929. Sydney, Univ.) LINDENBAUM.

**J. Giral**, *Die Mucigene*. Als Mucigene bezeichnet Vf. diejenigen Naturstoffe, die viscos, fadenziehende, vergärbare, opt. akt. kolloide Lsgg. bilden, die durch Hitze nicht koaguliert werden, dagegen durch A. u. verschiedene Säuren u. Salze gefällt werden. (Beispiele: Gummi arabicum, Agar, Pektinstoffe, Algin, Mucine u. Mucoide.) Vf. gibt eine zusammenfassende Darst. der physikal., physikal.-chem. u. chem. Eig. dieser Körperklasse, sowie ihrer Aufbaukörper, ferner ihres Ursprungs, ihrer biolog. Bedeutung sowie ihrer techn. Anwendungen. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 27. Techn. Teil. 319—39. Nov. 1929. Madrid, Biochem. Labor. d. Centraluniv. u. Chem. Labor. d. oceanograph. Inst.) WILLSTAEDT.

**R. C. Thomas**, *Zusammensetzung von Pilzhyphen*. I. *Die Fusariumarten*. Bei der Unters. der Mycelien von 12 Fusariumarten kommt Vf. auf Grund von Farbrck. u. Extraktionsverss. zu der Ansicht, daß die äußeren Zellwände aus Protein, Pektin, wenig Cellulose, Fettsäure u. Chitin bestehen. Die Cellulose ist erst nach Entfernung von Protein u. Pektin nachweisbar, die sich durch Extraktion mit oxalathaltiger  $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{-NH}_3$ -Lsg. bewerkstelligen läßt. Extraktion mit alkoh. KOH liefert eine Fettsäure (J.-Z. 88,9;  $n^{40} = 1,4765$ ; Geh. in jungen Kulturen bis 8,3% des Pilzgewichts). Der hohe Fettgeh. scheint die Widerstandsfähigkeit der Fusariumhyphen gegen chem. Reagenzien zu erklären. (Amer. Journ. Botany 15. 537—47. Nov. 1928. Sep.) OG.

### E<sub>2</sub>. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

**C. Sandu-Ville**, *Saugkraftmessungen an Gramineen*. Die Unters. erfolgte mit dem Glasstabkeimapparat nach BUCHINGER. Die mittleren Saugkraftmaxima der untersuchten Hirsesorten schwanken zwischen 14,3 bis 17,7 at, die der Mohrsorten liegen bei 14 bis 16 at. Sorten aus trockenen Gebieten zeigen eine höhere Saugkraft als Sorten aus feuchten Gebieten. (Fortschr. d. Landwirtschaft. 5. 57. 15/1. 1930. Wien.) TRÉNEL.

**Floyd W. Gail** und **Wm. H. Cone**, *Osmotischer Druck und  $p_{\text{H}}$ -Bestimmungen im Zellsaft von *Pinus ponderosa**. Der osmot. Druck wurde durch Gefrierpunktserniedrigung u. der  $p_{\text{H}}$  elektrometr. bestimmt. Während der Wachstumszeit ist der  $p_{\text{H}}$  hoch, u. der osmot. Druck klein, im Winter ist es umgekehrt. Beide Größen steigen mit dem Alter der Nadeln an u. werden dabei stetiger. Die Nadeln fallen, wenn ihr Zellsaft etwa  $p_{\text{H}} 4,1$  hat. (Botanical Gazette 88. 437—41. Dez. 1929. Univ. of Idaho.) TRÉN.

**C. P. Sideris**, **B. H. Krauss** und **E. Masunaga**, *Die Wirkung der Salzkonzentration der Nährlösung auf das Wachstum und die Zusammensetzung von Ananaspflanzen*. Die Pflanzen, die in Kulturen mit höherer Salzkonz. gewachsen waren, absorbierten auch mehr Salz, bei sehr hoher Konz. Zunahme des Salzgeh. der Gewebefl. bei jungen, ganz entwickelten Blättern um 25—50, bei sehr alten um 50—150%. Sehr niedrige Salzkonz. senkt den Salzgeh. um 25—50 bzw. 50—750%. Die alten Blätter dienen offensichtlich als Salzdepot. Der  $p_{\text{H}}$  der Außenlsg. war ohne Einfluß auf den der Gewebefl. Die Pflanzen mit gleichem oder höherem Salzgeh. als dem der Gewebefl. wachsen sehr langsam, die mit viel kleinerem Salzgeh. wuchsen anfangs sehr rasch, blieben dann aber zurück, die mit mittlerem Salzgeh. gediehen am besten. Der Salzgeh. des älteren Gewebes desselben Organs ist höher als der des jüngeren, entsprechend dem längeren Kontakt der ersteren mit dem Salz des Zellsaftes. In Blättern der verschiedenen Entwicklungsstufen kann der Salzgeh., je nach dem der Nährlsg., erheblich schwanken, am beständigsten ist er noch in eben ausgewachsenen Blättern, wo er in den verschiedenen Nährlsgg. 50—100%, unter n. Bedingungen aber nur um höchstens 20% zu schwanken pflegt, bei sehr alten Blättern dagegen bis zu 700% Schwankungen. Der Säuregrad einzelner Teile war sehr verschieden, am höchsten an der Grenzlinie des weißen u. grünen Blattgewebes, sowohl nach dem Blattgrunde, als auch nach der Blattspitze hin abnehmend. Bei Vergleich der Salzkonz. der ältesten Blätter mit der der jungen vollentwickelten, scheint man einen *Salzabsorptionskoeffizienten* ableiten zu können, der mit Über-, Unter- oder n. Ernährung von Ananaspflanzen in Beziehung steht. (Amer. Journ. of Botany 15. 353—71. 1928. Univ. of Hawaii. Sep.) GD.

**G. C. Wickwire**, **L. D. Seager** und **W. E. Burge**, *Der Temperatureffekt auf rein chemische Reaktionen im Vergleich zur Zuckerverbrennung durch die Pflanze und*

durch ein kaltblütiges Tier. Vff. prüfen den Einfluß der Temp. auf die Zuckerverbrennung bei *Spirogyra porticalis* im Vergleich zum Goldfisch. Vff. setzen den Goldfisch bzw. die Pflanze in eine 0,1%<sub>10</sub>ig. Dextroselsg. u. bestimmen den Zuckergeh. nach 24 Stdn. bei 5 bis 30°. Der Vergleich mit der Temp.-Kurve von VAN'T HOFF ergibt bei Tier u. Pflanze starke Annäherung; Abweichungen traten bei niederen Temp. ein. (Botanical Gazette 88. 430—36. Dez. 1929.) TRÉNEL.

F. Scurti und L. Pavarino, Über eine neue tiefgehende Veränderung von gefrorenen Pfirsichen. Die Strahlenkrankheit. Die Krankheit äußert sich in den ersten Stadien durch Auftreten brauner Strahlen im Fruchtfleisch, ausgehend vom Kern. Bei weiterem Fortschreiten wird die braune Zone ständig größer, um schließlich das ganze Fleisch zu erfüllen. Dabei wird das Gewebe weich u. schmierig. Als Ursache kommen wohl Enzymwrkgg. in Frage. Zahlreiche bunte Tafeln u. mkr. Bilder im Original. (Annali Chim. appl. 19. 371—82. 1929. Turin.) GRIMME.

Hans v. Euler, Sven Steffenburg und Harry Hellström, Experimentelle chemische Beiträge zur Erbliechkeitsforschung. II. (Vgl. C. 1929. II. 894.) Vff. vermuten, daß sich die Materie in den Zellen in gewissen „biochem. Quanten“ gruppiert, die miteinander oft in einfachen, allerdings von äußeren Bedingungen, wie der Temp. abhängigen Zahlenverhältnissen stehen. Sie bezeichnen als biochem. Quanten relative Stoffmengen oder Wirkungsgrößen, die sich analyt. oder kinet. reproduzieren lassen. Vielleicht stehen solche Quanten mit den Genen der Erbliechkeitsforschung in Beziehung. Vff. führen analoge Unters., wie sie früher an Albina unternommen haben, jetzt auch an zwei Sorten von Brassica aus, u. zwar an Bortfelder (gelbes Wurzelfleisch, orangegelbe Blumen u. Keimlinge) u. an Oestersundom (weißes Wurzelfleisch, citronengelbe Blumen u. Keimlinge) (vgl. HALLQVIST, Nordisk Jordbruksforskning 1 [1919]. 159). Das Katalaseverhältnis Bortfelder (orange)/Oestersundom (gelb) war nach 7-tägiger Keimung im Dunkeln 1,63, nach 16-tägiger Keimung im Licht 1,65. Die Bortfelder (orange) Sorte enthält ein in PAE. 1. Carotinoid, aber kein Xanthophyll, die Oestersundom (gelbe) Sorte enthält nur Xanthophyll. Der höhere Katalasegeh. folgt also hier nicht wie bei den Chlorophyllmutanten der Gerste dem höheren Xanthophyllgeh. Vff. zeigen durch Auszählung der Chloroplasten, daß das Verhältnis der Katalasewrkg. (1,65) u. das der Chloroplastenzahl (1,59) innerhalb der Versuchsfehler übereinstimmen. — Vff. bestätigen die Verss. von EULER u. NILSSON an Gerste 1622/27. Sie finden das Verhältnis der Katalasewrkg. bei chlorophyll-n. u. chlorophyll-defekter Sorte 3,3. Läßt man nach 6-tägiger Keimung im Dunkeln die Keimlinge sich am Licht unter Glas weiter entwickeln, so steigt das Verhältnis der Katalasewrkgg. auf 5,5. — Bei Albina 6 (HALLQVIST, Hereditas 5 [1924]. 59) ist das Katalasewirkungsverhältnis  $1,6 \pm 0,1$ . Bei dieser Sorte wurde auch parallel zu der Katalasewrkg. die Sauerstoffzehrung bestimmt. — Ebenso wurde das Katalaseverhältnis bei Albina 5 untersucht. Es wurde auch geprüft, ob das Katalaseverhältnis sich ändert, wenn das Filtrierpapier, zwischen dem die Keimung stattfindet, statt mit W. mit einer verd.  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. befeuchtet wurde. Es war aber keine deutliche Wrkg. des zugesetzten Cu wahrzunehmen. Sowohl mit als auch ohne Zusatz von Cu war das Katalaseverhältnis  $k_{\text{normal}}:k_{\text{weiß}}$  3 bis 4. (Ztschr. physiol. Chem. 183. 113—22. 12/8. 1929. Stockholm, Univ., Biochem. Inst.) WILLSTAEDT.

Hans v. Euler und Dagmar Runehjelm, Experimentelle chemische Beiträge zur Erbliechkeitsforschung. III. (II. vgl. vorst. Ref.) Vff. setzen ihre Unters. an homozygoten u. heterozygoten Pflanzen einer Gerstenmutante „Weiß 1“ fort, mit dem Ziel, die Chlorophyll-Erbeinheiten chlorophylldefekter Mutanten quantitativ chem. zu definieren. Diejenigen Mutanten der F<sub>2</sub>-Generation, die keine nachweisbaren Mengen Chlorophyll enthalten, bilden bei der Keimung im Dunkeln kein Xanthophyll. Bei der Keimung liegt das starke Anwachsen der Katalase zeitlich vor dem Auftreten des Xanthophylls. Vff. prüfen nun, ob die Ggw. der Katalase eine Voraussetzung für die Bldg. des Chlorophylls ist. In Bestätigung ihrer früheren Verss. fanden die Vff., daß die Katalasewrkg. ohne Transgredienz gleichzeitig mit der Farbe mendelt. — Bei der Unters. der verschiedenen Teile eines Keimblattes, in denen die grüne Farbe von unten nach der Spitze zu kontinuierlich zunimmt, findet man, daß gleichzeitig auch die Katalasewrkg. zunimmt. — Es steht fest, daß die Mutanten Albina 1, 2 u. 3 voneinander erblich verschieden sind, daß also die Mutationen durch Veränderung verschiedener Erbeinheiten zustande kommen. Sämtliche Erbeinheiten müssen vorhanden sein, damit sich das Chlorophyll n. entwickelt. Mit jedem dieser Erbmerkmale a, b, c, d, e, f ist ein Fehlen von Katalaseeinheiten verknüpft, wodurch die Katalasewrkg. auf  $\frac{1}{2}$



bis  $\frac{1}{5}$  der n. herabgesetzt wird. Jedes dieser Erbmerkmale ist also mit der Katalasebdg. verknüpft, u. zwar so, daß entweder jede dieser Erbeigg. gleichzeitig Chlorophyll- u. Katalasebdg. hemmt oder daß sie die Chlorophyllbdg. dadurch hemmt, daß sie die Katalasebdg. herabsetzt. Das Analoge gilt von der Xanthophyllbdg. in den etioliert gekeimten Samen. (Ztschr. physiol. Chem. 185. 74—80. 18/10. 1929. Stockholm, Univ., Biochem. Inst.)  
WILLSTAEDT.

**H. v. Euler und Harry Hellström**, *Über die Bildung von Xanthophyll, Carotin und Chlorophyll in belichteten und unbelichteten Gerstenkeimlingen*. NILSSON-EHLE (Ztschr. f. ind. Abst. u. Vererb.-Lehre 9 [1913]. 289; Hereditas 3 [1922]. 191) hatte für die von ihm beschriebenen Chlorophyllmutanten sechs selbständige Erbinheiten festgestellt. Vff. untersuchen, ob sich diese Erbinheiten auflösen lassen in die Konz. der Chlorophyll bedingenden Komponenten Katalase u. Xanthophyll (vgl. zweitvorst. Ref.) Sie prüfen deshalb, ob zwischen dem Geh. der Keimlinge an Chlorophyll, Xanthophyll u. Carotin in den ersten Tagen ihrer Entw. im Licht eine Beziehung besteht. Die Keimung erfolgte in Blechkästen zwischen feuchtem Filtrierpapier, u. zwar während der ersten 9 Tage im Dunkeln. Dann wurde der größte Teil der Pflänzchen dem Licht ausgesetzt. Die Bestst. erfolgten in einer Versuchsserie vom 6. bis zum 13., in einer zweiten vom 6. bis zum 14. Tage. Zu einer Best. dienten stets 10 Pflanzen, die mit wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  u. Chloroform verrieben wurden, wobei sich die Farbstoffe lösten. Von der Lsg. wurden Spektren in 5 verschiedenen Schichtdicken aufgenommen, worauf die Lsg. im Vakuum bei Zimmertemp. eingedampft wurde. Der Rückstand wurde in Ä. aufgenommen. In der Lsg. trennte man die drei Farbstoffe nach der Methode von WILLSTÄTTER u. STOLL. Xanthophyll u. Carotin wurden zuletzt in Chlf. gel. Von jeder Lsg. wurden 5 Spektren verschiedener Schichtdicke aufgenommen. Mittels eines Graukeils mit bekannter Keilkonstante wurden die Absorptionskoeffizienten bei den jeweiligen Absorptionsmaxima bestimmt. Durch Vergleich mit den Absorptionskoeffizienten von Standardlsgg. der Farbstoffe in Chlf. konnte der Geh. der Extrakte in mg ermittelt werden. Die Kurve der Carotinbdg. entspricht ziemlich der der Chlorophyllbdg., nicht dagegen der der Xanthophyllbdg. Bei den während der ganzen Zeit im Dunkeln gehaltenen Pflanzen war Carotin nur vereinzelt nachzuweisen, u. zwar nur dann, wenn auch etwas Chlorophyll gebildet war. Vff. schließen daraus, daß auch die Bldg. von Carotin in der Pflanze eine Lichttrk. ist. Sie weisen darauf hin, daß das System konjugierter Doppelbindungen, das wohl in den Carotinoiden vorliegt, sich auch im Porphyrinring wiederfindet u. halten biochem. Übergänge zwischen Carotinoiden u. Porphyrinen nicht für ausgeschlossen. (Ztschr. physiol. Chem. 183. 177—83. 26/8. 1929. Stockholm, Univ. Biochem. Inst.)  
WILLSTAEDT.

**V. Vincent und J. Herviaux**, *Das Natrium in den Kulturgewächsen*. Nach den Unters. an Gerste, Futterkohl u. Runkelrüben wird festgestellt, daß das Na in den Organen, die sich in größerer physiolog. Tätigkeit befinden, in größerer Menge vorhanden ist, als NaCl u. in Form anderer Na-Verbb. Die verhältnismäßigen Mengen in den Pflanzen hängen von verschiedenen Umständen, der Art der Chloriddünger, NaCl oder KCl, u. der chem. Rk. des Bodens ab. Säure im Boden scheint die Ansammlung von Na zu begünstigen. Eine Wrkg. des Na als Düngestoff hat sich nicht ergeben, aber die Feststellung, daß Sylvinit, reich an NaCl, bei Runkelrüben höhere Erträge lieferte als KCl allein. (Ann. Science agronom. Française 46. 444—60. Juli/Aug. 1929. Station agronomique du Finistere.)  
GROSZELD.

**Karl Schmorl**, *Die Elemente im Getreidekorn*. Die Differenzen der aus Aschenanalysen ermittelten Metall- u. Nichtmetallgehh. des Getreides sind bei Roggen größer als bei Weizen. Bei zunehmender Feuchtigkeit während des Wachstums steigt der Geh. an  $\text{P}_2\text{O}_5$ , Ca u. K an, der N-Geh. sinkt. Kalkboden erhöht den Ca-Geh. u. vermindert den K-Geh. Tonboden erhöht K u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. verringert den Ca-Geh. Wasserdurchlässige Sandböden erzielen den höchsten Geh. an N im Gegensatz zu wasserhaltigen Tonböden. Direkter Zusammenhang von Mineralstoffgehh. mit Düngung ist nicht nachweisbar. Vergleiche zwischen Korn u. dem dazugehörigen Stroh ergeben hohen Geh. an P u. niedrigen an Si im Korn. (Ztschr. ges. Mühlenwesens 6. 152—53. 167—69. Jan.)  
HAEVECKER.

**Marguerite Henrici**, *Der Phosphorgehalt der Gräser in Bechuanaland im Verlauf ihrer Entwicklung*. Es wurde der P-Geh. einer Anzahl von Gräsern in Bechuanaland im Laufe eines Jahres bestimmt. Die Ergebnisse sind tabellar. zusammengestellt.

Es ergab sich, daß der P-Geh. beträchtlich niedriger ist als in irgend einem europäischen Gras. Die untersuchten Arten hatten nur  $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{8}$  so viel P. Je älter das Gras, desto ungünstiger fällt der Vergleich mit europäischem Gras aus. Lange Trockenheit vermindert den P-Geh., lange Regenperioden steigern den P-Geh. Die während der Trockenheit aus den Blättern verschwundene Menge P konnte nicht als Anhäufung in den Wurzeln nachgewiesen werden. Über den Verbleib des P-Geh. konnte nichts konstatiert werden. Im Winter wandert ein Teil des P in die Wurzeln zurück, ihr P-Geh. ist prozentual doppelt so groß wie im Durchschnitt. Alte Halme werden P-ärmer; im Frühling, wenn neue Halme gebildet werden, u. aus den Wurzeln mit dem Wasser P in die oberen Teile der Pflanzen wandert, werden auch alte Halme wieder mit P versorgt, der aber im Laufe des Sommers wieder ausgelaugt wird. Halmbildung verringert den P-Geh. in den Blättern nicht, noch findet eine Anreicherung in den Samen statt. Es wurden im Laufe des Jahres nur wenige reife Samen gefunden. Wahrscheinlich ist der P-Mangel die Ursache oder die Folge der schlechten Samenbildung. Einige Arten, die reicher an guten Samen waren, zeigten auch weit höheren P-Geh. Es wurde ferner beobachtet, daß in ein u. demselben Boden Gräser verschiedenen P-Geh. haben, u. daß ein u. dieselbe Art zu einer Jahreszeit einen anderen P-Geh. besitzt als während einer anderen Jahreszeit. (13. u. 14. Rep. Dir. Vet. Ed & Res. 1928. 1077—1208. Vryburg. Sep.)

JUNG.

**Rudolf Ness**, *Untersuchungen über die physikalische und chemische Veränderung reisender Hülsenfruchtsamen*. Die mit der Samenreife einhergehende Veränderung erfolgte bei allen untersuchten Pflanzen mit Ausnahme des N der 3 Lupinenarten gleich. Der W.-Geh. nimmt mit fortschreitender Reife ab. Beginn der stärksten W.-Verdunstung mit der Gelbreife, bei den Hülsenschalen kurz vorher. Bei den unverzweigten Hülsenfrüchten (Erbsen, Pferdebohnen) ist die Differenz im W.-Geh. je zweier aufeinanderfolgender Ansatzstellen fast gleich, bei verzweigten (Lupinen) ist der W.-Geh. abhängig vom Grad der Verzweigung. Im grün- u. gelbreifen Zustande zeigen Samen- u. Hülsenschalen gleichen W.-Geh., vor der Grünreife u. nach der Vollreife sind die Samen wasserreicher. Die Vermehrung des Trockensubstanzgewichts der Samen erfolgt vor der Grünreife langsam, dann sehr lebhaft, hält bis kurz vor der Gelbreife an, um dann wieder nachzulassen. Während bei Erbsen u. Pferdebohnen der Geh. an Gesamt-N der nicht nachgereiften Samen mit fortschreitender Reife abnimmt, steigt er bei Lupinen an; nach der Gelbreife ist eine Gesetzmäßigkeit im allgemeinen nicht mehr vorhanden. Die im N-Geh. zwischen den einzelnen Trieben u. Reifegraden auftretenden Unterschiede sind bei Lupinen geringer als bei den übrigen Versuchspflanzen. Der relative Mineralstoffgeh. erfährt bei allen Versuchspflanzen bis zur Gelbreife eine starke Verminderung u. bleibt dann fast konstant. Das absol. N- u. Mineralstoffgewicht von 1000 Samen ist bei allen Versuchspflanzen dem Trockensubstanzgewicht grundsätzlich ähnlich. Die Höchsterträge des Gesamt-N u. der Reinsache fallen mit dem Zeitpunkte des höchsten Samenertrags zusammen. Die Verminderung des Trockensubstanzgewichts der Samen gegen Ende der Reifezeit ist z. T. auch durch Rückwanderung einzelner Bestandteile des Samenkorns in das Stroh u. durch Veratmung verursacht. (Botan. Arch. 27. 60—158. Okt. 1929. Berlin.) Gv.

**Sven Odén**, *Pflanzenzucht im elektrischen Licht*. Vf. gibt zunächst eine zusammenfassende Übersicht über Sonnenstrahlung, künstliche Lichtquellen, Bedeutung des Lichts für die Pflanzen und über Lichtmessung als biol. Arbeitsmethode. Sodann folgt eine Beschreibung der Verss. über die prakt. Anwendung von künstlichem Licht zur Beförderung des Pflanzenwachstums für Gärtnereizwecke, welche in 2 Winterperioden 1927—28 u. 1928—29 in der chem. Abt. der schwed. Agrikultur-Centralversuchsstation u. an der Kgl. Landwirtschaftsakademie ausgeführt wurden. Auf Grund der vorläufigen Ergebnisse wird die Möglichkeit einer prakt. Anwendung des elektr. Lichts erwogen u. dieselbe bei Einhaltung von bestimmten Bedingungen im bejahenden Sinne entschieden. Einzelheiten, Tabellen müssen im Original eingesehen werden. Literaturübersicht. (Kungl. Landtbruks-Akad. Handlingar Tidskr. 68. 899—1057. 1929.)

MAYER.

**L. Linsbauer**, *Über Fluoreszenzerscheinungen an Wurzeln*. Vorl. Mitt. Verss. mit Wurzeln keimender Samen der gewöhnlichen Gartenbohne — *Phaseolus vulgaris* — zeigen generell, daß diese im ultravioletten Lichte fluorescieren. Die Erscheinung zeigt sich jedoch nicht an der äußersten Wurzelspitze. Der anschließende, noch von Wurzelhaaren freie Teil fluoresciert bläulich, der mit Wurzelhaaren besetzte Teil violett. In noch nicht keimenden Samen beobachtet man am

Wurzeln keine Fluoreszenz, so daß letztere vom Keimungsvorgange bedingt sein muß. Auf Filtrierpapier gekeimte Wurzeln erzeugen auf der Unterlage eine deutlich fluoreszierende „Wurzelspur“. Die wirksame Substanz letzterer ist unl. in Amyl- u. Methylalkohol, Bzl., Olivenöl, PAe. u. Xylol, verd. HCl ist ohne Einw., NH<sub>3</sub> läßt die Fluoreszenz von Violett in Gelb umschlagen. Oxydationsmittel werden reduziert. Erhitzen bis zu 220° ist ohne Wrkg. (Botan. Arch. 23. 441—44. 1929. Sep.) GRIMME.

**Basile Luyet**, *Die Strahlenempfindlichkeit im Ultraviolett bei den Mucorineen als Funktion ihres Alters*. Bei Bestrahlung 6, 12 u. 22 Stdn. alter Kulturen mit Strahlen von 235—400  $\mu$  einer Hg-Lampe variierte die tödliche Strahlendosis von 10—20 Sek., nach der Bldg. der Sporangien stieg sie plötzlich auf 20 Min. Unter einer dünnen W.-Schicht (1 mm) wurden suspendierte Sporen nicht zerstört. Sehr junge Stadien zeigten nach der Bestrahlung kein Lebenszeichen mehr, fortgeschrittenere Stadien trieben nach einigen Tagen wieder aus, doch kam die Vegetation aus den Teilen, die der Strahlung nicht so sehr ausgesetzt waren. Zusätze von Eosin u. Fluorescein zeigten keine merkbliche Wrkg. (Arch. Sciences physiques nat., Genève [5] 11. Juli/Aug.-Heft. 107—08. 1929.) WRESCHNER.

**O. Ehrismann**, *Vergleichende Versuche über die baktericide Wirkung einiger ultravioletter Lichtquellen*. Die baktericiden Wrkkg. einiger ultravioletter Lichtquellen — natürliche Sonnenstrahlen, Wolframglühlampen, Kohlenbogenlampe u. Hg-Dampflampen — werden miteinander verglichen. Dem bekannten, sehr intensiven Effekt der Hg-Lampen stehen die untersuchten Wolframglühlampen gegenüber mit ihrer einer milden Sonnenstrahlung gleichkommenden Wrkg. Die Empfindlichkeit der untersuchten Bakterienarten gegenüber ultravioletten Strahlen steigt in der Reihenfolge: Diphtheriebazillen — Prodigiosus — Colibazillen — Staphylococcus pyogenes aureus — Vibrio cholerae — Typhusbazillen. Bei der Hg-Lampe verhält sich die baktericide Wrkg. in den untersuchten Grenzen proportional der Wattzahl, mit der die Lampe belastet wird. Die Red. von Aceton-Methylenblau ist zur vorläufigen Orientierung über die Intensität der ultravioletten Wrkg. der betreffenden Lichtquelle geeignet. (Ztschr. Hyg., Infekt.-Krankh. 110. 746—54. 14/12. 1929. Berlin, Hyg. Univ.-Inst.) P. WOLFF.

**Emile-F. Terroine und Fr. Szucs**, *Die Beziehung zwischen dem Aminopurinstickstoff und dem Proteinstickstoff bei den Mikroorganismen*. Die Best. des Aminopurin-N u. des Gesamt-Purin-N von Sterigmatocystis nigra, Aspergillus oryzae, Penicillium glaucum, B. lactis, Mycoderma aceti, Tuberkelbazillen u. Bierhefe ergab verschiedene Werte, die für den Purin-N zwischen 0,08 u. 1,15% u. für den Protein-N zwischen 0,61 u. 9,92 des Trockengewichtes lagen u. für jede Art von Mikroorganismen ein charakterist. Verhältnis der beiden Werte erkennen ließen. Der Wert dieses Verhältnisses variiert nicht, wenn die Mikroorganismen bei ziemlich weit auseinander liegenden Temp. kultiviert werden. Entzieht man St. nigra die gesamten Nährstoffe vollständig oder deren N-haltige Bestandteile, so weist das Verhältnis Purin-N/Protein-N eine progressive Abnahme auf, die auf ein rascheres Verschwinden des Purin-N hindeutet. (Compt. rend. Acad. Sciences 190. 76—78. 6/1.) GUGGENHEIM.

**Joseph P. Scott**, *Die Ätiologie der Klauenseuche und Methoden zur Differenzierung von Clostridium Chauvaci von anderen anaeroben, in Fällen von Klauenseuche gefundenen Organismen*. C. chauvaci wurde als Primärsache der Klauenseuche erwiesen; C. septicus u. andere Anaeroben können aber in Gemeinschaft mit ihm die Seuche erzeugen. C. chauvaci ist ein schwach (diffident) saccharolyt. gärender Organismus, verhältnismäßig empfindlich gegen Hitze u. Austrocknung. Seine Differenzierung beruht auf morpholog. u. Kultureigentümlichkeiten u. auf der Serumschutzwirkungsprobe. 99 Stämme aus den Vereinigten Staaten, England, Irland, Frankreich, Schweiz, Deutschland, Südafrika, Argentinien u. Brasilien wurden geprüft u. erwiesen sich in jeder Hinsicht als ident. — Vorschriften für Isolierung u. Kultur des Suchenerregers werden näher angegeben. (Cornell Veterinarian 1928. 259—71. Kansas State, Agricultural Experim. Station. Sep.) GROSZFIELD.

**F. E. Allison**, *Können Knöllchenbakterien von Leguminosen atmosphärischen Stickstoff in Abwesenheit der Wirtspflanze binden?* Vf. bespricht die bisher über diesen Gegenstand erschienenen Arbeiten. Aus denselben sowie aus eigenen Unters. geht hervor, daß die Knöllchenbakterien ohne die Wirtspflanze nicht imstande sind, nennenswerte Mengen Luftstickstoff zu binden. (Journ. Agricult. Res. 39. 893—924. 15/12. 1929.) WINKELMANN.

**Marie P. Löhnis**, *Kann Bakterium radicolica auch außerhalb seiner Wirtspflanze Stickstoff assimilieren?* Auf Grund der Verss. wird die Frage verneint. (Soil Science 29. 37—57. Jan. 1930. Delft, Techn. Univ.) TRÉNEL.

**J. Dudley Greaves**, *Die Mikroflora ausgelaugter Alkaliböden. II. Ausgelaugter Kochsalzboden.* (I. vgl. C. 1930. I. 1164.) Vf. isoliert 31 Organismen, 11 davon fixierten N, nur einer zersetzte Cellulose u. 6 davon Harnstoff. (Soil Science 29. 79—83. Jan. 1930. Utah, Agr. Exp. Stat.) TRÉNEL.

**H. Lüers, R. Kühles und H. Fink**, *Der Stoffwechsel der Hefe- und Mycelform von Mucor Guilliermondi.* Es wurden die Bedingungen studiert, unter welchen Mucor Guilliermondi vorzugsweise Mycel- u. vorzugsweise Kugelhefenwachstum zeigt. Je schlechter der Pilz in dem betreffenden Substrat gedieh, desto geringer war im Verhältnis zum Mycel der Anteil an Kugelhefe, u. je stärker das Wachstum in einer Nährlsg. war, desto größer war der Anteil der Kugelhefezellen an der entstandenen Pilzmasse. Die Bedeutung des O<sub>2</sub>-Zutritts oder -Abschlusses trat dabei zurück. Bei den stark die Pilzentw. fördernden Substraten kann die Bldg. von Mycel durch Luftabschluß stark gehemmt werden. Bei den wenig das Pilzwachstum begünstigenden Nährböden bringt auch der Luftabschluß keine wesentliche prozentuale Steigerung der Kugelhefenbldg. hervor. — Der Umwandlung der Mycelform in die Kugelhefenform geht eine Anreicherung an körnigem Zellinhalt in den Mycelfäden voran. Die Kugelhefen unterscheiden sich vom Mycel durch höheren Glykogen- u. bedeutend höheren Proteingeh. — Es ist gelungen, die Mycel- wie die Kugelhefenform jeweils völlig frei von der anderen zu züchten. Selbst nach einer über ein Jahr sich erstreckenden Fortzuchtung der Hefeform vermag sich diese wieder in die Mycelform zu verwandeln, wenn man sie unter die für das Mycelwachstum günstigen Bedingungen bringt. — An der Hefe- u. Mycelform wurde mit Hilfe des WARBURG'schen Respirationsapp. der O<sub>2</sub>-Verbrauch (Atmung) u. die CO<sub>2</sub>-Entw. bei Ggw. von O<sub>2</sub> (aerobe Gärung) sowie bei dessen Abwesenheit (anaerobe Gärung) gemessen. Die für 1 mg Trockensubstanz u. 1 Stde. Vers.-Dauer berechneten Stoffwechselquotienten sind bei der Kugelhefe, sowohl was die Atmung als auch die Gärung anbelangt, ungefähr doppelt so groß als die des reinen Mycels. Diesem gesteigerten Stoffwechsel entspricht auch ein großer Verbrauch an Nährstoffen, u. deshalb wird die Kugelhefenbldg. nur in solchen Substraten eintreten, die diesen erhöhten Verbrauch decken können. Zwischen dem Stoffwechseltypus des Mycels u. dem der Kugelhefe besteht bzgl. des Einflusses der Atmung auf den anoxybiot. Stoffwechsel ein erheblicher Unterschied. Beim Mycel übt die Sauerstoffatmung einen stärker hemmenden Einfluß auf die Gärung aus, als dies bei der Kugelhefe der Fall ist. Die den O<sub>2</sub>-Einfluß charakterisierenden Verhältnisse von Atmung zu aerober u. anaerober Gärung stellen sich bei der Umzüchtung von der einen zur anderen Form sogleich auf die für die neuen Bedingungen geltenden Werte ein, während die Angleichung der Stoffwechselquotienten bzgl. ihrer absoluten Größe erst allmählich erfolgt. Neben den beobachteten Differenzen im Stoffwechsel der Mycel- u. Hefeform bestehen auch Unterschiede in der Wirksamkeit der den Stoffwechsel bedingenden Enzyme. Es konnte zwar beim Übergang der einen Form in die andere keine Neubldg. von Enzymen beobachtet werden, jedoch traten bemerkenswerte Unterschiede ihrer Konz. auf. In der Kugelhefe sind die Enzyme stärker vertreten, die ihrem ausgeprägten Gärungsstoffwechsel dienen, nämlich Zymase, Oxydoreduktase, Saccharase, Raffinase, Maltase, im Mycel dagegen die Enzyme, die dessen Wachstum auf ihm zusagenden Nährböden begünstigen, besonders Amylase u. Lactase. (Biochem. Ztschr. 217. 253—78. 20/1. München, Wissenschaftl. Station f. Brauerei.) KOBEL.

**Hugo Haehn und Margot Engel**, *Über die Bildung von Milchsäure durch Bacterium xylinum. Milchsäuregärung durch Kombucha.* Bacterium xylinum übt vorzugsweise oxydative Funktionen aus. In der Erwägung, daß bei Luftmangel das Leben dieses oxydierenden Bakteriums gefährdet würde, vermuteten Vff. die Existenz eines zymat. Reserveenzym. In Bestätigung ihrer Annahme konnten Vff. neben Gluconsäure stets geringe Mengen Milchsäure, bestimmt nach FÜRTH u. CHARNASZ, nachweisen. Da es möglich war, daß das Bakterium unter schlechten Lebensbedingungen die Milchsäure weiter zu Ameisensäure u. Acetaldehyd abbaute, wurde auch nach diesen Prodd. gesucht, doch konnte nur Ameisensäure nachgewiesen werden. A. wurde nie gebildet. — Der „Teepilz“ des Handels bildet A., Essigsäure, Milchsäure\* u. Gluconsäure. Durch die Verss. der Vff. mit Reinkulturen von Bacterium xylinum ist nachgewiesen, daß die Milchsäurebldg. durch das im „Teepilz“ vorhandene Bact. xylinum

bewirkt wird. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. II. Abt. 79. 182—85. 21/10. 1929. Berlin, Inst. f. Gärungsgewerbe.) ENGEL.

**S. Kostytschew** und **S. Soldatenkow**, *Die Brenztraubensäure als Zwischenstufe der alkoholischen Gärung.* (Compt. rend. Acad. Sciences U. R. S. S. Serie A 1928. 213—14. — C. 1928. II. 677.) TAUBE.

**H. Colin** und **Marc Simonet**, *Die Schleimgärung der gefrorenen Runkelrübe.* (Bull. Assoc. Chimistes Sucr. Dist. 46. 505—09. Nov. — C. 1929. I. 3001.) KOLBACH.

**Emil Molinari**, *Über die biochemische Dismutation nebst Untersuchungen über die Essiggärung.* (Vgl. C. 1926. II. 2071.) Die von NEUBERG u. WINDISCH (C. 1926. I. 1667. 3343) begonnene Unters. über die Dismutationsleistung der Essigbakterien wird fortgesetzt. Zur Verwendung gelangten B. ascendens, B. pasteurianum u. B. xylinum. Verss. mit *Isovaleraldehyd* u. *frischen*, nicht alterierten Bakterien ergaben, daß auch nach Herst. einer Kommunikation mit der atmosphär. Luft Amylalkohol entsteht. Die Dismutation vermag somit bei O<sub>2</sub>-Zutritt einer Reoxydation des durch Disproportionierung aus Aldehyd gebildeten Alkohols voranzuziehen. Die Verss. mit *Acetaldehyd* wurden unter verschiedensten Bedingungen ausgeführt: Herst. einer Kommunikation zwischen Ansatzgefäß u. der Luft, Schütteln mit überschüssiger Luft im verschlossenen Gefäß, reiner O<sub>2</sub> bei geringem Überschuß im verschlossenen Gefäß, reiner O<sub>2</sub> bei größerem Überschuß im verschlossenen Gefäß, ohne CaCO<sub>3</sub> in O<sub>2</sub> bei verschlossenem Gefäß, ohne CaCO<sub>3</sub> unter Hinzufügung eines Antisepticums (NaF). Das Ergebnis war, daß stets eine dismutative, wenn auch partielle Umwandlung zu A. erfolgte. Zwischen der Verwendung von Acetondauermikroben u. frischen Bakterien bestand kein prinzipieller Unterschied. Auch in Ggw. von KCN wurde eine Entstehung von A. aus Acetaldehyd auf die Dauer nicht vollkommen verhindert. Des weiteren wurde das Verh. der Essigbakterien gegenüber folgenden höheren Aldehyden geprüft: *Propionaldehyd*, *Benzaldehyd*, *Furfurol*, *Citronellal*, *Zimtaldehyd*, *Anisaldehyd*. Bei den ersten drei Körpern gelang eine befriedigende Verwirklichung der Dismutationsreaktion. Zur Ausführung der gekreuzten biochem. Dismutation wurde aus analyt. Gründen das Paar Acetaldehyd-Furfurol gewählt. Bei Verwendung von Trockenbakterien der Gattung ascendens verlief die Rk. unter Bldg. von A. u. Brenzschleimsäure. (Biochem. Ztschr. 216. 187—215. 13/12. 1929. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Biochemie.) SIMON.

[russ.] **E. M. Kalitajewa**, Einfluß des osmotischen Druckes auf das Wachstum, die Atmung und Anhäufung von Asche im Tabak. Krasnodar: Sewapolygraphtrust 1929. (26 S.) Rbl. 0.35.

**Handbuch der pathogenen Mikroorganismen.** Begr. von Wilhelm Kolle und August v. Wassermann. 3., erw. Aufl. Neu bearb. u. hrsg. von W. Kolle, Rudolf Kraus, Paul Uhlenhuth. Lfg. 40. Bd. 8. S. 821—1048. Jena: G. Fischer; Berlin u. Wien: Urban & Schwarzenberg 1930. 4<sup>o</sup>. M. 20.—.

#### E<sub>4</sub>. Tierchemie.

**N.-G. Chlopin**, *Die Morphologie und der Mechanismus der Eisenzuckerspeicherung in den Kupfferschen Sternzellen der Amphibien.* Nach Injektion von 0,5 cem einer 5%ig. Eisenzuckerlsg. in den Rückenlymphsack des Frosches findet man nach 24 Stdn. eine beträchtliche Anhäufung eisenhaltiger Granula in den KUPFFERSCHEN Sternzellen. Die Eisenablagerung findet in neu gebildeten, stark lichtbrechenden Granulis statt; das in ihnen enthaltene Eisen wird am besten mit der Turnbullblauk. nachgewiesen. — Nach Extraktion des Eisens aus dem Schnittpräparat bleiben die Granula sichtbar; sie lassen sich mit sauren Farbstoffen färben, im Gegensatz zu den Verhältnissen bei Speicherung von Neutralrot, wo die Anhäufung des Farbstoffs Hand in Hand geht mit dem Erscheinen eines mit bas. Farbstoffen färbbaren eiweißartigen Stoffes (vom Vf. „crinome“ genannt). Es handelt sich in beiden Fällen um Eiweißstoffe mit verschiedener elektr. Ladung. (Compt. rend. Soc. Biol. 103. 65—66. 18/1. Leningrad, militär. Akad. d. Medizin.) H. WOLFF.

**Frank Lee Pyman**, *Anserin.* LINNEWEL, KEIL u. HOPPE-SEYLER (C. 1929. II. 1170) haben übersehen, daß das *Dimethylglyoxalin* aus Anserin sich mit dem 1,5-Deriv. identifizieren läßt. Das Methylhistidin aus Anserin ist somit *d,l-β-[1-Methylglyoxal-nyl-(5)]-α-aminopropionsäure*; die Stellung der Seitenketten in den Methylhistidinen ist also im Anserin dieselbe wie im *Pilocarpin*. (Journ. chem. Soc., London 1930. 183—84. Jan. Nottingham, Lab. von BOOTS Pure Drug Co. Ltd.) OSTERTAG.

**A. Leulier und A. Policard**, *Das Cholesterin der Dekapoden (Krustaceen)*. 2 kg frischer zermalmtcr Tiere (*Carcinus maenas*, *Portunus plicatus*, *Eriphia spirifrons*) wurden 20 Tage lang in Ä. maceriert, nach Verdampfen des Ä. der Rückstand mit alkoh. Kalilauge verseift. Nach Verdampfen des A. wurde die Seife in W. gel. u. die Lsg. wiederholt mit Ä. extrahiert. Der unverseifbare Rest nach der Ä.-Extraktion u. Verdampfen des Ä. wird in kochendem A. bei 95° gelöst. Nach Abkühlen Ausfallen von Krystallen, die wiederholt in A. gereinigt werden; man erhält einen weißen Körper, der mkr. die typ. Krystalle des Säugetiercholesterins zeigt u. alle Farbrkk. der tier. Cholesterine gibt. F. 145—146°. Der Körper ist linksdrehend; in 1%ig. Chlf.-Lsg. zeigt er eine Drehung von -42°. — F. des Acetats 115°, des Benzoats 145°. (Compt. rend. Soc. Biol. 103. 82—83. 18/1. Inst. f. Meeresforsch. Tamaris u. pharmazcut. Labor. d. Univ. Lyon.) H. WOLFF.

**Samuel Lepkovsky**, *Die Verteilung der Serum- und Plasmaproteine bei Fischen*. Untersucht wurden der Maifisch, *Brevoortia tyrannus*, der Katzenhai, *Squalus acanthias*, *Lophius piscatorius* u. der Kaulkopf, *Corpoenichtys marmoratus*. Der Totalproteingeh. des Plasmas u. die Verteilung der einzelnen Proteinfractionen ist bei Fischen der gleichen Art ziemlich erheblichen Schwankungen unterworfen. Katzenhai, Kaulkopf u. *Lophius* haben einen sehr niedrigen Albumin-Globulinquotienten. Die Hauptmenge des Globulins ist in der Pseudo-Globulinfraktion enthalten. *Lophius* hat den niedrigsten Plasma-Totalproteingeh., der Kaulkopf den höchsten. Der Maifisch ist durch einen hohen Albumin-Globulinquotienten charakterisiert. Die Euglobuline sind bei allen Fischen niedrig u. fehlen völlig beim Maifisch. Die geformten Blutelemente, speziell roten Blutkörperchen, sind beim *Lophius* besonders gering. Durch hohe Gerinnungsfähigkeit zeichnet sich das Blut des Kaulkopfes aus. (Journ. biol. Chemistry 85. 667—73. Jan. Berkeley, Univ.) OHLE.

**Oskar Adler**, *Darstellung von Sarkommelanin aus Sarkommelaninsäure*. Sarkommelanin wurde aus melanot. Tumoren eines Schimmelpferdes dargestellt u. durch Kalischmelze zur Sarkommelaninsäure gespalten. Letztere ist sl. in k. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, auch in der Hitze prakt. unl. in 96% A., unl. in reinem Pyridin, dagegen ll. in mit W. verdünntem Pyridin. — Na-Salz: Schwarzes Pulver, ll. in W., unl. in A. — Durch 2-std. Erhitzen in trockenem Zustande auf 270° im Wärmeschrank (vgl. C. 1927. II. 1044) wurde die Sarkommelaninsäure in das entsprechende künstliche Sarkommelanin übergeführt, das die charakterist. Eigg. des natürlichen Sarkommelanins zeigt; es ist unl. in allen üblichen Lösungsm. u. läßt sich durch Kalischmelze wieder in die entsprechende Melaninsäure spalten. In der chem. Zus. bestehen noch erhebliche Unterschiede zwischen natürlichen u. künstlichen Melaninen, jedoch ist die elementare Zus. der verschiedenen künstlichen Melanine sehr ähnlich: künstliches Tyrosinmelanin enthält 60,31% C, 2,87% H, 12,52% N; künstliches Sepiamelanin 63,66% C, 2,57% H, 13,06% N, 1,09% S u. künstliches Sarkommelanin 61,99% C, 2,59% H, 12,76% N, 1,67% S. — Oxydation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zerstört die Melaninsäuren unter Ringsprengung vollständig, es entstehen dabei viel Oxalsäure u. Ameisensäure. Durch Oxydation von Amidobenzoesäuremelaninsäure mit KMnO<sub>4</sub> in alkal. Lsg. unter Kühlung wurde eine kristallisierte aromat. Verb. erhalten, deren Identifizierung noch nicht abgeschlossen ist. Die gleiche Behandlung anderer natürlicher u. künstlicher Melaninsäuren lieferte ähnliche Prodd. — Bei Reduktionsverss. mit amalgamiertem Al-Pulver erwiesen sich die Bzl-, Sepia- u. Sarkommelaninsäure außerordentlich resistent, während sich die Tyrosin- u. Tyrosinsulfomelaninsäure viel leichter u. die Amidobenzoesäuremelaninsäure noch leichter reduzieren ließ. Die erhaltenen Leukoprodd. färbten sich bei Oxydation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dunkel. — Sarkommelaninsaures Na hemmt die Blutgerinnung bei intravenöser Injektion bzw. hebt sie vollkommen auf. Die tödliche Dosis bei intravenöser Injektion ist bei weißen Mäusen (20 g) 0,15—2 mg. (Biochem. Ztschr. 217. 324—30. 20/1. Karlsbad.) KOBEL.

### E<sub>5</sub>. Tierphysiologie.

**F. Knoop**, *Der gegenseitige Einfluß organischer Verbindungen im Tierkörper*. Übersicht unter Eingehen auf die Dehydrierungstheorie von WIELAND, die Rolle von Glutathion im Tierkörper u. die Fähigkeit organ. Verb., Energie von anderen Substanzen zu übertragen oder sie zu liefern, d. h. sie zu oxydieren oder zu reduzieren. Die Prozesse der Synthese u. Zers. im lebenden Organismus werden durch einen fortwährenden Konflikt aller Arten von Substanzen miteinander reguliert. (Science 71. 23—25. 10/1. Tübingen, Univ.) BEHRLE.

**Teiji Okamura**, *Über den Einfluß der verschiedenen innersekretorischen Mittel auf die Gallensäureausscheidung*. Adrenalin hemmt die Gallensekretion u. vermindert den Geh. der Galle an Gallensäure, Thyradin wirkt in großen Dosen ebenso. Insulin hat eine gallentreibende Wrkg.; die Menge der Gallensäure sinkt relativ, steigt absol. Pituitrin vermindert die Konz. der Gallensäure in der Galle. (Arbb. med. Univ. Okayama 1. 387—99. Nov. 1929. Okayama, Physiol.-chem. Inst. Med. Univ.) WAD.

**Teiji Okamura**, *Über den Einfluß der verschiedenen vegetativen Nervengifte, Alkaloide und Leichtmetallsalze auf die Gallensäureausscheidung*. Atropin vermindert die Gallensäuremenge der aus der Fistel abfließenden Galle. Pilocarpin u. MgCl<sub>2</sub> haben keinen Einfluß. Morphin, Cocain, Coffein u. CaCl<sub>2</sub> u. KCl vermindern die Konz. der Gallensäuren in der Galle. (Arbb. med. Univ. Okayama 1. 400—12. Nov. 1929. Okayama, Physiol.-chem. Inst. Med. Univ.) WADEHN.

**B. A. Houssay und L. Giusti**, *Die Funktionen der Hypophyse und des Infundibularteils bei der Kröte*. Entfernung der Hypophyse bewirkt Erblässung der Haut, Atrophie der Sexualdrüsen, Schwäche, Krämpfe, vorzeitigen Tod. Das erstgenannte Symptom tritt nur nach Entfernung der ganzen Hypophyse auf. Die Zerstörung des Infundibularteils erzeugt Polyurie, Hautschuppung u. Abort. Diese Erscheinungen können in geringerem Maß auch nach Entfernung der Hypophyse selbst auftreten. (Compt. rend. Soc. Biol. 101. 935—38. 17/7. 1929.) WADEHN.

**B. A. Houssay und J. M. Lascano-Gonzalez**, *Die Hypophyse und der Testikel bei der Kröte Bufo marinus (L.) Schneid.* Nur die Entfernung der Hypophyse u. weniger ausgesprochen die des Vorderlappens hatte einen Einfluß auf das Gewicht der Hoden von Kröten. Die Zerstörung des Infundibulum war ohne Einfluß. Implantation von Hypophyse hob die Folgen der Exstirpation auf. (Compt. rend. Soc. Biol. 101. 938—40. 17/7. 1929.) WADEHN.

**R. Morash und O. S. Gibbs**, *Die Wirkung von Hypophysenextrakt auf Vögel. Oxytocin* senkt den Blutdruck bei Vögeln kräftig; diese Blutdrucksenkung wird gelegentlich auch nach Injektion von *Vasopressin* beobachtet. Eine der Oxytocininjektion folgende Vasopressininjektion hat stets Blutdrucksteigerung zur Folge. In beiden Präparaten u. besonders im Oxytocin ist eine blutdrucksenkende Substanz enthalten, die in kurzen Abständen injiziert eine immer geringere Wrkg. auslöst. Der blutdrucksteigernde Anteil im Vasopressin kommt unter diesen Bedingungen zur Geltung. Die Blutdrucksenkung wird durch Dilatation der peripheren Gefäße bewirkt. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 37. 475—80. Dez. 1929. Halifax, Nova Scotia, Pharmacol. Departm. Dalhousie Univ.) WADEHN.

**Paul Wels und Margot Jokisch**, *Der Einfluß des bestrahlten Serums auf die Gefäßwirkung des Adrenalins*. Wird Rinderserum mit ultraviolettem Licht bestrahlt, so bildet sich im Serum eine Substanz, die beim Vers. am LAEWEN-TRENDELENBURG'schen Froschgefäßpräparat sich als Antagonist des Adrenalins erweist. Die Menge dieser Substanz nimmt mit zunehmender Bestrahlungszeit zu; diese Substanz hat mit der durch die Bestrahlung erfolgenden Säuerung nichts zu tun; ihre Entstehung ist an die Ggw. von O<sub>2</sub> gebunden. (PFLÜGERS Arch. Physiol. 223. 395—406. 15/11. 1929. Greifswald, Pharmakol. Inst. Univ.) WADEHN.

**Ferreira de Mira und Joaquim Fontes**, *Die Wirkung des Adrenalins nach intravenöser Injektion auf den ermüdeten Muskel*. Nebennierenextrakte haben die Fähigkeit, die Kontraktionen des ermüdeten Kaninchenmuskels zu verstärken. Diese Erscheinung beruht zum Teil auf dem Adrenalin, von dem in dieser Richtung 0,04—0,02 mg pro kg Körpergewicht bereits eine Wrkg. auslösen. (Compt. rend. Soc. Biol. 101. 976—78. 17/7. 1929.) WADEHN.

**Ferreira de Mira und Joaquim Fontes**, *Die Wirkung des Adrenalins bei intravenöser Injektion*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Wrkg. des Adrenalins auf den ermüdeten Muskel ist bereits bei der Injektion von 0,0016 mg pro kg Körpergewicht eben nachweisbar u. steigt bei Gaben bis zu 0,02 mg an. Individuelle Schwankungen sind freilich häufig. Im Bereich von 0,02—0,4 mg folgt einer kurzen Steigerung der Kontraktionsstärke häufig eine Periode völliger Reizlosigkeit. Die Wrkg. des Adrenalins auf die Steigerung der Muskelkontraktion dürfte wahrscheinlich durch eine Vasodilatation der Muskelcapillaren verursacht sein. (Compt. rend. Soc. Biol. 101. 979—80. 17/7. 1929.) WADEHN.

**N. A. Popow und A. A. Kudrjawzew**, *Über die Beeinflussung des Gewichts decerebrierter Tauben durch Thyreokrin*. Tauben nehmen nach Entfernung des Großhirns an Gewicht zu. Wird an diese Tiere 0,1 g Thyreokrin täglich verfüttert, so nimmt

ihr Gewicht ab, trotzdem n. Tauben diese Dose ohne Schaden vertragen. Decerebrierte Tauben sind also gegenüber dem Schilddrüsenhormon empfindlicher als n. Tiere. (PFLÜGERS Arch. Physiol. 223. 329—32. 15/11. 1929. Moskau, Physiol. Abt. Inst. f. exp. Veterinärmedizin.) WADEHN.

**Blair Holcomb**, *Blutzuckercurven vor und nach Schilddrüsenexstirpation.* Nach Schilddrüsenexstirpation war bei zuckerkranken Hyperthyreotikern die Zuckertoleranz erhöht. (Endocrinology 13. 467—76. Sept./Okt. 1929. Portland, Oregon, Departm. of Med., Univ. of Oregon. Med. school.) WADEHN.

**Eduardo Coelho und José Rocheta**, *Wirkung des Thyroxins auf das Herz.* Ein mit Chloralose narkotisierter Hund erhielt Thyroxindosen von 0,25—5 mg pro kg Körpergewicht intravenös innerhalb von 2 Stdn. injiziert. Das Elektrokardiogramm blieb n., nur leichte Pulsbeschleunigung war festzustellen. Bei einem Hunde, der eine Woche lang täglich 0,5 mg Thyroxin pro kg erhielt, war eine Einw. auf das Elektrokardiogramm nicht festzustellen. Verwandt wurde synthet. Thyroxin SCHERING. (Compt. rend. Soc. Biol. 101. 975. 17/7. 1929.) WADEHN.

**H. Lisser und H. Clare Sheparson**, *Weiterer und abschließender Bericht über einen Fall von parathyreoopriver Tetanie, welcher 1 Jahr lang mit Parathyroideaextrakt (Collip) behandelt wurde, über den erfolgten Tod und die Autopsie.* Einer Frau waren bei der Kropfoperation 3 Epithelkörper entfernt worden. Sie befand sich bei dauernder Zuführung von COLLIPS Hormon relativ wohl. Der Ausfall der Epithelkörper hatte keine Störung im Zusammenspiel der anderen endokrinen Drüsen zur Folge. Die Dosen des Hormons mußten dauernd gesteigert werden, um den Kalkserumspiegel vor dem Sinken zu bewahren; schließlich gelang es nicht mehr, durch tägliche Injektion von 160 Einheiten das Serum-Ca über 6,9 mg-% zu heben. Der Tod trat durch eine unter anderen Umständen harmlose Staphylokokkeninfektion ein. (Endocrinology 13. 427—54. Sept./Okt. 1929. San Francisco, Univ. of Calif. Med. School.) WADEHN.

**B. A. Houssay und Dora Potick**, *Antagonismus zwischen der Hypophyse und Insulin bei der Kröte.* Eine Insulininjektion, die 24 Stdn. vor einer Hypophyseninjektion vorgenommen wird, ist fast ohne Einw. auf die Harnverminderung. Die Wrkg. beider Substanzen auf die Melanophoren addiert sich. — Nach Entfernung der Hypophyse werden die Tiere außerordentlich empfindlich gegenüber Insulin; die Entfernung des Vorderlappens, der bei der Kröte getrennt vom Hauptkörper der Hypophyse sich findet, hat eine nicht so deutliche Wrkg., u. die Kauterisation des Infundibulum verändert die Insulinempfindlichkeit nicht. Extrakte aus der Hypophyse stellen bei hypophysektomierten Tieren die ursprüngliche Insulinempfindlichkeit wieder her. (Compt. rend. Soc. Biol. 101. 940—42. 17/7. 1929.) WADEHN.

**J. Olow**, *Über den Übergang von Insulin aus dem Fötus in die Mutter.* Die Blutzuckersenkung nach 4 Einheiten Insulin wurde bei schwangeren Kaninchen bestimmt. Diesen Tieren wurde der Leib geöffnet u. den Föten in Teilen dieselbe Gesamtmenge Insulin injiziert. Die Blutzuckersenkung, die jetzt bei der Mutter auftrat, war weniger tief, aber länger anhaltend als vorher. Insulin scheint also aus dem Fötus in das Muttertier, wenn auch mit einem gewissen Verlust in der Placenta, hinüber zu wandern. Allerdings ist auch daran zu denken, daß nur in den Föten eine starke Blutzuckersenkung eintritt, u. daß Glucose vom Muttertier in die Föten eintritt. Es würde also nicht Insulin vom Fötus zur Mutter, sondern Glucose von der Mutter zum Fötus wandern. (Biochem. Ztschr. 217. 475—81. 20/1. Lund, Med.-chem. Inst. Univ.) WADEHN.

**A. Norgaard und Th. E. Hess Thaysen**, *Klinische Untersuchungen über die Wirkung intravenöser Injektion von Insulin. I. Die Blutzuckerkurve normaler Individuen.* Wenn man gesunden Menschen 12 internationale Einheiten Insulin intravenös einspritzt, so ist der tiefste Punkt der Blutzuckerkurve nach 25 Min. erreicht. Der tiefste gefundene Punkt war 20 mg-%. Der Anstieg erfolgt 10—20 Min. lang steil u. dann 55—110 Min. langsamer. — Bei Männern sind die beiden Abschnitte des Anstiegs schärfer unterschieden als bei Frauen. In der ersten Stde. des Wiederanstiegs findet man im Capillarblut mehr Traubenzucker als im Venenblut. (Acta med. Scandinavica 72. 492—501. 30/12. 1929. Kopenhagen, St. Elisabeths Hosp., Med. Dept.) F. Mf.

**A. Brems und Cai Holten**, *Über die Blutdrucksteigerung und einige sogenannte hypoglykämische Symptome nach Insulininjektionen.* Bei Gesunden wie bei Diabetikern wurde nach Injektion von 46 internat. Einheiten Insulin subcutan oder 4—12 Einheiten intravenös eine Steigerung des systol. Druckes von 20—30 mm Hg gefunden, aber nur, wenn allgemeine hypoglykäm. Erscheinungen vorhanden waren. Sonst wurde, auch wenn der Blutzuckerstand auf 40—50 mg-% absank, keine Blutdruck-



änderung gefunden. — Die Blutdrucksteigerung dürfte durch Adrenalinausschüttung bedingt sein. Die zentrale Sympathicuserregung wird als Ursache der hypoglykäm. Erscheinungen angesehen. (Acta med. Scandinavica 72. 571—88. 30/12. 1929. Kopenhagen, Kommunalhosp., 3. Abt.) F. MÜLLER.

M. Heller und G. Feschtschenko, *Über die Wirkung des Thymusdrüsenextraktes auf die Hefezellen (S. cerevisiae)*. Thymusextrakt u. Thymuspulver (5 g Pulver zum Gäransatz von 5 g Hefe + 250 ccm 10%<sup>o</sup>/jig. Zuckerlsg.) steigern die Gärungsintensität u. erhöhen die Hefeausbildung gegenüber Kontrollen ohne Zusatz. Zugabe von Muskel-extrakt ist weniger wirksam als Thymusextrakt. (Biochem. Ztschr. 217. 465—72. 20/1. Minsk, Physiol. Inst. Staatsuniv.) WADEHN.

L. Haberlandt, *Über ein Hormon der Herzbewegung*. XV. Mitt. *Neue Kaltblüterversuche mit dem Herzormonpräparat*. (XIV. Mitt. vgl. C. 1929. II. 2338.) Das Herzormon war in Verdünnungen bis 1:10 Millionen am seit 1—2 Tagen an der STRAUBSchen Kanüle schlagenden hypodynamen Froschherzen wirksam. Am Froschherzen *in situ* werden vom Herzormon (1:10 000) durch bloßes Aufträufeln puls-auslösende, pulsbeschleunigende u. pulsverstärkende Wrkgg. erzielt. Die Frösche waren mit Urethan narkotisiert oder dekapitiert. — Das völlig histaminfreie Herzormonpräparat hat auch am Frosch eine leicht gefäßerweiternde Wrkg. (PFLÜGERS Arch. Physiol. 223. 282—89. 15/11. 1929. Innsbruck, Physiol. Inst. Univ.) WADEHN.

E. King, L. Baumgartner und Irvine H. Page, *Glutathiongehalt des Blutes von Geisteskranken*. Das J-Bindungsvermögen eiweißfreier Blutfiltrate wurde bestimmt u. der J-Verbrauch auf Glutathion berechnet. Der so bestimmte Glutathiongeh. ist bei Gesunden u. Geisteskranken nicht merklich verschieden u. liegt meist zwischen 50—60 mg-%<sup>o</sup>; er wird durch Hunger kaum beeinflusst. (Biochem. Ztschr. 217. 389—94. 20/1. München, Chem. Abt. d. Deutsch. Forschungsanst. f. Psychiatrie [Kaiser-Wilhelm-Inst.].) WADEHN.

Victor Bülow-Hansen, *Über das Verhalten der Ketonkörper in Blut, Urin und Spinalflüssigkeit, unter besonderer Berücksichtigung des Coma diabeticum*. Niereninsuffizienz führt zu Anhäufung der Ketonkörper im Blut. Die Stoffe werden zum Teil durch die Lungenatmung entfernt. Wenn Nieren u. Lungen die Acetonanhäufung nicht mehr zu verhindern imstande sind, kommt es zu Coma diabeticum. — Aceton wirkt hämolyt., fällt die Eiweißstoffe des Blutes u. lähmt die Peroxydasen des Blutes. — Insulin hebt die letztgenannte Wrkg. auf. — Je mehr sich ein Kranker dem Coma diabeticum nähert, um so höhere Ketonwerte finden sich in der Rückenmarksfl., verglichen mit dem Ketongeh. des Blutes. Der Ketongeh. der Spinalfl. scheint von Insulin weniger beeinflusst zu werden als der Ketongeh. des Blutes. (Acta med. Scandinavica 72. 399—439. 30/12. 1929. Oslo, Ulleval-Krankenh., Abt. VIII u. IX.) F. MÜ.

R. B. Lloyd, L. Everard Napier und S. N. Paul, *Serologische Untersuchung bei Behandlung von Kala-azar mit Beobachtungen über die Bedeutung der Abnahme des Eiweißes im Blut*. Bestimmt wurden Albumingeh., Gesamtglobulin, Pseudoglobulin u. Euglobulin des Blutes. Die Verschiebung in diesen Eiweißfraktionen gab charakterist. Bilder, aus denen man auf die Entw. der Heilwrkg. bei Kala-azar-Kranken durch Neostibosan (BAYER) schließen konnte. — 120 Tage nach Beginn der Kur wird das Blut wieder n. Die Formol-Leukogel-Rk. wird dann negativ. — Je nach dem Ausfall der einzelnen Eiweißkurven wurde die Kur kürzer oder länger fortgesetzt. Zu Beginn der Behandlung fällt der Pseudoglobulinwert steil ab, während er durch die Erkrankung schon an sich gesunken ist. — Im Prinzip dieselben Veränderungen wurden bei Behandlung sekundärer Syphilis mit organ. As-Verbb. gefunden. — Hohe Gesamtglobulin- u. Euglobulinwerte, deutliche Leukogelrk. sprechen bei typ. Kala-azar-Krankheit für Vorhandensein von Immunitätsrkk. — Die Krankheit scheint sich nur dann zu einer Allgemeininfektion zu entwickeln, wenn Hypoproteinämie vorhanden ist. Dieser niedrige Stand der Gesamteiweißkörper im Serum kann durch frühere Malariaanfalle oder durch Typhus hervorgerufen sein. Bei der Hypoproteinämie herrscht der tiefe Stand des Albumins vor. Nach der Kala-azar-Infektion reagiert der Körper mit vermehrter Globulinbldg., dann können sich die Malaria-parasiten nicht weiter entwickeln. Man findet daher bei hohen Globulinwerten keine Malariaanfalle, dagegen treten sie wieder auf, wenn der Globulinwert unter Antimonbehandlung n. wird. — Bei Behandlung mit großen Dosen Neostibosan findet man nach dem 30. Tage durch Milzpunktion keine Parasiten von Kala-azar mehr. Um die gleiche Zeit beginnt das zweite Stadium der Erholung. Auch dieses Zusammen-treffen spricht dafür, daß jetzt die Parasiten keinen geeigneten Nährboden mehr für

weitere Entw. haben, sondern allmählich absterben. (Indian Journ. med. Res. 16. 1065—98. April 1929. Indian Res. Fund Assoc.) F. MÜLLER.

**F. Grendel**, *Über die Lipoidschicht der Chromocyten beim Schaf.* (Vgl. auch C. 1925. II. 313.) Die von Schaferythrocyten extrahierten Lipide zeigen folgende Zus.: 36% Cholesterin, 50% Cephalin u. 13% Sphingomyelin. Die Zahlen beziehen sich auf Gesamtoberfläche der Lipide. Die Hülle ist zur Hälfte aus festen, zur andern Hälfte aus wachsartigen Substanzen aufgebaut. Die mittlere Dicke der Lipide berechnet sich zu 31 Å. Ferner wurde die Ausbreitung der Lipide auf dest. W. u. physiol.-äquibrierten Salzsgg. (mit geringen Abänderungen nach HAMBURGER hergestellt) mit verschiedenem Ca-Geh. untersucht. Der Ca-Geh. betrug 3,75, 5, 7,5 u. 11 mg-%. Durch Einleiten von CO<sub>2</sub> in die Salzsgg. wurde das p<sub>H</sub> auf 7,34 eingestellt. Temp. war Zimmertemp. Die Ausbreitung der Lipide auf dest. W. ist von der auf den Salzsgg. verschieden. Die Ausbreitung steigt mit dem Ca-Geh. (3,75 u. 5) zunächst an, bleibt dann bei 7,5 mg-% stehen u. nimmt schließlich bei 11 mg-% um etwa 12% ab. (Biochem. Ztschr. 214. 231—41. 14/10. 1929. Leiden, Univ.-Kinderklin.) MAHN.

**Wilhelm Hertz**, *Die Verteilung des Kalkes im Serum.* Der ultrafiltrierbare Anteil des Serulkalkes bei n. Hunden wird bestimmt. Es zeigt sich ein deutlicher Einfluß auf die Kalkverteilung im Serum durch ausschließliche Fleischfütterung (durchschnittlich 6 mg-% = 56% vom Gesamtkalk filtrierbar) im Gegensatz zu vorzüglicher Kohlehydratnahrung (durchschnittlich 5 mg-% = 47% des Gesamtkalkes filtrierbar). Bei der experimentellen parathyreoipriven Tetanie an Hunden findet ein fast gleichmäßiges Absinken der untersuchten Kalkfraktionen im Serum statt. Ein hervorragender Einfluß des ultrafiltrierten Calciums auf die klin. Erscheinungen kann somit nicht konstatiert werden. Subcutane Injektion von Nebenschilddrüsenextrakt (Colliphormon) erhöht bei n. Hunden meist den Gesamtkalk des Serums etwas stärker als das ultrafiltrierbare Calcium, das sehr hohe absol. Werte (bis 9 mg-%) erreicht. Bei n. Hunden ist der Liquorkalk prakt. gleich dem ultrafiltrierbaren Calcium des Serums, bildet also sein physiolog. Ultrafiltrat. Bei akuten Veränderungen des Serulkalkes trifft dies nicht mehr zu. (Biochem. Ztschr. 217. 337—45. 20/1. Halle, Univ.-Kinderklinik.) SIMON.

**Torben Geill**, *Über Fällungsreaktionen zwischen Schwermetallsalzen und gereinigten Serumeiweißkörpern.* Durch Elektrodialyse elektrolytfrei gemachte Eiweißstoffe aus dem Serum, die zuvor durch Ammonsulfat in die Globulin- u. Albuminfraktion getrennt waren, wurden durch CuSO<sub>4</sub>, CuCl<sub>2</sub>, HgCl<sub>2</sub> u. AgNO<sub>3</sub> gefällt. Der Fällungsverlauf ist bei Albumin oder Globulin u. bei den einzelnen Salzen ein verschiedener. — Bei niedriger Konz. an Schwermetallsalzen entstehen elektr. ungeladene Komplexe von Protein u. Kation, vermutlich unter W.-Austritt. Ist die Salzkonz. höher, so bleibt die Fällung aus. Es bilden sich unter Aufnahme von mehr Kation elektropositive Komplexe. — Die *Cu-Salze* sind durch beträchtliche Hydrolyse ausgezeichnet. In dem Flockungsbereich von 10<sup>-4</sup> bis 10<sup>-3</sup> n. fällt komplex oder kolloid gel. Hydroxyd das Eiweiß aus. Mit Steigen des Salzgeh. tritt die Wrkg. der Cu-Ionen hinzu. — Bei AgNO<sub>3</sub> sind Albumin u. Globulin deutlich unterschieden, nur das zweite wird in sehr niedriger Konz. erheblich ausgeflockt, etwa in der Größenordnung der AgCl-Rk. Eine Hydrolyse dürfte hier nicht in Betracht kommen. (Biochem. Ztschr. 216. 165 bis 178. 13/12. 1929. Wien, Univ., Inst. f. med. Kolloidchemie.) F. MÜLLER.

**D. A. Scott und D. Glaister**, *Die Wirkung von Saponin auf Antitoxin.* In gereinigter Antitoxinlsg. tritt mit Saponinlsg. ein Nd. auf, der am stärksten bei p<sub>H</sub> = 4,0 ist, der Nd. enthält Saponin u. Eiweiß im Verhältnis 1,2. Das Verhältnis zwischen Wrkg. u. Eiweißgeh. in der überstehenden Lsg. bleibt das gleiche wie vorher. Eine Reinigung scheint also nicht stattzufinden. Durch NaCl-Lsg. kann das Saponin wieder aus dem Nd. gel. werden. Insulin gibt ebenfalls mit Saponin bei p<sub>H</sub> = 4 einen geringen Nd. (Journ. biol. Chemistry 84. 475—85. Okt. 1929. Toronto, Canada, Connaught Lab. Univ. of Toronto.) MEIER.

**H. C. Brown und J. C. Broom**, *Beziehung der elektrischen Ladung zur Komplementbindung.* Experimentelle Arbeit des Inhalts, daß das Zustandekommen der *Immnhämolyse* von der elektr. Ladung abhängig ist, d. h. dem Elektrolytgeh. des Rk.-Mediums. Das Komplement hat negative Ladung. (Nature 124. 794. Brit. Journ. exp. Pathology 10. 387—93. 23/11. 1929. London, Wellcome Bureau.) SCHNITZER.

**Roger S. Hubbard**, *Die Reaktion des Morgenurins.* (Vgl. C. 1929. II. 1312.) p<sub>H</sub> des Urins wird in 2-stündlichen Portionen während des Vormittags bestimmt. p<sub>H</sub> ändert sich im Laufe des Vormittags verschieden. Es lassen sich zwei Faktoren erkennen, die die Rk. gegensinnig beeinflussen, einerseits Änderungen der Respiration

nach dem Erwachen, die von einem alkal. Anfangsurin die Rk. zum Säuren verschieben, andererseits die nach der Mahlzeit auftretende HCl-Produktion im Magen, die zur Ausscheidung bas. Äquivalente führt. Das Fehlen eines dieser Faktoren u. das Zusammenwirken beider erklären die Veränderungen des Morgenurins in den meisten Fällen. (Journ. biol. Chemistry 84. 191—97. Okt. 1929. New York, Lab. of the Clifton Springs Sanit. and Clinic, Clifton Springs.)  
MEIER.

**Rogger S. Hubbard und T. Murray Steele**, *Änderungen in der alkalischen Morgenperiode des Urins bei normalen Individuen.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Änderungen des Urin-pH sind bei n. Menschen nach Zufuhr einer Mahlzeit nicht gleichartig. In manchen Fällen besteht eine Parallelität zwischen der HCl-Sekretion u. der Alkalität des Urins, die bei Hunger nicht auftreten, bei anderen tritt eine Alkalinität unabhängig von Hunger oder Nahrungszufuhr ein, bei einer dritten Gruppe tritt bereits vor der Nahrungsaufnahme Verschiebung zur alkal. Seite ein, die während der Mahlzeit u. noch längere Zeit nach der Mahlzeit bestehen bleibt. Besonders bei der zweiten Gruppe ist keine Parallelität zur HCl-Sekretion vorhanden. (Journ. biol. Chemistry 84. 199—204. Okt. 1929.)  
MEIER.

**E. E. Martinson und Sophia Salaskina**, *Über die Veränderung des Gehaltes an anorganischen Basen im Blut und Harn bei Hunden während der Tätigkeit der Verdauungsdrüsen.* (Vgl. C. 1929. II. 2216.) Bei Hunden sinkt in der Zeit, in der die Verdauungsdrüsen tätig sind, nach n. Nahrungsaufnahme 2 Stdn. lang die Menge der Basen im Blut u. steigt gleichzeitig im Harn an. In der 3. Stde. stieg die Basenmenge des Blutes über den Normalwert. — Werden die Hunde scheingefüttert bei offener Fistel, so steigt gleichfalls in den ersten 2 Stdn. die Menge der anorgan. Basen im Blut, sie sinkt aber während der 3. Stde. allmählich ab. — Bei Fütterung eines magenlosen Hundes, bei dem also nur Darmsekretion in Betracht kommt, sank die Menge der anorgan. Basen im Blut. — Die Nierentätigkeit u. die Darmsekretion regulieren die Basenmenge des Blutes. Hinzu kommen mag auch ein Einfluß der Magensekretion. (Biochem. Ztschr. 216. 109—23. 13/12. 1929. Leningrad, Biochem. Abt. Inst. f. exp. Med.)  
F. MÜLLER.

**Eugène Derriner und Charles Benoit**, *Beobachtungen über den Befund in Harn und einigen Organen bei einer Frau, die an plötzlicher Porphyrurie gestorben ist.* Der Fall war unter der Bezeichnung Hämaturie eingeliefert worden u. erwies sich als ein Fall von schwerer Porphyrinurie, der nach 10 Tagen verstarb. Es wurde reichlich Uroporphyrin u. wenig Koproporphyrin isoliert. Auch aus den Organen (Leber u. Galle) wurden verschiedene Porphyrine isoliert, deren Spektrallinien beschrieben werden. (Arch. Soc. Sciences médicales et biol. de Montpellier 8. 456—72. 1929. Montpellier, Faculté de Méd., Lab de Chimie biol. Sep.)  
F. MÜLLER.

**Melvin W. Thorner**, *Erholung des Herzschlages von Fundulusembryonen nach Herzstillstand durch Kaliumchlorid.* Die embryonalen Herzen befruchteter Funduluseier wurden verschiedene lange Zeit der Einw. von KCl-Lsgg. ausgesetzt. Nach Erlöschen des Herzschlages wurden sie in Seewasser oder in dest. W. gebracht. Es zeigte sich, daß die Zeit zur Erholung im Seewasser direkt proportional der Aufbewahrungsdauer in der KCl-Lsg. u. proportional der Konz. dieser Lsg. war. Die Erholung in dest. W. folgte so einfachen Beziehungen nicht. (Biol. Bull. Marine biol. Lab. 56. 157—63. März 1929. Cold Spring Harbor, Zool. Lab. and the Biol. Lab. Univ. of Pennsylvania.)  
WADEHN.

**P. Rothschild**, *Notiz über Atmung von Kaltblütermuskulatur in Gegenwart von Zucker und Hormonen.* Im allgemeinen wird durch Zugabe von Glucose zur Phosphatlg. die Atmungsgröße des Froschmuskulargewebes nicht gesteigert. Dies ist aber doch der Fall bei Muskelgewebe frisch gefangener Herbstfrösche (Temporarien). Die Atmungssteigerung liegt in der Regel zwischen 30 u. 60%. Eine Steigerung von etwa 30% bewirkt auch Fructose, während Galaktose, Maltose, Saccharose die Atmung nicht beeinflussen. — In glucoseshaltigen Phosphatlgg. von pH = 6 u. 7, in denen die Atmungsgröße nur  $\frac{1}{3}$  u.  $\frac{2}{3}$  derjenigen von pH = 8 beträgt, war eine Wrkg. von Insulinzusatz in Konz. von  $10^{-4}$  bis  $10^{-9}$  g pro ccm nicht festzustellen. Dies erweitert die früher erhobenen Befunde der Insulinunwirksamkeit auf die Atmung, die bei der optimalen pH = 8 erhoben waren. Ebenso negativ verliefen Verss. mit Insulin in KCl-Lsg., bei der die Atmung ebenfalls nur die Hälfte derjenigen in sekundärer Phosphatlg. beträgt. Adrenalin in Konz.  $10^{-5}$ — $10^{-10}$  g pro ccm u. Thyroxin SCHERING zwischen  $10^{-5}$  u.  $10^{-8}$  hatten mit oder ohne Zuckerzusatz keine Wrkg. auf die Atmungsgröße. (Biochem. Ztschr. 217. 365—67. 20/1. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Biologie.) WAD.

**Willy Weitzel**, *Vom Vitamingehalt der Nahrungsmittel*. Es werden die Vitamine der Milch u. ihr Verh. chem., physikal. u. therm. Einflüssen gegenüber kurz besprochen. (Volksernährung 5. 41—43. 5/2. Bad Dürkheim.) GROSZFELD.

**Engbert Harman Reerink und Aart van Wijk**, *Das Vitamin D-Problem. I. Die photochemischen Reaktionen des Ergosterins*. (Biochemical Journ. 23. 1294—1307. 1929. — C. 1930. I. 1169.) LESZYNSKI.

**L. Randoin und R. Lecoq**, *Heilende Wirkung der vollkommen getrockneten Kuhmilch und der kondensierten gezuckerten Milch auf die experimentelle Rachitis der Ratte*. Der Zustand von Ratten, die durch vitaminfreie Kost künstlich rachit. gemacht waren, besserte sich nach Verabfolgung von Trockenmilch oder gezuckerter kondensierter Milch innerhalb von 6 Tagen erheblich. (Journ. Pharmac. Chim. [8] 10. 496—500. 1/12. 1929.) HERTER.

**Bertha Clow, Abby L. Marlatt, E. A. Martin und W. H. Peterson**, *Der Vitamin C-Gehalt von frischem Sauerkraut und Sauerkrautsaft*. Frisches, rohes Sauerkraut wurde sofort nach Entnahme aus dem Einmachetopf an Meerschweinchen verfüttert u. zwar 10, 5 u. 2,5 g täglich etwa 60 Tage lang, Sauerkrautsaft wurde 75 Tage lang täglich in Mengen von 10 g gegeben. Einige Tiere wurden außerdem zur Kontrolle mit 5 bzw. 2,5 g rohem Kohl gefüttert. Dabei zeigte es sich, daß 10 g Sauerkraut u. Saft gegen Skorbut schützten u. gute Gewichtszunahme gewährleisteten. Für 5 g galt das gleiche. 2,5 g Sauerkraut täglich reichte jedoch nicht aus: es machten sich skorbut. Erscheinungen bemerkbar, obwohl sich das Gewicht hielt. Bei 2,5 g Kohl waren keine Anzeichen von Skorbut festzustellen. Das Wachstum blieb 44 bis 58 Tage gut. Es ist somit ein Verlust von Vitamin C bei Herst. von Sauerkraut nachgewiesen. (Journ. agricult. Res. 39. 963—71. 15/12. 1929.) WINKELMANN.

**George Eric Simpson**, *Der Einfluß der Einatmung relativ hoher Konzentrationen von Kohlendioxyd auf die Wasserausscheidung im Urin*. (Vgl. C. 1928. II. 781.) Am Menschen u. am Hund kommt es nach etwa 20 Min. langem Einatmen von einem Gemisch von 10% CO<sub>2</sub> mit 30% O<sub>2</sub> u. 60% N<sub>2</sub> zu einer Verminderung der Wasserausscheidung durch die Niere. Im Blut sind Veränderungen vorhanden, W. u. Cl in den Blutkörperchen ist vermehrt, im Serum sind keine Veränderungen nachzuweisen. (Journ. biol. Chemistry 84. 413—18. Okt. 1929. Philadelphia, School of Medic. Univ. of Philadelphia. Dep. of Physiol. Chem.) MEIER.

**J. A. Parfentjev und W. Devrient**, *Über die Wirkung des Arsens auf den Gasaustausch bei Insekten*. Die Wrkg. der minimalen letalen Arsendosen auf den Gasaustausch der Insekten bei eintretendem Tode kann nicht den Mechanismus der Tötung durch dieses Gift erklären; seine Angriffspunkte müssen daher anderweitig gesucht werden. Der Gasaustausch der durch minimale letale Dosen von KCN u. der mechan. getöteten Schaben geht noch einige Stdn. in beträchtlichem Maße vorstatten. (Biochem. Ztschr. 217. 368—77. 20/1. Berlin, Chem. Abt. d. Patholog. Inst.) SIMON.

**Aijiro Taku**, *Über den Einfluß der Gallensäure auf die Zuckerausscheidungsschwelle und die Zuckerassimilation*. Durch Verabreichung von Cholsäure werden der Blutzuckerspiegel (Nüchternwert u. nach Traubenzuckerzufuhr) u. die reduzierenden Substanzen im Harn gesenkt. Diese Erscheinungen dürften auf die den Glykogenaufbau fördernde Wrkg. der Gallensäure zurückzuführen sein. (Arbb. med. Univ. Okayama 1. 413—18. Nov. 1929. Okayama, Physiol.-chem. Inst. Med. Univ.) WAD.

**Carl Müller**, *Untersuchungen über den Einfluß von Leberpräparaten auf den Arbeitsstoffwechsel des Menschen*. Es scheint in den Leberpräparaten *Hepatrat fl.* oder *Heparglandol* ein Stoff vorhanden zu sein, der auf die Muskelstätigkeit regulierend einwirkt u. sie ökonomischer gestaltet. (Biochem. Ztschr. 216. 85—108. 13/12. 1929. Bern, Physiol. Inst. d. Univ.) F. MÜLLER.

**Gabriel Czoniczer**, *Die Rolle der Purinstoffwechseluntersuchung in der Diagnostik der Leberkrankheiten*. Bei der größeren Mehrzahl von Leberkranken finden sich im Blutserum niedrige Harnsäurewerte, in 50% unter 2,5 mg-%, während beim n. Menschen der Wert zwischen 2,5 u. 4,5 mg-% schwankt. Die endogene Harnsäureausscheidung ist bei Leberläsion meist gesteigert, so daß der Quotient Serumharnsäure: endogener Harnsäure groß, in der Regel über 10 ist (n. 2—4). (Dtsch. Arch. klin. Med. 165. 283—91. Nov. 1929. Budapest, I. Med. Univ.-Klinik.) MEIER.

**Kurt Beckmann**, *Leber und Mineralhaushalt. V. Mitt. Die Wasser- und Ionenabgabe der Leber an das Blut bei Blockierung des Retikuloendothels und nach Cholesterinfütterung*. Die das Ionengleichgewicht im Blut regulierende Funktion der Leber ist besonders von der Intaktheit der Leberparenchymzellen abhängig. Es wurde

Kaninchen einige Tage lang vor dem Belastungsvers. 20<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. Kollargollsg. intravenös injiziert, um dadurch das Retikuloendothel der Leber zu blockieren. Die Leberparenchymzellen blieben dadurch intakt. Bei den so vorbehandelten Tieren war teilweise ein der Norm entsprechendes Verh. zu beobachten, teilweise trat aber auch z. B. bei den Na-, Cl-, Bicarbonat- u. PO<sub>4</sub>-Ionen ein verzögerter u. vermehrter Übertritt dieser Ionen in das Blut auf. Das Ionengewicht des aus der Leber abströmenden Blutes war in allen Fällen gestört. Das Retikuloendothel ist also ebenfalls an der Aufrechterhaltung der Ionenregulierenden Funktion beteiligt. — Durch Cholesterinfütterung über 117 Tage war eine Lebercirrhose nicht zu erzeugen. Außer einer hochgradigen Fettinfiltration in die KUPFFERSchen Sternzellen fand sich eine geringgradige tropfige Verfettung der Leberzellen. Entsprechend dieser Zellschädigung der Leber war die Ionenabgabe in ähnlicher Weise gestört wie früher bei P-Vergiftung beschrieben. (Ztschr. ges. exp. Medizin 67. 175—86. 23/8. 1929. Greifswald, Med. Klin. Univ.) WAD.

**S. W. Fomin**, *Über den Einfluß des Trainierens auf die mineralischen Substanzen der Muskeln*. Das Trainieren der Muskeln bei Tieren ruft Veränderungen im Kaliumgehalt hervor; es besteht eine Abhängigkeit von der Zeitspanne zwischen Analyse u. letztem Trainieren. Der Kaliumgeh. in trainierten Kaninchenmuskeln (biceps femoris) ist etwas herabgesetzt im Vergleich mit untrainierten (Analyse 20 u. 48 Stdn. nach dem letzten Trainieren). Stark ausgeprägt ist die Erhöhung des K 3—4 Tage nach dem letzten Trainieren, etwas weniger steil ist der Anstieg nach 144 Stdn. Bei Hunden mit geteiltem Trainieren eines der Glieder steigt der Kaliumgeh. in den Muskeln der trainierten Pfote. (Biochem. Ztschr. 217. 423—29. 20/1. Charkow, Biochem. Inst.) SIMON.

**Mary V. Buell**, *Über den Ursprung der Inosinsäure*. Die gestreifte Muskulatur von Ochs, Schwein, Kaninchen u. Mensch kann Adenin-Nucleotid aus Hefenucleinsäure unter Bldg. von Hypoxanthin-Nucleotid desaminieren, Rattenmuskulatur dagegen nicht. Die Desaminierung findet schnell statt bei p<sub>H</sub> = 6, sehr langsam bei p<sub>H</sub> = 9. Daraus erklärt es sich, daß einige Muskeln Hypoxanthin enthalten, ohne daß sie das Ferment Adenase besitzen. Das aus Muskeln bereitete Adenin-Nucleotid wird meist schneller desaminiert als das Adenin-Nucleotid der Hefe. (Journ. biol. Chemistry 85. 435—45. Baltimore, JOHN HOPKINS UNIV.) OHLE.

**P. Brigl und A. Pfähler**, *Zur Herkunft der Hippursäure im Harn des Pflanzensressers*. Bei Prüfung, ob Lignin eine Muttersubstanz von Harnhippursäure, durch Fütterung an Kaninchen u. Schafe waren die Mehrausscheidungen bei Alkalilignin nach BECKMANN u. bei Säurelignin nach WILLSTÄTTER sehr gering. Heu bildet etwa dreimal so viel Hippursäure wie Cercalienstroh. Der größte Teil der Hippursäure nach Heufütterung stammt von einem in Aceton u. W. unl., in alkoh. HCl l. Stoff, der gegen Alkali empfindlich ist u. vielleicht ein Prolignin darstellt. Die Hippursäurebest. von FOLIN u. FLANDERS wurde für den vorliegenden Zweck abgeändert, so durch zuvorige Zers. der Nebenbestandteile durch Kochen mit 10<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. NaOH, darauf mit HNO<sub>3</sub> u. Titration des Auszuges aus dem zum Ausschütteln der Benzoesäure verwendeten Chlf. statt direkt darin. Gute Ergebnisse. (Tierernährung 1. 30—36. Dez. 1929. Hohenheim, Landw. Hochsch.) GROSZFELD.

**George W. Caldwell und Roger H. Denett**, *Die klinische Bedeutung des Sonnenlichts nach dem Passieren von Glas, welches für ultraviolette Strahlen durchlässig ist*. Bericht über gute prophylakt. Erfolge mit Sonnenbädern, auch in den Wintermonaten, in Räumen, welche mit für ultraviolettes Licht durchlässigen Fensterscheiben versehen waren. (Journ. Amer. med. Assoc. 92. 2088—90. New York.) FRANK.

**G. O. E. Lignac**, *Über den Einfluß ultravioletter Strahlen auf Bildung und Änderungen des Hautmelanins*. Verss. des Vf. zeigen, daß man nicht nur durch Wärme, sondern auch durch ultraviolette Strahlen Melanin in der Epidermis nach dem Tode erzeugen kann. Das gleiche Ergebnis, das man bei toter Haut nach vielen Stdn. erhält, erzielt man bei lebender Haut schon nach wenigen Min., da die lebende Haut dauernd von Blut, also von O u. Mutterstoffen, gespeist wird. Eine kurzdauernde Strahleneinw. genügt zur O-Aktivierung, die durch Oxydation u. Polymerisation der Mutterstoffe die Melaningranula erzeugt. Dies ist eine irreversible Rk. (Strahlentherapie 34. 605—09. 4/12. 1929. Leiden.) WRESCHNER.

**W. P. Wheeler**, *Beschränkung des Sonnenlichtbedarfs von Hennen*. Gute Eierproduktion in der Legezeit u. gute Brut wurde nach 3 Wintermonaten bei filtriertem Licht erhalten, wenn die Hennen an jedem heiteren Tag Zugang zur Sonne hatten. Bei weiterer Entziehung des Sonnenlichtes stellten sich Schwächeerscheinungen, rasche

Verminderung der Eierproduktion u. Unfruchtbarwerden derselben ein. Bei Hennen mit Zugang zur Sonne alle 10 oder auch 20 Tage wurde ebenfalls gute Produktion an Eiern festgestellt, von denen ein guter Prozentsatz beim Brüten auskam. (Bull. New York State agricult. Exper. Stat. 1929. Bull. 572. 12 Seiten. Aug.) GD.

**Stefan Meyer**, *Physikalische Grundlagen zur Radiumemanationstherapie*. Es werden die Verweilzeiten der RaEm im Organismus nach Trink-, Inhalations- u. Badekuren durch den RaEm-Geh. der ausatmeten Luft bestimmt. Außerdem wird gezeigt, daß in den menschlichen Körper aufgenommene RaEm denselben in überwiegendem Ausmaße durch Ausatmung verläßt. Die Abhängigkeit der Verweilzeiten der RaEm im menschlichen Körper von der Inhalationsdauer wird betrachtet. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien Abt. II a 138. 557—80. 1929. Wien, Inst. f. Radiumforschung.) G. SCHMIDT.

**Bruno Rewald**, *Zwei- oder dreiwertiges Eisen?* Nach Zusammenstellung von Literaturangaben, wonach nur Ferro- (nicht Ferri-) Verbb. therapeut. wirksam sind, Eisenwässer also nach Lagerung ihre physiol. Aktivität durch Oxydation der Ferrosalze verlieren, wird über Fütterungsverss. mit *Liebensteiner W.* an Ratten berichtet, wobei die mit frisch abgefülltem W. die größte, solche mit FeSO<sub>4</sub> eine deutliche, wenn auch geringere, die ohne Zusatz keine wesentliche Gewichtszunahme zeigten. Liebensteiner W. mit nur sehr schwacher akt. (Rk. mit Isonitrosoacetophenon) Fe-Rk. bewirkte nur geringe Wachstumssteigerung oder Stillstand. Das in der Quelle vorhandene As u. Mn scheint also nur in Zusammenhang mit akt. Fe zu wirken. (Mineralwasserfabrikant 34. 137—38. 8/2.) GROSZFELD.

**N. W. Lazarew, J. N. Lawrow und A. P. Matwejew**, *Über die Polarität der Moleküle, die Grenzflächenaktivität und die Theorien der Narkose*. Die Veränderungen der Grenzflächenspannung an der Grenze W. | Bzl. u. W. | Olivenöl unter der Wrkg. verschiedener Narkotika (u. einiger anderer Stoffe) wurden nach dem Verf. der Tropfendruckbest. CANTORS in der Modifikation von REHBINDER (C. 1927. II. 1451) untersucht. Narkotika mit Moll. von homopolarem Typus verändern die Grenzflächenspannung an den untersuchten Grenzflächen nicht bemerkbar. Dies ist wahrscheinlich dadurch zu erklären, daß sich aus Moll. solcher Narkotika keine Adsorptionsschicht an den gegebenen Grenzflächen bildet. An denselben Grenzflächen setzen die Moll. der Narkotika vom Typus „polar-nonpolar“ die Grenzflächenspannung bedeutend herab. Die Veränderungen der Grenzflächenspannung durch die Narkotika können den Mechanismus der Narkose nicht erklären, wie sie auch nicht als Maß der narkot. Stärke verschiedener Stoffe dienen können. — Es wird der Vers. gemacht, die Narkotika u. ihre physikal.-chem. Eigg. vom Standpunkt der Lehre von den molekularen Dipolen zu charakterisieren. (Biochem. Ztschr. 217. 454—64. 20/1. Leningrad, Biophysikal. u. physikal.-chem. Labor. des Inst. für Arbeitshygiene u. Unfallverhüt.) KOB.

**J. Traube, L. J. Weber und C. Guirini**, *Über Oberflächenspannung flüssig | gasförmig und Grenzflächenspannung flüssig | flüssig. Zu den Theorien der Narkose und Permeabilität*. Die Grenzflächenspannung von wss. Lsgg. oberflächenakt. Stoffe gegen Ölsäure (polar) u. gegen fl. Paraffin (apolar) wurde nach der stalagmometr. Methode gemessen. Der Polaritätsunterschied von W. | Paraffin u. damit die Grenzflächenspannung ist wesentlich höher als die für W. | Ölsäure. Im Gegensatz zu dem Verh. der in W. kolloid gel. u. daher oberflächeninakt. Stoffe konnte festgestellt werden, daß für die Stoffe, die in W. molekulardispers oder teilweise molekulardispers l. sind, die Grenzflächenspannungen an der Grenze wss. Lsg. | Ölsäure u. wss. Lsg. | Paraffin den Oberflächenspannungen an der Grenze wss. Lsg. | Luft im allgemeinen parallel gehen. Dieser Befund hat insofern eine erhebliche biolog. Bedeutung, als er verständlich macht, daß die Permeabilitätsgeschwindigkeit derartiger Lsgg. in Pflanzen- u. Tierzellen der Oberflächenspannung Lsg. | Luft im allgemeinen parallel geht, obwohl bei den Zellen Grenzflächenspannungen fl. | fl. u. fl. fest in Betracht kommen. (Biochem. Ztschr. 217. 400—04. 20/1. Charlottenburg, Kolloidchem. Labor. d. Techn. Hochsch.) KOBEL.

**H. Ritter und C. L. Karrenberg**, *Der Wert des Wismuts in der Behandlung der Syphilis*. Vf. sind der Ansicht, daß im Bismogenol ein ausgezeichnetes Therapeuticum gegen Syphilis vorliegt, das dem Hg überlegen ist. Bei Einhaltung eines Anwendungsplanes, der auf Grund reicher klin. Erfahrung angegeben wird, werden Zwischenfälle vermieden. (Lancet 217. 971—74. 9/11. 1929. Hamburg, Krankenhaus St. Georg.) MEI.

**T. M. Ling**, *Der Gebrauch von Wismut in der Behandlung der kongenitalen Syphilis*. Durch energ. Behandlung mit Bi-Präparaten gelang es, bei einer Reihe von Patienten

mit kongenitaler Syphilis die positive Wa.Rk. des Blutes zum Verschwinden zu bringen, wenn es durch Hg-Salvarsanbehandlung nicht gelungen war. (*Lancet* 217. 1034—35. 16/11. 1929. London, St. Thomas Hospital.) MEIER.

**Max Cloetta**, *Die biochemische Wirkung von Digitalis*. Im Bericht über den augenblicklichen Stand unserer Kenntnisse der Digitaliswrkg. wird zunächst erörtert, welche Bestandteile die Digitalisblätter enthalten u. welche von diesen Bestandteilen die Herzwrkgg. bedingen. Die Hauptfaktoren der Digitaliswrkg. sind die Glucoside, während die zuckerfreie Komponente, das Aglykon, schwächer wirkt. Weiterhin werden vor allem die einzelnen Stadien der Digitaliswrkg. geschildert u. durch folgendes Schema dargestellt:

## Latente Phase

## Sichtbare Wrkg.

## Diffusion durch die Zellmembran

## Fixierung des Digitoxins

Während die Diffusion ein reversibler Prozeß ist, ist die Fixierung irreversibel, das Digitoxin läßt sich also nicht aus dem Herzmuskel auswaschen. Im Gegensatz zu dieser Irreversibilität ist das Digitoxigenin, das „Aglykon“ des Glucosides, nur lose an die Muskelzellen gebunden, so daß die Digitoxinwrkg. in dem Maße, wie das Glucosid gespalten u. das Digitoxigenin aus dem Muskel eliminiert wird, schwächer wird u. schließlich völlig erlischt. Weiterhin wird über die Ursachen der Kumulation bei Digitalisverabreichung berichtet, dann wird die physikal. u. chem. Natur der Digitoxinfixierung erörtert. Außerdem werden die Beziehungen zwischen der Ca. u. der Digitaliswrkg. auf das Herz geklärt, wobei festgestellt wird, daß die Wrkgg. beider Herztonika nicht ident. sind, daß wohl aber das Ca die Digitaliswrkg. unterstützt. Zum Schluß wird über die Herzwrkg. der anderen Bestandteile der Digitalisblätter u. über die Nebenwrkgg. des Digitalis berichtet. (*Journ. Amer. med. Assoc.* 93. 1462—66. 9/11. 1929. Zürich, Univ.) MAHN.

**K. K. Chen und Edgar J. Poth**, *Rasseunterschiede durch die mydriatische Wirkung von Cocain, Euphthalmin und Ephedrin illustriert*. Genaue Messungen der Pupillenerweiterung von Kaukasiern, Chinesen u. Negern nach Eintropfen von 1 bis 2 Tropfen folgender Lsgg.: Cocain-HCl, Euphthalmin-HCl, l-, d,l-Ephedrin-HCl u. d-Pseudoephedrin-HCl, ergaben, daß die größte Pupillenerweiterung die Kaukasier, die geringste die Neger zeigten, während die Chinesen in der Mitte standen. Das d-Pseudoephedrin unterschied sich von den anderen Verbb. insofern, als beim Vergleich der maximalen Erweiterung, die die Einzelindividuen der 3 Rassen zeigten, die Neger eine größere Erweiterung aufwiesen als die Chinesen, während beim Vergleich der Durchschnittswerte die Chinesen die größere Erweiterung zeigten. Die Messungen wurde sowohl bei diffusem Tageslicht wie bei genau kontrollierbarem künstlichen Licht durchgeführt. Eine befriedigende Erklärung für diese Unterschiede der verschiedenen Rassen ist vorerst noch nicht möglich. (*Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics* 36. 429—45. Juli 1929. Baltimore, Lab. of Pharmacol., JOHNS HOPKINS Univ.) MAHN.

**Richard Brucker**, *Experimentelle Untersuchungen über die Einwirkungen von Ergotamin auf den Dermographismus*. Das sympathikuslähmende Ergotamin bewirkt eine Steigerung der dermatograph. Erscheinungen bei der dolorösen Form der Dermographie, ist aber bei Dermographie peripherica ohne Einfluß. Ergotamin setzt beim Menschen verübergend die Pulsfrequenz herab, diese Wrkg. überdauert jene am Dermographismus. (*Ztschr. ges. exp. Medizin* 67. 100—09. 23/8. 1929. Basel, Neurolog. Lab. Univ.) WADEHN.

**G. Gmeiner**, *Die Behandlung der Grippepneumonie mit Optochin*. Optochin wird vom Vf. zur Behandlung der Grippe warm empfohlen. (*Med. Klinik* 25. 1705—08. 1/11. 1929. Plauen i. V., Stadtkrankenh.) FRANK.

**Margarethe Danzer**, *Adsorgan in der Kinderpraxis*. Adsorgan bewährte sich bei Behandlung akuter Enteritiden verschiedenster Ursache des Kleinkindesalters. (*Wien. med. Wchschr.* 79. 1534. 23/11. 1929. Wien, Kaiser-Franz-Josef-Spital.) FRANK.

**Hanns Schwarz**, *Fälle von Kodeinismus*. Beschreibung von 3 Fällen. Vf. knüpft daran Folgerungen betr. längere Verschreibung von Codein bei Suchtdisposition. Bei chron. Intoxikationszustand ist geordnete Entziehungskur notwendig. Bei der Entziehung von Alkaloidsüchtigen sind Gaben von Codein zu vermeiden. (*Dtsch. med. Wchschr.* 56. 8—9. 3/1. Berlin, Psychiatr. Univ.-Klin.) P. WOLFF.

**P. Wolff**, *Fälle von Kodeinismus*. Bemerkungen hierzu. Bei der Seltenheit der Fälle von Codeinsucht liegt prakt. diese Erkrankung nicht in der Gefahrenzone. (*Dtsch. med. Wchschr.* 56. 10. 3/1.) P. WOLFF.

**Stafford Mc Lean, Alfred Mac Donald und Ruth C. Sullivan, Akute Phosphorvergiftung durch Verschlucken von Plötzenpaste.** Vff. berichten über die akute Phosphorvergiftung eines 18 Monate alten Kindes, das Plötzenpaste, die 1,19%<sub>0</sub> elementaren P enthielt, gegessen hatte. Chem. ließ sich die Leberschädigung durch die Störungen des Kohlehydrat-, Stickstoff-, Gallenpigment-, Fibrin- u. Cholesterinstoffwechsels nachweisen. Die Sektion des Kindes zeigte als wesentlichsten Befund: Blutungen in der Pleura u. im Pericardium, Verletzungen im Magen, in der Niere, Leber u. gestreiften Muskulatur. (Journ. Amer. med. Assoc. 93. 1789—92. 7/12. 1929. NewYork, 17 East Seventy-First Street.) MAHN.

[russ.] **N. Bessonow, Vitamine.** Neueste Forschungsergebnisse. Leningrad: Wissenschaftlicher, Chemisch-technischer Verlag 1929. (135 S.) Rbl. 1.75.  
**Genner, Études chimiques sur la pelade.** Une monographie. Paris: Le François 1930. (581 S.) Br.: 115 fr.

## F. Pharmazie. Desinfektion.

**Heinz Lothar Wolff, Versuche über die Herstellung haltbarer Digitalispillen.** Mit Hefeextrakt lassen sich zwar Digitalispillen herstellen, die nach längerem Lagern, auch wenn sie stark getrocknet wurden, gute Zerfallbarkeit zeigen, doch nimmt der Wirkungswert bald ab. Zusatz von Konservierungsmitteln machte sie nicht haltbarer. Am besten stößt man nach RAPP mit Wollfett an. (Apoth.-Ztg. 45. 22—24. 4/1.) HERTER.

**Heinz Lothar Wolff, Calciumchlorid-Pillen.** Eine gute Masse erhält man aus *Calcium chloratum crist.* 5, *Cenomassa* 7, *Extr. Faecis spiss.* 4. Nach dem Anstoßen läßt man einen Tag stehen. (Apoth.-Ztg. 45. 24. 4/1.) HERTER.

**L. Gentz, Chinarinde und Chinin.** Geschichte der Anwendung des Chinsin. (Svensk farmac. Tidskr. 33. 497—501. 30/10. 1929.) WILLSTAEDT.

**W. Peyer und H. Uhlmann, Über einige Erdheilmittel.** (*Peloran, Fango, Erdheil Geos, Terrasan und Saluskur-Heilerde.*) *Peloran* (Deutscher Heilschlammvertrieb J. H. G. BARTELT & Co.) ist Faulschlamm aus einem norddeutschen See. Er wird mit *Fango* verglichen. *Erdheil I, Geos prima* u. *Erdheil II, Geos alba*, zum innerlichen Gebrauch, bestehen aus Bolus, der den Anforderungen des D. A.-B. VI nicht genügt, *Terrasan* u. *JUSTSche Heilerde Luvos* sind Löss aus der Harzgegend u. unterscheiden sich nach RÖPKE geolog. durch die stärkere Verlehmung der Terrasanerde. *Saluskur-Heilerde* (Dr. med. OTTO GREITHER) ist ganz unreiner, minderwertiger Bolus. (Apoth.-Ztg. 45. 10—11. 1/1.) HERTER.

**Zernik, Neu eingeführte Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten.** *Gravomit*: Zu dem vorigen Referat (vgl. C. 1929. II. 2223) ist nachzutragen, daß die herstellende Firma das „Thujonocholyglycin“ jetzt als Tetraacetylglycocholythujylamin deklariert. (Dtsch. med. Wehschr. 56. 18—19. 3/1. Würzburg.) HARMS.

—, *Pharmazeutische und andere Spezialitäten.* *Anugoa-Haemorrhoidalzäpfchen* (Chem. pharm. Fabr. Apoth. SCHEURICH, Hirschberg (Riesengeb.)): Bismuthoxyjodat., Bismuth. subgall., ZnO, Resorcin, Bals. peruv., Ol. cacao. — *Atigoa-Tabletten* (Herst. ders.) enthalten je Stück 0,5 g Acid. phenylchinolincarbon. Antiarthriticum. — *Balnoclorina* (Chem. Fabr. VON HEYDEN A.-G., Radebeul-Dresden): wirksamer Bestandteil: Clorina = p-Toluolsulfonchloramid-Na. Zur Herst. von Bädern, besonders Sitzbädern, auch zur Behandlung von Riß- u. Quetschwunden, Abscessen usw. — *Balsoliment* (Chem.-pharm. Fabr. Apoth. SCHEURICH, Hirschberg): Balsam mit Lanolin-, Methylsalicylat- u. Mentholgeh. (5 bzw. 15%<sub>0</sub> Menthol). — *Capsioapflaster* (Herst. ders.): Capsicumplaster. — *Dormen* (Dr. L. LABOSCHIN A.-G., Berlin NW 21): Diallylacetyl bromisovalerylharnstoff, C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Br. Hypnoticum u. Analgeticum. Tabletten zu 0,2 g. — *Endojodin* (I. G. Farbenindustrie A.-G., Leverkusen a. Rh.): neuer Name für Jodisan (Hexamethyldiaminoisopropanoljodid). — *Euspasmin* (Sächsisches Serumwerk A.-G., Dresden A 1) enthält je Tablette 0,269 Benzylsuccinat; 0,03 Papaverin hydrochlor., 0,005 g Atropin. methylbrom. Spasmolyticum. — *Goalit* (Apoth. SCHEURICH, Hirschberg): Rheumatismuseinreibung, enthaltend Campher, Chlf., Ol. Eucalypti, Methylsalicylat, Ol. Terebinth. — *Goamidin-Tabletten* (Herst. ders.): je Stück 0,1 bzw. 0,3 g Amidophenazon. — *Goapectol* (Herst. ders.): fl. Expectorans, enthaltend Kal. sulfoguaiajolic., Cod. phosphor., Extr. Thymi, Extr. Aurantii, Extr. Gentian. — *Hexigoa-Tabletten* (Herst. ders.): je Stück 0,5 g Hexamethylentetramin. — *Inseptren*



(Dr. WILLMAR SCHWABE, Leipzig O 29): Colloid verteiltes Terpentin in Ampullen zu 1,1 ccm. Intramuskulär bei drohenden Wundinfektionen, Verdacht auf beginnende Sepsis, Pyämie, chron. Sepsis usw. — *Jod-Inseptren* (Herst. dersh.) enthält daneben noch Jod. — *Jodo-Muc* (Chem. Fabr. MERZ u. Co., Frankfurt a. M.): Jodtinktur in stiftähnlichen Glasfläschchen in Galalithhülle. — *Josukutan* (Sächs. Serumwerke A. - G., Dresden): ölige Lsg. mit 7% S, an 50% Terpentinöl gebunden, u. 2% J. Antirheumat. Einreibung. — *Laxigoa-Tabletten* (Apoth. SCHEURICH, Hirschberg): Abführtabletten in 2 Stärken: „mites“ enthalten Extr. Aloes, Tub. Jalapp., Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; die „fortes“ auch noch Podophyllin. — *Mitigoa-Salbe* (Herst. dersh.): ZnO albiss., Ol. jec. aselli, Liqu. Alum. acet., Anästhesin. Bei Ulcus cruris, Verbrennungen usw. — *Neurigoa-Tabletten* (Herst. dersh.): Cod. phosphor. 0,01; Acid. acetylosalicyl. 0,25; Phenacetin 0,25. Antineuralgicum. — *Neurigoa comp.-Tabletten* (Herst. dersh.): Coffein 0,05; Phenacetin 0,15; Aminophenazon 0,075; Acid. acetylosalicyl. 0,1; MgO 0,025 je Stück. Verzuckerte Tabletten. Antineuralgicum. — *Perugo-Salbe* (Herst. dersh.): Lanolin. puriss., Bals. peruv., Anästhesin. Gegen empfindliche u. wunde Brustwarzen. — *Picurin-Tabletten* (Dr. WILLMAR SCHWABE, Leipzig O 29) gegen Arteriosklerose. Stärke I u. II enthalten Cereus grandiflor., Amm. vanadinic.; Stärke III CaF<sub>2</sub>, Kal. phosphor., Atropin in homöopath. Verreibung. — *Rheumigoa-Salbe* (Apoth. SCHEURICH, Hirschberg) enthält Salicylseifenester, Methylsalicylat, Campher, Menthol. Rheumasalbe. — *Sedicyl* (Chem. Fabr. Dr. JOACHIM WIERNIK u. Co. A. - G., Berlin-Waidmannslust): Cholinesterdoppelverb. Gegen klimakter. Beschwerden. — *Seretin* (I. G. Farbenindustrie A. - G., Leverkusen a. Rh.): chem. u. biolog. auf Reinheit geprüfter CCl<sub>4</sub>. Spezificum gegen Hakenwurmkrankheit. Auch gegen andere Wurmkrankheiten (Maden-, Spring-, Spul- u. Peitschenwürmer). — *Somnigoa-Tabletten* (Apoth. SCHEURICH, Hirschberg): 0,5 g Bromisovalerianylharnstoff. Sedativum. — *Thordilat* (Apoth. FRANZ KONICEK, Oberhausen [Rhld.]): Astmapulver aus Dimethoxychinizin, J, Coffein, Panac. antimonial, Viscum album, Aral. racemos., Valeriana, Grindelia robusta. — *Tozival* (Pharmazeutikon A. - G. f. chem. - pharm. Prod., Berlin SW 68): neue Bezeichnung für Aristosan (C. 1927. II. 131). — *Tussigoa-Tabletten* (Apoth. SCHEURICH, Hirschberg): dragierte Tabletten. Kern: Codein. phosphor., Rad. Ipecac., Stib. sulfurat. aur., Rad. Althaeae. Rad. Liqu. Überzug: Elaeosacch. Foenicul., Thymi, Menthol u. Anästhesin. Expectorans u. Antineuralgicum bei bronchialen Affektionen. — *Tussispect-Tropfen* (Dr. SACHS u. Co., Berlin SW 11): Tussispect-Lsg. (C. 1928. II. 1906) mit Tet. Aurantii in Tropfgläsern. — *Varimed* (A. - G. f. med. Prod., Berlin N 65): Ampullen mit 20% ig. steriler NaCl-Lsg., gesätt. mit tertiärem Trichlorisobutylalkohol als Anästheticum. Zur Krampfaderverödung. (Pharmaz. Ztg. 75. 94—95. 18/1.) HARMS.

—, *Neue Arzneimittel. Uroselectan* (SCHERING-KAHLBAUM A. - G., Berlin N 65): Na-Salz der 2-Oxo-5-jodpyridin-N-essigsäure, in W. mit gelber Farbe all., dient zu röntgenolog. Darst. der Niere u. Harnwege nach intravenöser Injektion. Die Nieren scheiden Uroselectan entsprechend ihrer Funktionstüchtigkeit aus. (Funktionsprüfung des uropoet. Systems.) Speziell indiziert für die Fälle, die der Uretherkatheterisation nicht zugänglich sind. (Pharmaz. Ztg. 75. 193. 8/2.) HARMS.

**W. Brandrup**, *Über die Korrektur des Schmelzpunktes von Vaseline. alb. durch Zusatz von Paraffin. liquid.* Zur Erniedrigung des F. wird Vaseline anscheinend oft mit fl. Paraffin versetzt. Man kann darauf prüfen durch Aufstreichen auf einen Tonteller, wobei reines Vaseline keine Veränderung zeigt, mit Paraffinöl versetztes innerhalb 12 Stdn. mehr oder minder eintrocknet. Von CHESEBROUGH-Vaseline sind ca. 50% unl. in A. Findet man weniger, ist auf Zusatz von Paraffinöl zu schließen. (Apoth.-Ztg. 45. 54—55. 11/1. Kottbus, Kronen-Apotheke.) HERTER.

**R. Huerter**, *Gefährlichkeit der Thalliumacetatsalben.* Es werden eine Reihe von schweren chron. Vergiftungen beschrieben, hervorgerufen durch Thalliumacetat enthaltende Depilatorien. Vor Abgabe ohne ärztliche Verordnung wird dringend gewarnt. (Journ. Pharmac. Chim. [8] 10. 505—08. 1/12. 1929.) HERTER.

**Wilhelm Storp und Paul Abel**, Berlin, *Herstellung von keimfreiem Katgut* unter Verwendung von Joddampf, dad. gek., daß von Mineralsäure befreites Rohkalgut mit W. u. Joddampf gleichzeitig oder nacheinander bei niedriger Temp. in Jodkalgut übergeführt, darauf mit Bakterienfiltern aus Watte, Cellulose o. dgl. umhüllt, mit keimfreien Lsgg. der Salze schwacher organ. Säuren vom HJ u. in bekannter Weise mit einem Entjodungsmittel vom J, mit keimfreiem W. von den Salzen,

mit 95%ig. A.,  $\text{CH}_3\text{OH}$  oder einem anderen Entwässerungsmittel vom W. u. mit keimfreier Luft vom A. befreit wird. — Zur Entfernung des HJ verwendet man z. B. essigsäures, salicylsäures oder benzoessäures Na. (D. R. P. 490 090 Kl. 30i vom 3/9. 1926, ausg. 24/1. 1930.)

KÜHLING.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Aminoaryl-antimonverbindungen* durch Behandlung mit  $\text{HCHO}$ -Disulfit. — Z. B. wird *p*-Aminophenylstibinsäure (I) in der berechneten Menge 2 n-NaOH gel. u. unter Rühren Formalddehyd-Natriumdisulfit zugegeben. Nach 24 std. Stehen neutralisiert man die Lsg. durch Zusatz von wenig NaOH u. fällt nach Filtration mit A., das Prod. ist ll. in W. die wss. Lsg. bleibt auch auf Zugabe von  $\text{CH}_3\text{COOH}$  klar. — An Stelle von I kann auch ein Gemenge von I u. deren Acetylderiv., wie es bei unvollständiger Verseifung des letzteren erhalten wird, Verwendung finden. — Die Prodd. sind haltbar, wenig giftig u. *therapeut.* wirksam. (E. P. 298 234 vom 3/10. 1928, Auszug veröff. 28/11. 1928. D. Prior. 6/10. 1927.)

ALTPETER.

**Sharp & Dohme, Inc.**, Baltimore, V. St. A., *Darstellung von Hexylresorcin und anderen C-Alkylresorcinen mit fünf bis acht Kohlenstoffatomen in der Alkylseitenkette.* (D. R. P. 488 419 Kl. 12q vom 8/12. 1923, ausg. 27/12. 1929. A. Prior. 31/7. 1923. — C. 1927. I. 1524 [E. PP. 219922, 224913 usw.])

SCHOTTLÄNDER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: Friedrich Stolz und Karl Böttcher, Frankfurt a. M.-Höchst), *Darstellung von Imidazolderivaten*, dad. gek., daß man Imidazol (I) oder dessen Deriv. auf in der Seitenkette halogenierte Acetophenone oder deren Substitutionsprod. einwirken läßt u. die so erhaltenen Imidazolacetophenone durch Red. nach üblichen Methoden in die entsprechenden sek. Alkohole überführt. — Z. B. wird eine alkoh. Lsg. von  $\omega$ -Bromacetophenon unter Eiskühlung mit einer alkoh. Lsg. von I versetzt, am Dampfbad erwärmt, der Nd. nach Erkalten abgeseigt u. mit Aceton u. Ä. gewaschen (Filtrat A). Die Krystalle schmelzen bei 250—253° (Zers.), Zus.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_7\text{OBr}$ , Phenacylimidazolbromphenacylat. Durch Eindampfen des Filtrates A erhält man eine Verb.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\cdot\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2$ , Phenacylimidazol (II), Krystalle aus Bzl., F. 117—118°. — Aus  $\alpha$ -Brompropiophenon u. I erhält man Imidazolylpropiophenonhydrochlorid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2\cdot\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ , F. 178°. — Aus  $\omega$ -Chloracetobrenzcatechin (III) u. I entsteht unmittelbar Imidazolylendiacetobrenzcatechinhydrochlorid  $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{CH}_2\text{CO}]_2\cdot\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2\cdot\text{HCl}$  in verd. HCl wl., die wss. Lsg. gibt mit  $\text{FeCl}_3$  eine dunkelgrüne Färbung; aus dem Filtrat wird durch Fällen mit A. u. mehrfachen Umfällen des Nd. ein mkr.-krystallin. Pulver, Imidazolylacetobrenzcatechin (IV)  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2$  erhalten. — Aus III u. 4,5-Dihydro-2-methylimidazol (Lysidin) wird eine Verb. der Zus.  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\cdot\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2(\text{CH}_3)$ ,  $3\text{H}_2\text{O}$  (V), in W. wl., erhalten. — Durch katalyt. Hydrierung von II mit  $\text{PdCl}_2$  u.  $\text{H}_2$  entsteht  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -imidazolyläthanol. — Imidazolylpropiophenon läßt sich in gleicher Weise zu  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -methyl- $\beta$ -imidazolyläthanolhydrochlorid hydrieren, F. 156—159° (Zers.), sl. in W., ll. in A., wl. in Essigester, Ä. Zus.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_3\cdot\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2\cdot\text{HCl}$ . — Durch Hydrierung von IV entsteht  $\alpha,\omega$ -Dioxyphenyl- $\beta$ -imidazolyläthanol, Zus.  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2$ , F. 170° (zers.); ll. in verd. Säuren, die wss. Lsg. gibt mit  $\text{FeCl}_3$  eine tiefgrüne Färbung. — V liefert bei der Red.  $\alpha,\omega$ -Dioxyphenyl- $\beta$ -lysidyläthanolhydrochlorid, Zus.  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\cdot\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2(\text{CH}_3)\cdot\text{HCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , F. 198° (Zers.), gibt mit  $\text{FeCl}_3$  eine dunkelgrüne Färbung. — Die Prodd. sollen als Herz- u. Gefäßmittel *therapeut.* Verwendung finden. (D. R. P. 488 681 Kl. 12 p vom 27/2. 1927, ausg. 6/1. 1930.)

ALTPETER.

**J. D. Riedel-E. de Haen Akt.-Ges.**, Berlin-Britz, *Darstellung von N-Halogenalkenylderivaten des Norcodeins*, dad. gek., daß man Norcodein (I) mit  $\gamma$ -Chlor- oder Bromallylhalogeniden behandelt. — Z. B. wird eine Lsg. von I in Chlf. mit  $\gamma$ -Chlorallylchlorid mehrere Stdn. auf 80° im geschlossenen Gefäß erwärmt, die Fl. eingedampft, der Rückstand mit verd.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  gel. u. die Lsg. mit wss.  $\text{NaNO}_2$ -Lsg. versetzt. Das nach einigen Stdn. abgeschiedene N-Nitrosonorcodein wird abfiltriert, das Filtrat mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. versetzt. Das  $\gamma$ -Chlorallylnorcodein schm. bei 54—56°, das Hydrochlorid bei 120°, das Pikrat bei 124°, das Jodmethylat bei 115°. — In gleicher Weise entsteht  $\gamma$ -Bromallylnorcodein, F. 68—70°, das Hydrochlorid ist hygroskop., das Pikrat schm. bei 127°. — Die Verb. sollen bei der Bekämpfung von Lähmungen des Atemzentrums verwendet werden. (D. R. P. 488 610 Kl. 12 p vom 16/8. 1925, ausg. 7/1. 1930.)

ALTPETER.

**Otto Reinke**, Braunschweig, *Gewinnung vitaminreicher Extrakte aus Spargel oder Spargelabfällen*, dad. gek., daß man die erwähnten Ausgangsstoffe bei 20—62° unter

Zusatz kleinster Mengen Chlf. als Antiseptikum u. Einhalten eines  $pH$ -Wertes mit W. extrahiert u. den Auszug bei  $62^{\circ}$  unter vermindertem Drucke eindampft. — Z. B. werden *Spargel* oder *Spargelschalen* k. abgespritzt, zerkleinert, 2 Stdn. mit k. W. extrahiert. Dann wird unter Zusatz von etwa  $0,1\%$  Chlf. bei  $20^{\circ}$  bis auf  $62^{\circ}$  steigend 2 Stdn. extrahiert, wobei durch Zusatz von Alkali der  $pH$  auf 5 gehalten wird. Hierauf kühlt man schnell ab, filtriert und dampft bei höchstens  $62^{\circ}$  ein. (D. R. P. 489 186 Kl. 12 p vom 13/5. 1926, ausg. 24/1. 1930.)

ALTPETER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Hypophysen-vorderlappenhormonen aus Harn oder wäßrigen Organextrakten* durch Fällen der Lsg. mit einer in W. l. organ. Fl. — Z. B. wird *Harn* auf  $\frac{1}{10}$  des ursprünglichen Vol. eingengt u. mit Ä. erschöpfend extrahiert. Der Ä.-Rückstand kann zur Gewinnung des *Ovarialhormons* aufgearbeitet werden. Die mit Ä. extrahierte Fl. wird mit der 10fachen Menge Aceton versetzt u. der Nd., der das gesuchte *Hormon* enthält, mit W. aufgenommen. Zur weiteren Reinigung wird die Lsg. mit Aceton fraktioniert gefällt. Bei etwa  $40\%$ ig. Aceton-W.-Gemisch bleibt das *Hormon* noch in Lsg., während die Verunreinigungen ausfallen. — Die Fällung kann auch mit  $C_2H_5OH$  durchgeführt werden. Ferner kann die Reinigung durch Behandlung der Lsg. mit Pb-Acetat u. nachfolgendes Einleiten von  $H_2S$  erfolgen. (E. P. 295 680 vom 27/6. 1928, Auszug veröff. 10/10. 1928. D. Prior. 17/8. 1927.)

ALTPETER.

Ludwig Sterner-Rainer, Edelmetallegierungen und Amalgame in der Zahnheilkunde. Berlin: H. Meusser 1930. (VIII, 111 S.) gr. 8°. Lw. M. 10.—.

## G. Analyse. Laboratorium.

**Arthur Schroder**, *Laboratoriumsapparate, Entwicklung im Jahre 1929*. Kurze Beschreibung einiger amerikan. Photometer, Spektrographen, Mikroskope, analyt. Waagen. Ferner erwähnt: ein Zeitschreiber, ein Viscosimeter, Trockenofen, elektr. Extraktionsapp., Hochvakuum-pumpen, Nebenapp. (Instruments 3. 31—34. Jan. 1930.)

SKALIKS.

**A. M. Bessemer**, *Eine einfache Methode zum Ätzen von Glas*. Um auf Reagensgläsern oder Phiolen eine Ätzfläche (etwa zum Schreiben) herzustellen, genügt die Benutzung von Schmirgelleinen. Es wird eine passende Vorr. zum Einklemmen der Gläser beschrieben. (Chemist-Analyst 19. Nr. 1. 23. Jan. San Francisco.) WINK.

**Alan N. Campbell**, *Ein Apparat für die Bestimmung der Löslichkeit*. Vgl. Abbildung im Original. (Journ. chem. Soc., London 1930. 179—80. Jan. Aberdeen, Univ.)

OSTERTAG.

**P. B. Place**, *Apparat zur Aufbewahrung von Gasen*. Mittels Zeichnung u. wörtlicher Beschreibung macht Vf. einen neuen App. bekannt, der für Mustersammlungen von Gasen zu empfehlen ist. (Chemist-Analyst 19. Nr. 1. 17—18. Jan. New York City, Combustion Eng. Corp.)

WINKELMANN.

—, *Etwas über die Beeinflussung der Zersetzungsgeschwindigkeit von Wasserstoff-superoxyd in verdünnter wässriger Lösung durch das von den zur Aufbewahrung der Lösungen dienenden Glasbehältern in Lösung gehende Alkali*. Die Zers. von  $H_2O_2$  wird durch geringe Mengen von Alkali gefördert. 6 verschieden zusammengesetzte Gläser wurden zu einer Kugel mit Steigrohr verblasen, welche mit  $H_2O_2$  gefüllt wurde. Nur die Apparategläser von JENA u. MURANO riefen keine Drucksteigerung in dem Kölbchen hervor. (Glashütte 60. 39. 20/1.)

SALMANG.

**Ralph E. Dunbar**, *Eine sich selbsttätig einstellende Pipettenbürette*. Vf. beschreibt an Hand einer Figur, wie man eine Pipette mit einer Vorratsflasche verbinden u. auf diese Weise eine automat. Bürette herstellen kann. (Chemist-Analyst 19. Nr. 1. 21—22. Jan. Mitchell, So. Dakota, Univ.)

WINKELMANN.

**Howard James**, *Selbsttätige Pipettenfüllvorrichtung*. Wenn man eine Pipette in ungefährlicher Weise mit einer scharfen Fl. füllen will, so stecke man sie in das eine Loch eines Gummistopfens, der auf die Vorratsflasche paßt, während man durch das andere Loch eine Glasröhre führt, an der ein Gummiball sitzt. Mit dieser Vorr. läßt sich die Fl. leicht in die Pipette drücken. (Chemist-Analyst 19. Nr. 1. 20—21. Jan. Crowley, Colo.)

WINKELMANN.

**M. F. Béhar**, *Industrielle Temperaturgeräte, Entwicklung im Jahre 1929*. Amerikan. Meß-, Registrier- u. Kontrollinstrumente. (Instruments 3. 3—13. Jan. 1930.) SKALIKS.

**Wojciech Świątosławski**, *Über die Methoden bei ebullioskopischen und tonometrischen Untersuchungen*. Zusammenfassung früherer Unterss.; vgl. C. 1928. II. 471. 1929. I. 1654. 1714. II. 1037. (Bull. Int. Acad. Polon. Sciences Lettres. Serie A. 1929. 434—96. Okt. Warschau, Techn. Hochsch.) W. A. ROTH.

**Showell C. Dennis und Webster H. Hansen**, *Eine Waage für das chemische Elementarlaboratorium*. Es wird eine leicht zusammenlegbare Waage mit Reitergewichten beschrieben; die Genauigkeit der Waage beträgt ca. 0,01 g, unabhängig von der Belastung. (Journ. chem. Education 7. 127—29. Jan. Philadelphia, Pennsylvania, Girard Coll.) WRESCHNER.

**Willi M. Cohn**, *Über die Durchführung von Untersuchungen im Gebiete hoher Temperaturen*. (Vgl. C. 1929. I. 2902.) Die Ofenbauarten zur Durchführung von Unters. bei hohen Tempp. werden behandelt u. zwar für einzelne Bauarten nur einige charakterist. Typen. Für die Öfen zur Erreichung von Tempp. bis zu 1500° werden meistens Baustoffe der keram. Industrie verwendet. Nur für einige besondere Zwecke wird man zur Verwendung von hochfeuerfesten Oxyden o. dgl. übergehen. Einige mit Brennstoff sowie elektr. betriebene Öfen werden an Hand von Skizzen erläutert. (Metall-Wirtschaft 8. 599—602. 21/6. 1929. Berlin-Dahlem.) WILKE.

**Arthur B. Knoebel**, *Eine allgemeine Methode, um das Stoßen während des Kochens zu verhindern*. Eine 5 mm starke Glasröhre wird so gebogen, daß die Enden sich fast berühren u. in den Kolben gestellt (die beiden Öffnungen nach unten). Diese einfache Vorr. war allen anderen überlegen u. hat sich bei mehreren Tausend Destillationen bewährt. (Chemist-Analyst 19. Nr. 1. 20. Jan. San Francisco, Cal.) WINKELMANN.

**H. L. Kauffman**, *Leichte und schnelle Art, Destillationsflaschen zu reinigen*. Man nimmt einen  $\frac{1}{8}$  oder  $\frac{3}{16}$  Zoll starken u. 12—14 Zoll langen Draht (Kupfer, Stahl, Eisen oder sonst ein gebräuchliches Metall) u. befestigt am einen Ende mittels Fadens Stahlwolle. Mit diesem Wischer lassen sich Destillationskolben schnell u. bequem reinigen. (Chemist-Analyst 19. Nr. 1. 18—20. Jan. Denver, Colorado.) WINK.

**Raymond B. Wailes**, *Ein einfacher Destillierapparat zur Reinigung von Quecksilber*. Die übliche Reinigung des Quecksilbers durch Waschen in verd. HNO<sub>3</sub> genügt für besondere Zwecke nicht. Deswegen hat Vf. einen Dest.-App. konstruiert, der abgebildet u. kurz beschrieben ist. (Chemist-Analyst 19. Nr. 1. 16. Jan. Washington, D. C. Wash. Gas Light Co.) WINKELMANN.

**Hans Norbert Naumann**, *Untersuchungen über Schnellverdampfung*. I.—III. I. Zur Schnellverdampfung größerer Fl.-Mengen ungeeignet, wegen geringer Leistung u. starker Erhitzung der verdampfenden Lsg., ist das Verdampfen über offener Flamme u. auf dem Wasserbad bei Höchstleistungen von 1,09 bzw. 0,3 l/Stde. Es werden die Schnellverdampfungsvakuumapp. von SCHULZE-TOLLENS u. SCHMALFUSS-JANTZEN untersucht. Ersterer besitzt bei einer Leistung von 4,8 l/Stde. den Nachteil schlechter Reinigungsmöglichkeit, letzterer ist bei einer Leistung von 2,1 l/Stde. nur für hohe Verdampfungsleistungen bei relativ niedrigen Tempp. der zu verdampfenden Lsgg. geeignet. Die Schnellverdampfung großer Fl.-Mengen erfolgt mittels einer modifizierten Apparatur. Optimale Leistung für W. 1,86 l/Stde., im Dauerbetrieb 1,59 l/Stde., Badtemp. 96 $\frac{1}{2}$ °, Temp. der zu verdampfenden Lsg. 25°. Wärmeschädigung temperaturempfindlicher Lsgg. von Traubenzucker u. Malonsäure (Siedetemp. im Kolben 20—30°, 19—22 mm Hg) tritt nicht ein, wenn die zu verdampfende Lsg. mittels Siedecapillare dauernd gut durchlüftet wird. Hierfür bewährte sich eine Kanüle aus rostfreiem Kruppstahl von 0,45 mm Durchmesser. II. Bei Verdampfung kleinerer Fl.-Mengen (bis 10 ccm) im flachen Schälchen auf dem Wasserbad beträgt die Leistung 0,023 l/Stde., Temp. der Lsg. 80—90°, bei temperaturempfindlichen Lsgg. im geheizten Vakuumexsiccator 0,01 l/Stde., Temp. 20—30°. Siedeverzug wird verhindert durch elektr. Oberheizung (Glühbirne oder Spulenheizkörper). Zur volumetr. Einengung kleiner Fl.-Mengen wird ein Abdampfschälchen mit kleinem zylindr. Fortsatz in der Mitte des Bodens beschrieben. III. Das beschriebene neue Verf. dient zur Herst. eines kontinuierlich-automat. Betriebes bei Vakuumverdampfungsapp. durch Ableiten des Kondensats in die Wasserstrahlpumpe. Eine Ablaufvorr. mit Dreibegehahn ermöglicht quantitativen Auffangen u. Entleeren des Kondensats. Es wird eine neue Form des Liebigkühlers angegeben. Der in I. angeführte Vakuumverdampfungsapp. wird weiter verbessert. Die Verdampfungsleistung für W. beträgt 2,8 l/Stde., Kolbeninnentemp. 20°. (Biochem. Ztschr. 216. 136—53. 154—64. 217. 409—20. 20/1. Berlin, I. Medizin. Univ.-Klinik.) SIMON.

**B. T. Effinger**, *Ein bewährter Schwefelwasserstoff-Entwicklungsapparat*. Eine hohe, schmale Flasche hat in  $\frac{1}{4}$  ihrer Höhe ein Bleiost, auf dem sich Schwefeleisen befindet. Die obere Öffnung ist durch einen durchlochenden Stopfen verschlossen, durch den eine Glasröhre mit Hahn führt. Dicht über dem Boden befindet sich ein zweites Loch, von dem ein Gummischlauch zu einer kleineren Flasche mit verd. HCl führt. Hebt man die HCl-Flasche an, so fließt soviel HCl in die hohe Flasche über, daß sie mit dem Schwefeleisen in Berührung kommt u.  $H_2S$  entwickelt. (Chemist-Analyst 19. Nr. 1. 22—23. Jan. Seattle, Wash.)

WINKELMANN.

**E. S. Lincoln**, *Elektrische Instrumente, Entwicklung im Jahre 1929*. In der Hauptsache Verfeinerungen der vorjährigen Konstruktionen. (Instruments 3. 35—37. Jan. 1930.)

SKALIKS.

**Horst Teichmann**, *Über die Messung schwacher Wechselströme mit Hilfe von Tellur-Platinthermoelementen*. Es wird die Herst. von Te-Pt-Thermoelementen beschrieben, u. eine hochempfindliche Vorr. zur Messung schwacher Wechselströme mit Hilfe derartiger Elemente angegeben. (Ztschr. Physik 59. 615—22. 1/1. Dresden, Physikal. Inst. d. Sächs. T. H.)

LESZYNSKI.

**Henry F. Kurtz**, *Ein neuer Quarzspektrograph*. Beschreibung einer neuen Konstruktion eines Quarzspektrographen. (Journ. opt. Soc. America 19. 378—83. Dez. 1929. Rochester, N. Y., Scientific. Bureau Bausch a. Lomb Optical Comp.)

EITZ.

**K. Seiler**, *Der Taschenpolarisationsapparat der Askania-Werke*. (Pharmac. Acta Helv. 4. 132—34. 31/8. 1929.)

HARMS.

**Lauriston S. Taylor**, *Untersuchung des Blendensystems der Standard-Ionisationskammer für Röntgenintensitätsmessung*. Für genaue Messung der Strahlungsintensität einer Röntgenröhre mittels Ionisationskammer ist die Abgrenzung des durchstrahlten Luftvolumens erforderlich. Der Strahlengang von einer punktförmigen u. von einer ausgedehnten Strahlungsquelle wird diskutiert. Im ersten Falle gilt das Gesetz des Quadrat. Abfalles in bezug auf den Abstand von der Lichtquelle, im zweiten auf den Abstand von der Eintrittsblende. Experimentell wird mit 10-mm-Blenden mit verschiedenen scharfen Rändern gearbeitet; zwischen ihrer Wirksamkeit wird kein Unterschied gefunden. Die Prüfung des Quadrat. Abfalles wird unter weitgehender Variation der Entfernungen durchgeführt. Keiner der beiden theoret. Abstände gibt den Intensitätsabfall im ganzen Bereich wieder. Die Strahlung erweist sich über den ganzen Blendenquerschnitt als homogen. Diskussion der zwischen den Messungen anderer Autoren aufgetretenen Widersprüche zeigt, daß sie in den zu erwartenden Grenzen liegen. Die Intensität der von der Antikathode außerhalb des Brennfleckes herührenden falschen Strahlung wird bestimmt, u. ihr Einfluß in eigenen u. fremden Messungen erörtert. (Bureau Standards Journ. Res. 3. 807—27. Nov. 1929. Washington.)

EISENSCHITZ.

**Jean J. Trillat**, *Eine neue Apparatur für die industrielle Anwendung der ultravioletten Strahlen*. Nach ausführlicher Besprechung der beim Arbeiten mit Ultraviolettlampen u. U. zu beachtenden Fehlerquellen beschreibt Vf. eine für industrielle Zwecke hergestellte Einrichtung (3 Abb.), deren wesentliche Merkmale sind: Der zylindr. Quarzbrenner von sehr großer Kapazität (2 KW), (die Kapazitätserhöhung gegenüber den gewöhnlichen Brennern bezweckt eine Abkürzung der Versuchsdauer), die Brennerventilation, welche gleichzeitig die ozonisierte Luft zu entfernen u. die Unters.-Proben abzukühlen ermöglicht. In 6 cm Abstand vom Brenner wurde eine Temp. von 50°, in 12 cm Entfernung eine solche von 39° gemessen bei 200 V u. 12,5 Amp. Die Ultraviolettrahlung umfaßt das Gebiet unterhalb 4000 Å etwa, die sichtbare Strahlung dasjenige von 4000 bis 8000 Å u. das Infrarot dasjenige oberhalb 8000 Å. Die beschriebene Apparatur eignet sich u. a. zum Gebrauche in der Papier-, Textil-, Farbstoff-, Kautschuk-, sowie Lack- u. Farbenindustrie. (Science et Ind. 14. 2—3, Jan.)

MICHEL.

**A. H. Pfund**, *Ein neuer Photometerkopf*. An Stelle einer gebrochenen, versilberten oder platinieren Glasplatte kann eine blanke Glasplatte als Photometerkopf verwendet werden, vorausgesetzt, daß sie in einer geraden Kante gebrochen ist. Herst. u. Anwendungsmöglichkeiten werden beschrieben. (Journ. opt. Soc. America 19. 387—89. Dez. 1929. Baltimore, JOHN HOPKINS Univ. Maryland.)

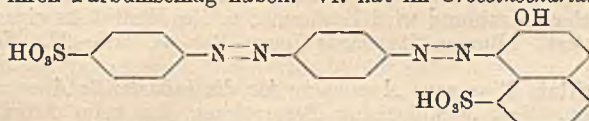
EISENSCHITZ.

**Florence Fenwick und Elizabeth Gilman**, *Die Verwendung der Antimon-Antimontrioxydelektrode zur Bestimmung der Dissoziationskonstanten bei einigen Lokalanästhetica und verwandten Verbindungen*. Bei vier neuen (noch nicht veröffentlichten) Lokalanästhetica der Naphthalinreihe wurden  $p_H$ -Bestst. mit der früher (C. 1928.

II. 2489) beschriebenen Sb-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Elektrode ausgeführt u. die *K*-Werte der entsprechenden Basen berechnet. Zum Vergleich wurden einige besser bekannte Verbb. ähnlicher Struktur auf die gleiche Weise untersucht. Auch Vergleichsmessungen mit der H-Elektrode wurden ausgeführt. Die Basizität der untersuchten Stoffe nahm in derselben Weise zu wie die anästhet. Wrkg. Die Beziehungen zwischen Basizität u. chem. Struktur entsprachen den Ergebnissen von VLIET u. ADAMS (C. 1926. II. 1751). Die mit der H-Elektrode erhaltenen Werte waren fehlerhaft. (Journ. biol. Chemistry 84. 605—28. Nov. 1929. New Haven, Yale Univ.) WRESCHNER.

J. Leroide, *Die in der Azidimetrie und Alkalimetrie gebräuchlichen Farbindicatoren*. Es werden die Konst., die Empfindlichkeit u. der Rk.-Bereich der Farbindicatoren besprochen. Da in den zu titrierenden Lsgg. aber nicht nur H<sup>+</sup> bzw. OH<sup>-</sup>-Ionen, sondern auch verschiedene andere Bestandteile vorkommen, die mit manchen Indicatoren reagieren können, so kommen von den vielen existierenden Farbstoffen prakt. nur wenige in Frage. Folgende Indicatoren sind am wichtigsten: 1. *Thymolblau* (pH = 1,2—2,8), 2. *Methylorange* (pH = 2,9—4), 3. *Methylrot* (pH = 4—6), 4. *Bromthymolblau* (pH = 6—7,6), 5. *Neutralrot* (pH = 6,8—8), 6. *Phenolphthalein* (pH = 8,2—10), 7. *Thymolphthalein* (pH = 9—10,5), 8. *Alizarinengelb* (pH = 10—12), 9. *Nitramin* (pH = 11—13). Von 1., 3. u. 4. löse man je 0,1 g feingepulverte Substanz in 4,3 bzw. 7,4 bzw. 3,2 ccm  $\frac{1}{20}$ -n. Sodalsg. Für die anderen Farbstoffe empfehlen sich folgende Konz.: 0,1 g Na-Salz von 2. in 100 ccm W.; 6. als 0,1<sup>o</sup>/<sub>10</sub>ig. alkoh. Lsg. (A. von 60<sup>o</sup>/<sub>10</sub>); 7. u. 9. als 0,1<sup>o</sup>/<sub>10</sub>ig. alkoh. Lsg.; 8. als 1<sup>o</sup>/<sub>10</sub>ig. wss. Lsg. des Na-Salzes. Alle starken Säuren u. Basen werden mit Indicatoren titriert, welche ihren Umschlagpunkt in der Nähe von pH = 7 haben. Fluorwasserstoff u. Siliciumfluorwasserstoff werden mit *Phthalein* bestimmt, für organ. Oxy Säuren u. Säuren mit hohem Molekulargewicht nimmt man Phenolphthalein. Basen, deren Dissoziationsgrad größer als  $3 \times 10^{-6}$  ist, können mit 0,2<sup>o</sup>/<sub>10</sub> Genauigkeit mit 0,01-n. HCl u. Methylrot titriert werden. Basen, deren Dissoziationskonstante über  $10^{-6}$  liegt, werden mit 0,2—0,5<sup>o</sup>/<sub>10</sub> Genauigkeit mit 0,1-n. HCl u. *Bromkresolblau* am besten titriert. Mit n. HCl könnte man eine schwache Base wie *Anilin* ( $K = 4,6 \times 10^{-10}$ ) titrieren (*Congorot*papier). Für die Titration von Alkaloiden verwendet man zweckmäßig *Thymolblau* oder *Methylrot*. (Ann. Chim. analyt. Chim. appl. 12. [2] 1—13. 15/1. Paris, Ecole de phys. et chimic.) WINKELMANN.

J. Prosz, *Über die Aktivität der Ionen in konzentrierten Lösungen*. Unters. von [H<sup>+</sup>]-Aktivitäten in konz. Lsgg. nach der Indicatorenmethode sind noch nicht ausgeführt worden, weil keine Indicatorenfarbstoffe bekannt waren, die in sehr stark saurem Gebiet ihren Farbumschlag haben. Vf. hat im *Croceinscharlach 3 B*:



einen geeigneten Farbstoff gefunden, dieser hat als Indicator ein Umschlagsgebiet von pH = -0,3 bis ca. -1. Für das pH-Intervall von +1,0 bis -0,3 besitzen wir auch einen geeigneten Farbstoff u. zwar das *Neutralrot* (Dimethyldiaminophenazin). Dieser Indicator hat seinen gewöhnlichen Umschlag bei pH = 6,8 bis 8,0, verändert aber seine bei pH = 1,0 rote Farbe nochmals (über pH = ±0,0: blauviolett) bei pH -0,3 ins Blaue. Wenn man die [H<sup>+</sup>]-Aktivität starker Säuren (z. B. HCl) in konz. Lsgg. mit Hilfe des neuen Indicators bzw. des Neutralrots colorimet. verfolgen will, so beobachtet man zuerst, daß die Farbe des Indicators mit wachsender Säurekonz. stets saurer wird, trotzdem die Kurve der spezif. Leitfähigkeit bei ca. 5,5-n. HCl ein Maximum zeigt, u. man nach der älteren Theorie erwarten müßte, daß oberhalb dieser Konz. wegen des sogenannten Dissoziationsrückganges der Säure der Farbstoff wieder eine weniger saure Farbe annimmt. Der experimentelle Beweis, daß die Aktivitäten in konz. Lsgg. starker Säuren stets zunehmen u. sogar enorme Werte erreichen, ist früher schon von LEWIS erbracht worden, u. diese Indicatormethode scheint seine Meßergebnisse an galvan. Ketten zu bestätigen. LEWIS gelangt auch auf rein thermodynam. Wege zum selben Ergebnis. Merkwürdig ist auch das Verh. dieser Indicatoren in schwachen Säuren. Der Scharlachindicator bleibt in Essigsäurelsgg. u. auch in 96<sup>o</sup>/<sub>10</sub>ig. Eisessig rot, das Neutralrot aber wird mit steigender Konz. dieser Säure immer blauer (saure Rk.). Auch die n. Indicatoren, z. B. die der SÖRENSSENSCHEN Serie zeigen ähnliche Eig. Es kann angenommen werden, daß die verwendeten Indicatoren als schwache u. ganz schwache Säuren in Medien kleiner DE. (Eisessig DE. = 9,7) nicht

mehr zu dissoziieren vermögen. Vf. beobachtete auch, daß viele saure Indicatoren in säurefreien organ. Lösungsm. niederer DE., sofern sie in solchen l. sind, immer ihre saure Farbe annehmen. Der Salzeffekt läßt sich mit Hilfe des Scharlachindicators bzw. Neutralrots in sauren Lsgg. auch bis zu höheren Konz. verfolgen. (Mitt. berg- u. hüttenmänn. Abt. Hochschule Berg- u. Forstwesen zu Sopron, Ungarn 1929. 6 Seiten Sep.)

WRESCHNER.

**M. Pirani und v. Wangenheim**, *Über ein Verfahren zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit pulverförmiger Körper bei hohen Temperaturen*. Die Unters. entspringt dem Bedürfnis nach wärmetech. Vervollkommnung der Isolation hoch erhitzter Öfen. Es wird ein Apparat zur Messung des Wärmeleitvermögens pulverförmiger Substanzen zwischen  $100^{\circ}$  u.  $1000^{\circ}$  beschrieben (Figuren). Dieser beruht auf Beobachtung der radialen Wärmeströmung in einem Zylinder. Er gestattet nach Eichung die Wärmeleitung unbekannter Substanzen durch Beobachtung einer elektr. Leistungsgröße u. der Innentemp. des Heizkörpers ohne Rechnung anzugeben. Als Beispiele werden Messungen an Korafin, Quarzscherben, Seesand, Kieselgur u. Karborundum verschiedener Art wiedergegeben. (Ztschr. techn. Physik 10. 413—24. 1929.) KYR.

**Hobart M. Kraner und Ray A. Snyder**, *Ein Apparat zur Bestimmung adsorbierender Luft*. Die Luft wird aus der erhitzten Probe mittels einer Töppler-Hg-Pumpe herausgepumpt. Bei Entgasung bei verschiedenen Temp. wurde keine Vermehrung der Gase beim Versuchsdruck u. beim Siedepunkt des W. bemerkt. Die Apparatur gestattet die Gasbest. in Stoffen aller Art, ebenfalls die Best. der Porosität. (Journ. Amer. ceram. Soc. 13. 11—15. Jan. East Pittsburgh, Pa., Westinghouse Elec. & Mfg. Co.)

SALMANG.

**Henry F. Smyth**, *Die Bestimmung kleiner Mengen von Benzoldämpfen in Luft*. Auffällige Beschreibung u. Apparatur der auf dem Nitriv. (Auffangung des Benzols in  $\text{HNO}_3$  in besonderer Vorr.) beruhenden Arbeitsweise, spezif. für Bzl. auch in Ggw. von Äthyl-, Butyl- u. Amylacetaten u. -alkoholaten, sowie Paraffin-KW-stoffen. Bei unter 6 mg/l liegt die Genauigkeit des Verf. bei 99—100%. Eine Modifikation des Verf. bei Ggw. von Toluol führte zu Werten von 86—100% des wirklichen Bzl.-Geb. (Journ. ind. Hygiene 11. 338—48. Dez. 1929. Univ. of Pennsylvania.) GROSZFELD.

#### Elemente und anorganische Verbindungen.

**Hugo Ditz und Rudolf May**, *Die chlorometrische, bromometrische und jodometrische Bestimmung des bleichenden Chlors in Hypochloriten (Bleichlaugen) und im Chlorkalk*. I. Nach einer allgemeinen Einleitung werden die in der Literatur angeführten halogenometr. Best.-Methoden des bleichenden Chlors charakterisiert, sodann werden Vers. mittgeteilt, die eine vergleichende Nachprüfung der Methode von PENOT-LUNGE, der jodometr. Methode u. der Methode von KOLTHOFF zum Ziele hatten. Es ergab sich, daß die von RODT abgeänderte PENOT-LUNGE-Methode u. die jodometr. die größte Empfindlichkeit zeigten. (Ztschr. analyt. Chem. 79. 333—45. Prag, Deutsche Techn. Hochschule.)

WINKELMANN.

**Kurt Heller**, *Über Halogenbestimmung nach der Methode von O. Gasparini*. III. Mitt. (II. vgl. C. 1929. II. 1944.) Die Red. von Perchloraten durch Elektrolyse in genügend konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  an Pt-Elektroden kann so erklärt werden, daß eine intermediäre Red. zu  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$  u. durch Übertragungskatalyse eine Red. des Perchlorats stattfindet. Die Red. wird auch durch gewisse N-Verbb. erreicht u. durch die Anwesenheit von Pt bzw. seiner Verbb. beschleunigt. Nach dem Prinzip von GASPARINI lassen sich Cl-Bestst. in Chloriden, Chloraten, Perchloraten u. vielen organ. Verbb. gut durchführen, wenn man als Elektrodenfl. 4 Teile  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1,84) + 1 Teil  $\text{HNO}_3$  (1,52) verwendet u.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. vorlegt. Die Methode versagt bei leicht sublimierenden Substanzen. Bei der Analyse von Benzoylbenzoesäure-, Phthalsäure- u. Anthrachinonderivv. ist sie unzuverlässig. (Ztschr. analyt. Chem. 79. 256—70. 1929. Prag, Deutsche Univ.)

WINKELMANN.

**Fred C. Koch**, *Ein veränderter van Slyke-Amino-Stickstoffapparat*. Bei dem von VAN SLYKE (C. 1916. I. 353) angegebenen App. sind einige Fehlerquellen vorhanden: Die etwas rohe Methode bei der Messung der zu analysierenden Fl. u. die Gefahr von Gasverlusten durch den Zweiweghahn u. durch Gasansammlung an unzuweckmäßigen Stellen. Vf. gibt die schemat. Zeichnung eines etwas veränderten App., der eine OSTWALD-Pipette u. Hähne von verbesserter Form enthält. Der Seitenarm zur Einführung von Caprylalkohol ist bei der neuen Form des App. ganz weggelassen. Vf. fand, daß man das Schäumen auch verhindern kann, wenn dem Eisessig kurz

vor Gebrauch 0,5—1% Caprylalkohol zugesetzt werden. (Journ. biol. Chemistry 84. 601—03. Nov. 1929. Chicago, Univ.) WRESCHNER.

**S. N. Blumstein**, *Zur Methodik der quantitativen Bestimmung des Stickstoffs in Gasgemischen*. Vf. beschreibt eine Apparatur zur Best. von Stickstoff in Gasgemischen, die sich besonders bei der Arbeit mit kleinen Gas Mengen, z. B. den Gasen einer Mineralquelle bewährt hat. Der App. ist von einfacher Konstruktion aus Teilen, die in jedem Laboratorium vorhanden sind, zusammensetzbar. Das Gas läßt sich bequem in ihn überleiten u. in kleinen Mengen abfüllen. (Ztschr. analyt. Chem. 79. 324—33. Kasan, Univ.) WINKELMANN.

**W. T. Schrenk und W. H. Ode**, *Bestimmung von Kieselsäure in Gegenwart von Flußspat*. Flußspat kann durch Behandlung mit einer Mischung von  $\text{HClO}_4$  u.  $\text{B(OH)}_3$  ohne  $\text{SiO}_2$ -Verluste zers. werden. Die Methode arbeitet schnell u. genau. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 1. 201—02. 15/10. 1929. Rolla, Mo., Univ.) SALMANG.

**Alfred Kundert**, *Bestimmung kleiner Mengen Silber in Pyrolusit*. Man bringe etwa 100 g feingepulvertes Erz in eine 1000 ccm-Meßflasche, füge 100 ccm  $\text{HCl}$  (1,20) hinzu, erhitze, dekantiere die Lsg. in ein Literbecherglas u. wiederhole dies, bis der Rückstand weiß geworden ist. Um etwa mitdekantierte feine Partikelchen zu lösen, erhitze man nach erneuter Zugabe von  $\text{HCl}$  nochmals, wasche den Rückstand aus u. vereinige die Waschwässer mit der dekantierten Fl., bis man 800 ccm im ganzen hat. Dann wird unter Rühren vorsichtig Ammoniak hinzugefügt, bis ein Nd. entsteht u. die Lsg. schmutzig braun wird. Nach dem Abkühlen wird  $\text{H}_2\text{S}$  eingeleitet, bis der Nd. dunkel gefärbt ist, sodann wird abfiltriert u. einmal mit W., zweimal mit 25 ccm kalter 10%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gewaschen, getrocknet u. bei schwacher Glut in einem Porzellantiegel verascht. Die Asche wird in einem 100 ccm-Becher mit  $\text{HNO}_3$  befeuchtet u. auf einer h. Platte zur Trockne verdampft, wieder mit  $\text{HNO}_3$  benetzt, mit 50 ccm h. W. verd. u.  $\text{HCl}$  hinzugesetzt, bis kein weiterer Nd. mehr entsteht. Nach dem Aufkochen wird filtriert, 2 × mit h. W. gewaschen, das etwas  $\text{HNO}_3$  enthält. Der  $\text{AgCl}$ -Nd. wird durch Übergießen des Filters mit Ammoniak aufgelöst. In der wieder mit  $\text{HNO}_3$  angesäuerten Lsg. kann sodann leicht das  $\text{Ag}$  bestimmt werden. (Chemist-Analyst 19. Nr. 1. 11. Jan. Madison, Wis., French Battery Co.) WINKELMANN.

**G. W. Powel**, *Auflösung schwer schmelzbarer Oxyde*. Die Auflösung von Nickel-erzen mit schwer schmelzbaren Oxydbeimengungen ist nach bisher gebräuchlichen Verff. langwierig. Vf. empfiehlt daher, von dem fein gepulverten Material 1 g mit etwa der doppelten Menge feinsten Schwefelblumen zu vermischen u. im glasierten Porzellantiegel (mit Deckel) zu schmelzen u. sodann einige Min. bei Rotglut zu belassen, worauf meistens eine Auflösung in h. verd.  $\text{HNO}_3$  möglich ist. Mitunter wird man mit den noch untl. Erzteilen die Operation wiederholen müssen. (Chemist-Analyst 19. Nr. 1. 10—11. Jan. Clearfield, Pa., American Mond Nickel Co.) WINKELMANN.

### Organische Substanzen.

**G. C. Kiefer**, *Bemerkungen zur Baryt-Salzsäuremethode bei der Kohlenstoff-Elementaranalyse*. Die Methode, die Substanz im Sauerstoffstrom zu verbrennen, das entstehende  $\text{CO}_2$  in einer abgemessenen  $\text{Ba(OH)}_2$ -Lsg. zu absorbieren u. den Barytüberschuß mit  $\text{HCl}$ -Lsg. zu titrieren, hat sich besonders bei Stoffen mit geringem C-Geh. bewährt. Vf. gibt dazu an Hand von 2 Figg. ausführliche Ratschläge techn. Art. (Chemist-Analyst 19. Nr. 1. 14—15. Jan. Springdale, Pa.) WINKELMANN.

**Alfred Kundert**, *Bestimmung von Glycerin und Äthylenglykol in Radiatorverbindungen*. Der Nachweis u. die Best. des Glycerins in den sog. Äthylenglykol-Radiatorverbb. auf rein chem. Wege bietet Schwierigkeiten. Ein Gemisch von W., Glycerin u. Äthylenglykol kann aber prakt. quantitativ durch fraktionierte Dest. geschieden u. die Identität der Fraktionen durch Best. der spezif. Gewichte sichergestellt werden. Bei vorsichtiger Arbeit genügt einmalige Dest. zur Trennung. Anorgan. Salze scheiden sich entweder aus dem Glycerin ab oder können durch Ausschütteln desselben mit A. bestimmt werden. (Chemist-Analyst 18. No. 3. 5. 1/5. 1929. Madison, Wis., French Battery Co.) BLOCH.

**E. E. Jelley**, *Eine Farbreaktion zwischen Naphtholgelb und Hydrosulfiten. Eine Probe für beide Stoffe*. Man stellt auf Farbstärke einer 0,02%/ig. Naphtholgelblsg. ein u. fügt 0,1 g Na-Hydrosulfit zu, worauf mit Manchestergelb oder dessen Sulfosäure (Naphtholgelb) Rotfärbung erfolgt. Von anderen Farbstoffen färben sich: 2,4,5-Trinitro-1-naphthol blaßlachsröt, 2,4,7-Trinitro-1-naphthol desgleichen, Viktoriagelb orange, Pikrinsäure dunkelbraun, Dinitrosoresorcin purpur,  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphthol u.  $\beta$ -Nitroso-



$\alpha$ -naphthol etwas verblaßt, Aurantia sehr blaß dunkelbraun; Chinolingelb S, Tartrazin, Chrysophenin, Auramin, Säuregelb, Chrysoidin u. Fluorescein werden nicht verändert. Bei Abwesenheit von anderen Farbstoffen sind noch 0,004 mg Naphtholgelb nachweisbar. — Zur umgekehrten Prüfung auf Hydrosulfit gibt man zu 1 ccm Lsg. einige ccm  $\text{NH}_3$ -Lsg., die 0,02% Naphtholgelb enthält. Rotfärbung zeigt Hydrosulfit an. Keine Rk. mit Na-Formaldehydsulfoxylat,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , Polythionaten,  $\text{NH}_2\text{OH}$  oder  $\text{NH}_2\cdot\text{NH}_2$ , SnCl<sub>4</sub>, Ti-Salzen,  $\text{FeSO}_4$  oder Na-Amalgam. (Analyst 55. 34—35. Jan. Wealdstone, Kodak Ltd.) GROSZFELD.

**Hans J. Fuchs**, *Einige Verbesserungen der colorimetrischen Milchsäurebestimmung nach Mendel-Goldscheider*. Die Rk. war bisher abhängig von einer Spezialschwefelsäure. Vf. stellte fest, daß mit Konz. der Veratrollsg. bis 22% bei gleichen Mengenverhältnissen unter Verwendung reiner konz. MERCKscher  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (für Mikrokjeldahl N-frei) keine Rotfärbung beim Mischen der beiden Reagenzien nach vorherigem Zusatz von 0,5 ccm dest. W. auftritt; bei höheren Veratrolkonz. beginnt sie sich zu zeigen. Bei Verwendung von 20%ig. Veratrollsg. u. genannter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Originalmengenverhältnis ist der Nachweis von Acetaldehyd oder Formaldehyd wie bei der Originalmethode möglich, die Empfindlichkeit ist auf das Doppelte u. mehr gestiegen. (Biochem. Ztschr. 217. 405—08. 20/1. Berlin, Serochem. Abt. d. Inst. A. v. WASSERMANN.) SIMON.

**H. Besson**, *Polarimetrische Bestimmung der Weinsäure und der Äpfelsäure durch Bildung von Brechmitteln mit Hilfe eines Antimonosalzes*. (Vgl. C. 1927. II. 2216.) Das l. c. angegebene Verf. wird dahin abgeändert, daß der auf Zusatz von NaOH entstehende Nd. nicht wieder in Eg. gel. wird; man füllt auf ein bekanntes Vol. auf u. polarisiert nach Filtration durch ein trockenes Filter. Das Verf. ist ebenso wie für Weinsäure u. Tartrate auch für Äpfelsäure u. ihre Salze verwendbar. Liegen Erdalkalisalze vor, so löst man in HCl, fällt die Erdalkalien mit Ammoncarbonat u. verfäht sonst wie oben. Citronensäure stört nicht, wenn ihre Menge die der opt.-akt. Säure nicht übersteigt. In Ggw. größerer Mengen setzt man eine bekannte Menge Weinsäure zu. Für Äpfelsäure ist  $\alpha_D = 194,54^\circ$ . Bei Ggw. anderer opt.-akt. Körper polarisiert man einmal die Lsg. direkt, dann eine mit Sb-Salz behandelte Probe; die Exaltation beträgt für Weinsäure 261,67°, für Äpfelsäure 207,46°. Mannit stört in unkompensierbarer Weise. (Journ. Pharm. Chim. [8] 10. 536—48. 16/12. 1929. Paris, Fac. de Pharm.) HERTER.

**Walter Deckert**, *Ein Gerät für die quantitative Bestimmung geringster Blausäuremengen in Luft mit Hilfe der Benzidin-Kupferacetatreaktion*. Beschreibung eines Gerätes, das noch 0,002 mg HCN in Luft nachzuweisen u. 4—600 mg in ccm angenähert ( $\pm 25\%$ ) zu bestimmen gestattet. Der App. besteht aus einem Ansaugzylinder, durch den 25 ccm der zu prüfenden Luft durch eine mit Benzidin-Cu-Acetatlg. getränkte Filterscheibe gepreßt werden. Die entstehende Farbtonung wird mit der einer ebenfalls angebrachten Farbskala verglichen u. damit der HCN-Geh. geschätzt. Die Best. dauert nur wenige Sekunden. (Ztschr. Desinfektion 22. 81—86. Febr. Hamburg, Staatl. Hyg.-Inst.) GROSZFELD.

#### Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

**H. Pfeiffer**, *Eine Verbesserung der Technik der Phenoldurchtränkung von Pflanzenzellen zwecks Nachweises von  $\text{SiO}_2$* . Vf. empfiehlt zum Nachweis von  $\text{SiO}_2$  in lebenden Pflanzenzellen die Aufhellung durch k. Phenollsg. Zur Verringerung der Geruchsbelästigung kann eine äth.-alkoh. Kollodiumlsg. dienen. (Ztschr. wiss. Mikroskopie 46. 491—97. Jan.) WINKELMANN.

**U. Hintzelmann**, *Eine Methode zum histochemischen Nachweis von Jod*. Wenn man jodhaltige Organe in Formalin u. Thalliumacetat fixiert, bilden sich im Gewebe gelbe Krystalle von Thallojodid. Man verwendet verd. Formaldehyd u. löst in 100 ccm 1 g Thalloacetat. Die Krystalle werden sowohl von W. wie von A. leicht herausgewaschen. (Ztsch. wiss. Mikroskopie 46. 486—87. Jan.) WINKELMANN.

**Anneliese Niethammer**, *Weitere Untersuchungen über den qualitativen Nachweis von Fetten unter Hervorhebung von Mikromethoden*. (Vgl. auch C. 1929. II. 2081.) Neue Verss. zeigen, daß Fettsäuren ohne Extraktion direkt aus den Geweben sublimiert werden können. Verwendet wurde wieder der KLEIN-WERNERSche Sublimationsapp.; Temp. etwa 270—280°. Untersucht wurden Schnitte aus dem Endosperm von *Cocos nucifera*, Rinderfett, Butter, Samengewebe von *Ricinus communis*, Kotyledonenparenchym von *Oenothera biennis*. Durch Sublimation mit nachfolgender Verseifung können typ. Unterschiede in der Fettsubstanz von alten u. nicht nachgereiften Samen

festgestellt werden. Für die Unters. von Fettprodd. des Handels ist die Methodik gleichfalls brauchbar. (Biochem. Ztschr. 217. 436—39. 20/1. Prag, Inst. f. Botanik, Warenk. u. Techn. Mikroskopie d. Dtsch. Techn. Hochsch.) SIMON.

Walther Zimmermann, *Über eine spezifische Farbenreaktion für Histamin*. Von den biolog. bekannten Imidazolderivv. geben allein Histaminsalze mit kleinen Mengen Kobaltnitrat bei Zusatz von Alkali eine violette Fällung, in größerer Verdünnung eine violette Färbung; sie verschwindet nach kurzer Zeit durch Oxydationswrkg. des Luftsauerstoffs. Bei Histaminkonz. unter 1% muß man ihn deshalb durch Evakuieren im THUNBERG-Röhrchen entfernen. Größere Mengen Ammonsalze dürfen nicht zugegen sein. Beim Imidazol selbst ist der Nd. luftbeständig, von den Purinbasen haben Guanin u. Adenin in höherer Konz. ähnliche Färbungen.

Versuche. 10 mg *Histaminchlorid* + 1 ccm W., 3 Tropfen 1%ig. Cobaltnitratlsg. + 10 Tropfen 2-n. Natronlauge: Violetter Nd., der besonders beim Schütteln mit Luft nach kurzer Zeit verschwindet. — 2 mg *Histaminchlorhydrat* + 1 ccm W. + 3 Tropfen 1%ig. Cobaltnitratlsg. werden im THUNBERG-Röhrchen (C. 1917. I. 786) evakuiert u. 10 Tropfen 2-n. NaOH aus dem Einsatzröhrchen zugemischt. Violettfärbung. Zusatz von 8 mg *Histidinchlorhydrat* stört die Rk. nicht. (Ztschr. physiol. Chem. 186. 260—62. 23/1. Würzburg, Univ.) ZIMMERMANN.

Andrew Hunter und James A. Dauphinee, *Die Arginasemethode zur Bestimmung des Arginins und ihr Gebrauch bei der Analyse der Proteine*. Das Verf. ist bereits von JANSEN (C. 1917. I. 913) vorgeschlagen, von den Vff. eingehend durchgearbeitet u. vielfach verbessert worden u. besteht aus zwei nacheinander verlaufenden Vorgängen: Abspaltung von Harnstoff aus dem Arginin mit Hilfe der Arginase u. Hydrolyse des Harnstoffs mittels Urease.

I. *Darst. u. Best. der Arginase*lsgg. Die Arginase wird durch Extraktion von Rinder-, Kalbs- oder Schweinsleber mit W. oder Glycerin gewonnen. Eine Reinigung des Ferments erwies sich als undurchführbar. Daher gelangten die ursprünglichen Extrakte zur Anwendung. Zur Ermittlung des Arginasegeh. solcher Extrakte stellen Vff. eine Eichkurve auf. Als Arginaseeinheit bezeichnen sie diejenige Fermentmenge die aus 5 ccm einer 31,1 mg Arginin enthaltenden Lsg. bei 37° u.  $p_H = 8,4$  (Phosphatpuffer) in 30 Min. 10% des Arginins spalten. Bzgl. der Darst. der Enzymlsgg. ist folgendes zu bemerken. Die Extraktion der zerkleinerten Leber erfolgt mit der gleichen Menge 75%ig. Glycerins durch 10 Min. langes Schütteln unter Toluol. Die kurze Extraktionsdauer genügt völlig, um das Maximum an Arginase u. das Minimum von Begleitstoffen in Lsg. zu bringen. Bei langer Extraktionsdauer nimmt sogar der Arginasegeh. ab, wahrscheinlich durch fermentativen Abbau. Die Klärung der dickfl. Glycerinauszüge erfolgt durch 5 Min. langes Erhitzen auf 58°, wobei ein großer Teil der gel. Proteine koaguliert wird, so daß die Fl. nach dem Abkühlen einigermaßen gut filtrierbar ist. Das Ferment wird durch diese Behandlung wenig geschädigt. Erst oberhalb 60° setzt eine rasche Zerstörung desselben ein. Die so bereiteten Enzymlsgg. enthalten 80—100 Arginaseeinheiten pro com. Sie werden mit NaOH auf  $p_H = 7$  eingestellt u. sind bei 0° lange Zeit unverändert haltbar. Zur Darst. eines Enzympulvers extrahieren Vff. mit W. u. trocknen die Fl. auf Glasplatten im Luftstrom ein. Das Pulver ist lange Zeit haltbar. 8 Arginaseeinheiten zers. 31,1 mg Arginin in 15 Stdn. quantitativ. Bei analyt. Bestst. empfehlen Vff. jedoch, mit 80 oder mehr Einheiten zu arbeiten.

II. *Best. des Arginins in reiner Lsg. Genauigkeit der Arginase-Ureasemethode*. Bei der Best. des Harnstoffs mittels Urease befolgen Vff. die von FISKE (C. 1916. I. 722) vorgeschlagene Arbeitsweise. Bei der Rücktitration mit  $\frac{1}{20}$ -n. NaOH wird als Indikator eine Mischung von Methylrot u. Methylengrün empfohlen. Es werden durchschnittlich 99,4% der wahren Harnstoffmenge gefunden. — Zur enzymat. Spaltung des Arginins läßt man das Ferment 24 Stdn. bei Zimmertemp. einwirken. säuert mit einigen Tropfen HCl an bis zum Umschlagspunkt des Phenolrots, kocht zur Koagulation der Eiweißstoffe, stellt mit NaOH auf  $p_H = 6,8$  ein u. spaltet weiter mit Urease. Das Ergebnis beträgt im Durchschnitt 98,5% der Theorie. Die gefundenen Zahlen sind daher um 1,5% zu erhöhen. — Die gleichzeitige Einw. der Arginase u. Urease auf Arginin empfiehlt sich nicht.

III. *Anwendung der Arginase zur Best. des Arginingehaltes von Proteinen*. Bei der Anwendung der Methode zur Best. des Arginins in Eiweißhydrolysaten sind folgende Fehlerquellen zu berücksichtigen. a) Das bei der Eiweißhydrolyse gebildete  $NH_3$ , b) das im Leberextrakt (Arginase) enthaltene  $NH_3$ , c) das in der Urease enthaltene

NH<sub>3</sub>, d) das aus dem Leberextrakt durch die Urease entwickelte NH<sub>3</sub>, e) vom Leberextrakt aus den Aminosäuren entbundenes NH<sub>3</sub>. Die Arginase-ssg. enthalten nämlich zuweilen auch geringe Mengen eines desaminierenden Fermentes. Diesen Fehlerquellen muß durch geeignete Kontrollen Rechnung getragen werden. Zur Feststellung der Gesamtkorrektur:  $a + b + c + d + e$  sind 3 Kontrollen erforderlich.  $a$  ist mit einer Probe des Hydrolysats direkt zu bestimmen, was aber nicht immer nötig ist. In einer zweiten Kontrolle wird  $a + b + c$  ermittelt, indem die Best. ohne Urease ausgeführt wird. In einer dritten Kontrolle wird  $b + c + d$  bestimmt, indem nur die beiden Ferment-ssg. ohne Substrat untersucht werden u. schließlich ist  $b$  gesondert zu ermitteln. Da jedoch  $b$  u.  $b + c + d$  lediglich von der Beschaffenheit der Ferment-ssg. abhängen, diese aber sehr beständig sind, brauchen sie für jede Fermentpräparation nur einmal ermittelt zu werden. — Die desaminierende Wrkg. der Arginase-ssg. äußert sich am stärksten bei der Anwendung auf die mit Butyl-A. extrahierten Aminosäuren der Proteinhydrolysate. — Die quantitative *Abspaltung des Arginins aus Gelatine* wird bereits durch 3-std. Kochen mit 20%<sub>ig</sub>. HCl erreicht. Bei längerer Dauer nimmt die Menge der Aminosäure ab. Wenn bei der Hydrolyse wenig Huminstoffe entstehen, so ist ihre Entfernung nicht erforderlich. Andernfalls müssen sie mit Kalk herausgeschafft werden. Da aber Ca-Ionen die Wirksamkeit der Arginase hemmen, muß die Kalkmenge nach Möglichkeit beschränkt werden. Dies wird dadurch erreicht, daß das Hydrolysat erst mit NaOH nahezu neutralisiert wird, bevor man den Kalk zufügt. Man kann auch das Arginin erst nach Fällung mit Phosphorwolframsäure bestimmen, muß dann aber eine Korrektur für die Löslichkeit des Argininsalzes der Phosphorwolframsäure einführen, deren Wert ziemlich unsicher ist. Vff. haben mit ihrem Verf. den Arginingeh. verschiedener Proteine ermittelt u. gelangen zu folgenden Durchschnittszahlen (Prozente Arginin-N des Total-N): *Gelatine* 15,48—15,68%<sub>o</sub>, *Casein* 7,99%<sub>o</sub>, *Edestin* 26,7%<sub>o</sub>, *Gliadin* 4,78—4,82%<sub>o</sub>, *Globin* 7,72%<sub>o</sub>, *Fibrin* 14,31%<sub>o</sub>, *Ovalbumin* 10,36%<sub>o</sub>, *Pepton Witte* 13,85%<sub>o</sub>, *Pepton MERCK* 12,18%<sub>o</sub>. (Journ. biol. Chemistry 85. 627—65. Jan. Toronto, Univ.) OHLE.

**S. L. Lejboff**, *Der Nachweis von Blut mit Hilfe von Benzidindihydrochlorid*. Zu 20 g roher Benzidinbase werden etwa 150 ccm n. HCl zugesetzt. Nach 10 Min. wird abgossen u. noch zweimal je 150 ccm n. HCl zugegeben. Darauf wird viermal mit dest. W. das Sediment gewaschen. Die Fll. werden zusammen filtriert, mit Tierkohle mehrfach geklärt u. auf 600 ccm durch 200 ccm konz. HCl das Benzidindihydrochlorid ausgefällt. Die Krystalle werden von W. u. HCl gereinigt. Man benutzt eine 1%<sub>ig</sub>. Lsg. davon, setzt 1 ccm einer 3%<sub>ig</sub>. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lsg. hinzu u. kann so in 1 ccm Harn oder im Stuhlgang Blut scharf nachweisen. (Journ. Lab. clin. Med. 14. 1187—91. Sept. 1929. New York, Lebanon Hosp. Biochem. Lab.) F. MÜLLER.

**G. C. van Walsem**, *Über den Einfluß minimaler Osmiumsäuremengen bei der Präfixierung von Blutrockenpräparaten*. Vf. hat durch geringen Osmiumsäurezusatz zur fixierenden Lsg. gute Erfolge gehabt. Er gibt eine ausführliche Arbeitsvorschrift an. (Ztschr. wiss. Mikroskopie 46. 478—80. Jan.) WINKELMANN.

**Donald D. van Slyke und Alma Hiller**, *Gasometrische Kontrolle von Standardlösungen für die Hämoglobinbestimmungsmethode nach Palmer*. Entsprechend der Methode der CO-Bindungsfähigkeit des Blutes werden die Standard-ssg. von CO-Hämoglobin durch Austreibung des CO mit Ferricyanid auf ihre Beständigkeit geprüft. Wird die Standard-ssg. mit CO bei 7° gesätt. gehalten im Dunkel, so tritt über 32 Wochen keine Änderung des Hb-Geh. ein. (Journ. biol. Chemistry 84. 211—16. Okt. 1929. New York, Hospital of the Rockefeller Inst. for Med. Res.) MEIER.

**Donald D. van Slyke und Julius Sendroy jr.**, *Gasometrische Bestimmung von Oxalsäure und Calcium. Anwendung der Methode für Serumanalysen*. (Vgl. C. 1927. II. 855.) Das Prinzip der Methode beruht darauf, daß Oxalsäure im VAN-SLYKE-App. mit 2 ccm  $\frac{1}{1}$ -n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. einem Überschuß von KMnO<sub>4</sub>-Lsg. versetzt wird, die aus der Oxalsäure entstehende CO<sub>2</sub> wird aus dem entwickelten Druck u. nach Absorption mit NaOH bestimmt. Diese Methode kann für Ca-Best. nach Fällung des Ca als Oxalat in gleicher Weise gebraucht werden wie für Oxalsäure. Die Fällung des Ca in Serum erfolgt am besten nach vorheriger Enteiweißung mit Trichloressigsäure. (Journ. biol. Chemistry 84. 217—32. Okt. 1929. New York, Hospital of the Rockefeller Inst. for Med. Res.) MEIER.

**P. Fleury und P. Delauney**, *Die Millonsche Reaktion und ihre Anwendung zum Nachweis von Eiweiß im Harn*. Die heute meist angegebene Vorschrift für MILLONS

Reagens ist, eine Lsg. von 1 Teil Hg in 2 Teilen HNO<sub>3</sub>, D. 1,39, mit dem doppelten Vol. W. zu verd.; in der ursprünglichen Vorschrift werden gleiche Mengen Hg u. HNO<sub>3</sub>, D. 1,36, angegeben. Nach der alten Vorschrift ist das Reagens empfindlicher, allerdings tritt die Färbung langsamer ein, ist dann aber länger beständig. Vff. stellten fest, daß Mercurosalz nicht anwesend zu sein braucht; sie empfehlen daher zur Erreichung unbegrenzter Haltbarkeit eine 30%<sub>ig</sub>. Lsg. von Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in HNO<sub>3</sub>, D. 1,39, 1:10 mit W. verd., zum Gebrauch mit 10%<sub>ig</sub>. Lsg. von NaNO<sub>2</sub>, 2 Tropfen auf 1 ccm, zu versetzen. — In der Ausführung von FLORENCE (C. 1926. I. 186), nämlich Ausfällen des Albumins mit Trichloressigsäure, Filtrieren, Prüfen auf dem Filter, werden im Harn manchmal positive Resultate erhalten, wo andere Proben negativ ausfallen, fast immer im Harn Schwangerer. Im übrigen ist die Empfindlichkeit gleich der der Kochprobe u. der HELLERschen Ringprobe. (Journ. Pharmac. Chim. [8] 10. 529—36. 16/12. 1929. Paris, Fac. de Pharm. u. Apoth. d. Assistance publique.)

HERTER.

**Marcel Paget**, *Die Nebennierenpulver und das Arzneibuch*. (Vgl. C. 1928. II. 1346.) Vff. untersuchte 20 *Nebennierenpulver* des Handels u. fand, daß 14 davon nicht den Anforderungen des französ. Arzneibuches (1% *Adrenalin*) genügten. Drei Ursachen hierfür werden aufgezeigt: unsorgfältige Entnahme der frischen Organe beim Schlachten, Trocknen bei zu hoher Temp., die nicht über 5° betragen sollte, u. schließlich die Verwendung von Hammelnebenieren. Diese enthalten nur halb so viel Adrenalin wie die von Rind u. Pferd, u. können nie ein Pulver mit auch nur annähernd 1% Adrenalin liefern. (Journ. Pharmac. Chim. [8] 10. 344—49. 16/10. 1929.)

HERTER.

**Sigrid Erikson**, *Quantitative Bestimmung von Antipyrin und Pyramidon*. Das vom Vff. ausgearbeitete Best.-Verf. für Gemische von Antipyrin u. Pyramidon beruht darauf, daß beide Stoffe in W. wl. Pikrate bilden, während die aus Pyramidon beim Kochen mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> entstehenden Prodd. keine wl. Pikrate geben. Die erhaltenen Analysenresultate sind sehr befriedigend. Zur Best. von Antipyrin löst man 0,2—0,4 g des Antipyrin-Pyramidongemischs in 10 ccm W. in einem tarirten Kolben. Man fügt 10 ccm 3%<sub>ig</sub>. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lsg. zu u. erhitzt, bis der Kolbeninhalt 8 g wiegt. Man kühlt ab u. neutralisiert mit 1/10-n. Lauge. Dann fügt man 50 ccm 1/20-n. Pikrinsäure u. so viel W., daß der Kolbeninhalt 60 g wiegt. Man filtriert. 30 g des Filtrats werden mit 1/10-n. Lauge u. Phenolphthalein titriert. Proz. Antipyrin =  $(50 - 4a) \cdot 100 \cdot 0,0094/s$  ( $a$  = bei der Titration verbrauchte ccm 1/10-n. Lauge,  $s$  = Einwaage). — Zur Best. von Pyramidon löst man dieselbe Menge des Gemischs wie sie zur Antipyrinbest. verwendet wurde, in 10 ccm W. Man setzt 50 ccm 1/20-n. Pikrinsäure zu u. erhitzt, bis der Kolbeninhalt 50 g wiegt. Dann bleibt der Kolben 2—3 Stdn. verschlossen in Eis-W. stehen. Filtrieren. 25 g des Filtrats mit Phenolphthalein u. 1/10-n. Lauge titrieren. Proz. Pyramidon =  $4(a - b) \cdot 100 \cdot 0,0116/s$  ( $a$  = bei der Antipyrinbest. zur Titration verbrauchte ccm 1/10-n. Lauge,  $b$  = bei der Pyramidonbest. zur Titration verbrauchte ccm 1/10-n. Lauge,  $s$  = Einwaage). (Svensk farmac. Tidskr. 34. 1—7. 10/1. Nordische Spezialitätenkommission.)

WILLSTÄEDT.

**C. A. Rojahn und Fr. Struffmann**, *Analysengang zur Ausmittlung von Salben-, Liniment- und Pflasterbestandteilen*. V. (IV. vgl. C. 1929. II. 2072.) Vff. geben einen Analysengang zur Ausmittlung von 88 *Fetten, Wachsen, Balsamen, Harzen* (unter Berücksichtigung auch der nicht in Salben u. Pflastern vorkommenden), *Mineralfetten, Teerprodukten, Seifen, Pflastern, Schleim-, Stärke- u. Eiweißstoffen*, der sich an frühere Analysengänge pharmazeut. wichtiger Stoffe (l. c.) anschließt. Der Gang umfaßt 30 Vorproben u. einen in 4 Tabellen niedergelegten Trennungsgang. Die Identitätsrkk. der behandelten Stoffe sind angegeben, der Grad ihrer Eindeutigkeit bezeichnet. Außerdem werden in Tabellen angegeben die Löslichkeitsverhältnisse der Balsame, Harze u. Gummiharze, das Verh. gegen die Hauptreagenzien der Harze usw., der Stoffe mit ähnlichem Verh. u. der Schleim- u. Eiweißstoffe, schließlich die Konstanten der Fette u. die Zus. der wichtigsten Salben, Pflaster u. Linimente. (Apoth.-Ztg. 44. 1566 bis 1570. 1589—91. 1620—26. 1633—38. 28/12. 1929. Halle, Chem. u. Pharm. Inst. d. Univ.)

HERTER.

Charles Joseph Brockman, *Qualitative analysis*. Boston: Ginn 1930. (206 S.) flex. fab. \$ 2.20.

[russ.] S. G. Mokruschin, *Leitfaden zum praktischen Arbeiten in der anorganischen Chemie*. Swerdlowsk: Studiumverlag 1929. (108, 4 S.)

Fritz Pregl, *Die quantitative organ. Mikroanalyse*. 3. durchges. wesentl. verm. u. z. Tl. umgearb. Aufl. Berlin: J. Springer 1930. (XII, 256 S. gr. 8°. Lw. M. 19.80.)

## H. Angewandte Chemie.

### I. Allgemeine chemische Technologie.

**Wehr, Sicherheitsmaßnahmen gegen das Erfrieren des Kühlwassers bei Kraftfahrzeugen.** Es werden die Gefrierpunkte von *Spiritus-W.*-Mischungen verschiedener Konz. angegeben, wie sie zur Verhütung des Einfrierens von Autokühlern verwendet werden. Ein Glycerinzusatz zum Gemisch vermindert die Verdunstung des Spiritus, ohne den Gefrierpunkt wesentlich zu beeinflussen. Daneben wird die Verwendung von *Glyssantin* empfohlen, das gegenüber Spiritus oder den von anderer Seite empfohlenen konz.  $\text{CaCl}_2$ -Lsgg. viele Vorteile aufweist. (Allg. Brauer- u. Hopfen-Ztg. 69. 1553. 7/12. 1929. Berlin.) RÖLL.

—, *Schutz des Automobilmotors vor Frost.* In einer Tabelle werden die Gefrierpunkte von Mischung von A.,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , *Glycerin*, *Glykol* mit W. bei steigender Konz. zusammengestellt, sowie die Eigg., Vor- u. Nachteile der einzelnen Mischungen besprochen. (Lubrication 15. 118—19. Okt. 1929.) RÖLL.

**Von Winkler Chemical Co.,** übert. von: **Walter T. Winckler**, Chicago, V. St. A., *Hitze- und wasserbeständige Massen.*  $\text{SiO}_2$  wird mit geeigneten Flußmitteln, z. B.  $\text{PbO}$ , Borax u.  $\text{CaCO}_3$  oder  $\text{PbO}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  u.  $\text{CaCO}_3$  zusammengesmolzen, gegebenenfalls mit feuerfesten Füllstoffen, wie Asbest, gemischt u. geformt. (A. P. 1743 176 vom 2/2. 1927, ausg. 14/1. 1930.) KÜHLING.

**Schumacherfabrik G. m. b. H.,** Stuttgart, übert. von **Josef Müller**, Weissenstein, Österreich, *Filterplatten und Diaphragmen.* Fein verteilte, hitzebeständige Stoffe, wie Quarz, Sand, Glas, Asbest o. dgl. werden mit in der Hitze plast. Stoffen gemischt; die Mischungen bei einer in der Nähe der FF. der Bindemittel liegenden Temp. zu Platten gepreßt u. diese bei Temp. von 300—400° bis zum Aufhören der Entw. von Dämpfen erhitzt. (A. P. 1742 411 vom 8/7. 1926, ausg. 7/1. 1930. Oe. Prior. 10/7. 1925.) KÜHLING.

**Jacques Duclaux**, Paris, Frankreich, *Herstellung von Ultrafiltermembranen.* Ein Gewebe wird mit Nitrocelluloselg. getränkt. Nach der Verflüchtigung des Lösungsm. u. Erhärten des Films gelangt das Gewebe in ein Koagulierbad, z. B. W. Eine Vorr. wird beschrieben u. an Hand einer schemat. Zeichnung erläutert. (A. P. 1720 670 vom 30/8. 1923, ausg. 16/7. 1929. F. Prior. 11/9. 1922.) KITTLER.

**Maschinenfabrik Eßlingen**, übert. von: **Josef Stoffels**, Eßlingen, *Vorrichtung zum Schmelzen fester Kohlenäure.* Man bringt das feste in Hochdruckbehältern befindliche  $\text{CO}_2$  durch Zufuhr von Wärme zum Schmelzen u. läßt die erhaltene fl.  $\text{CO}_2$  in Stahlflaschen abfließen. Die Schmelzbehälter sind von Mänteln umgeben, durch die als Wärme- bzw. Kälteüberträger eine bei den in Frage kommenden Temp. nicht gefrierende Fl., z. B. A. oder dgl., zirkuliert. Die Stahlflaschen stehen bis zur Höhe ihres Ventiles in einem unter der Schmelzanlage angeordneten Behälter, in den der abgekühlte Kälteüberträger fließt, der dann nach erneuter Wärmeaufnahme durch eine Zentrifugalpumpe wieder in den Kreislauf zurückkehrt u. die aufgenommene Wärme an das feste  $\text{CO}_2$  abgibt. (A. P. 1742 975 vom 29/3. 1929, ausg. 7/1. 1930. D. Prior. 7/4. 1928.) DREWS.

**Carl von Lindes Kältemaschinen und ihre Bedeutung für die Entwicklung der modernen Lagerbierbrauerei.** Berlin: Institut f. Gärungsgewerbe: Gesellschaft f. d. Geschichte u. Bibliographie d. Brauwesens 1929. (64 S.) 4°. = Veröffentlichungen d. Gesellschaft f. d. Geschichte u. Bibliographie d. Brauwesens E. V. M. 3.—.

### II. Gewerbehygiene; Rettungswesen.

**Teutschlaender**, *Das Fohr-Kleinschmidtsche Pechzerstäubungsverfahren als Verfahren zur Verhütung des Pechkrebes in Brikettfabriken.* (Ergebnisse eines Besuches auf Zeche Engelsburg bei Bochum.) Das FOHR-KLEINSCHMIDTSche Verf. besteht in der Hauptsache darin, fl. Pech vermitteltst sinnreich konstruierter Düsen zu zerstäuben u. als rußfeines trocknes Pulver in eine sich um ihre Längsachse drehende Mischtrommel direkt einzublasen, in der es sich, fein verteilt, mit dem gleichzeitig eingeführten Brikettiergut endlich vermischt. Seit Einführung dieses Brikettierverf. konnten auf der damit arbeitenden Zeche Engelsburg keine Fälle von Krebs- u. Pechwarzenbildg.

oder Pechhaut beobachtet werden. Vf. empfiehlt das Verf. als zuverlässigste Methode zur Verhütung des Brikettkrebses u. von Pechstaubkrebs u. hält es auch für Teerdestillationen insofern von hygien. Bedeutung, als das fl. gewonnene Pech aus den Teerblasen durch Rohrleitungen den Brikettfabriken zugeführt werden kann. Die Gelegenheit zur Erwerbung von Krebs wird dadurch in den Teerdestillieren auf die Berührung mit Teer u. dessen Fraktionierungsprod. beschränkt. (Ztschr. Krebsforsch. 30. 231—40. 18/11. 1929. Heidelberg.) FRANK.

**Harry J. Davenport**, Paterson, New Jersey, *Mittel zum Geruchlosmachen und Entfeuchten von Luft*. Das Mittel besteht aus 60% Holzkohle, 30% Erdkalisulfat, 10%  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . Zu den Komponenten gibt man die gleiche Gewichtsmenge W., mischt gut u. hält die Temp. bei ca. 33° u. darüber. Das erhaltene Prod. wird getrocknet. (A. P. 1 741 921 vom 29/10. 1927, ausg. 31/12. 1929.) DREWS.

**Stanley Travis**, England, *Entstaubung*. Beim Ablösen von CaO oder bei ähnlichen Maßnahmen gebildeter Staub wird in W. aufgefangen u. die entstandenen Schlämme werden zur Behandlung neuer Mengen des staubbildenden Gutes verwendet. (F. P. 671 598 vom 16/3. 1929, ausg. 14/12. 1929. E. Prior. 27/3. 1928.) KÜHL.

### III. Elektrotechnik.

**A. Karsten**, *Wasserelektrolyse bei hohem Druck ohne Gaspresserverwendung*. NOEGGERATH (C. 1929. II. 201) hat einen Druckersetzer für Herst. v.  $\text{H}_2$  u.  $\text{O}_2$  herausgebracht, der die Gase bei 150 atü liefert. Elektrolyt 30% KOH, das zers. W. wird automat. ergänzt, so daß die Zus. des Elektrolyten konstant bleibt. Die Apparatur ist aus gewöhnlichen Druckflaschen zusammengestellt. Das eine Gas wird an Nickelelektroden erzeugt, die Druckrohre umgeben konzent. diese innere Elektrode. Druckausgleich verhindert Gasmischung u. gefährlichen Überdruck. Die Messungen der Reichsbahn ergaben bei beschriebener Apparatur einen Leistungsverbrauch von 3 bis 3,5 kWh/cbm für diese Gase. Reinheit ohne Katalysatorreinigung,  $\text{O}_2 = 99,1$ ,  $\text{H}_2 = 99,9\%$ , Raumsparnis eines derartigen Zersetzers sehr groß. Eine Grundfläche von weniger als 2 qm reicht für 120 cbm/h (1 Million cbm in Jahr). Durch diese Entw. der druckelektr. Verff. ist der wirtschaftlichen Verwendung von  $\text{H}_2$  u.  $\text{O}_2$  ein weit größerer Spielraum gegeben als früher. (Chem. Apparatur 17. 3—4. 10/1.) HUBER.

**Siemens & Halske Akt.-Ges.**, Berlin-Siemensstadt (Erfinder: Georg Masing, Berlin), *Verfahren zur Herstellung von Feindrähten, die mit einer isolierenden Lackschicht versehen werden sollen*. Die Verwendung von Kupfer, dem in an sich bekannter Weise vor dem Gießen Calcium in Mengen von etwa 0,5% zugesetzt ist, als Material für Feindrähte, die mit einer isolierenden Lackschicht versehen werden soll. (D. R. P. 490 231 Kl. 75 c vom 28/11. 1926, ausg. 23/1. 1930.) ENGEROFF.

**Compagnie Lorraine de Charbons pour L'Électricité**, Frankreich, *Bogenlampenkohle*. Die Kohle erhält Zusätze von leicht flüchtigen Verbb., wie z. B. Erdalkali- oder Chromfluorid. Eine Mischung ist beispielsweise folgende: 13 Teile  $\text{CaF}_2$ , 10 Teile  $\text{SrF}_2$ , 7 Teile  $\text{BaF}_2$ , 1—3 Teile  $\text{CrF}_3$ , 1—3 Teile Cu-Pulver, 0—0,5 Teile  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , 30—40 Teile Kohle oder Graphit. Gegebenenfalls kann man noch 1—2 Teile  $\text{MgF}_2$  u. 1—2 Teile  $\text{CaTiF}_6$  beifügen. Diese Mischung wird als Paste oder in festem Zustand in die hohle Kohle eingeführt. Im letzteren Falle kann die in Stabform vorliegende Mischung mit einer Umhüllung aus Cu oder Cr versehen sein. (Hierzu vgl. F. P. 662 982; C. 1929. II. 3047, F. P. 640 506; C. 1928. II. 1703, Belg. P. 350 807; C. 1929. I. 2342.) (F. P. 672 728 vom 23/7. 1928, ausg. 6/1. 1930.) DREWS.

**Louis Knecht**, Frankreich, *Tantalelektrode*. Ein Ta-Stab, der durch Pt. u. Cu-Faden leitend an der Kontaktschraube angeschlossen ist, wird mit plast. Isoliermasse (Ebonit) auf einem Teil seiner Länge umgeben. Man erhält eine von Säuren nicht angreifbare Elektrode für elektrolyt. Gleichrichter. (F. P. 672 664 vom 13/7. 1928, ausg. 6/1. 1930.) HEINE.

**H. I. Spanner**, Berlin, und **U. Döring**, Newark, V. St. A., *Elektrische Entladungsröhren*. Auf den Elektroden von Entladungsröhren werden Ndd. von Metallen durch therm. Zers. instabiler Verbb. dieser Metalle, wie Amide u. dergl., gebildet. Die Oberfläche kann durch geeignete chem. Behandlung porig gemacht werden. Es handelt sich besonders um Überzüge aus K, Rb, Cs u. dergl. (E. P. 312 279 vom 23/5. 1929. Prior. 23/5. 1928. Auszug veröff. 17/7. 1929.) HEINE.

[russ.] L. Markowitsch, Akkumulatoren u. galvan. Elemente (Chemische Stromquellen).  
Moskau: „Ogonjek A.-G.“ 1929. (74 S.) Rbl. 0.30.

#### IV. Wasser; Abwasser.

—, *Neue Methoden zur Wasserfiltration*. Textliche u. bildliche Beschreibung der kegelförmigen KREG-COCHRANE-Filter, die für die Filtration industrieller Wässer sehr zu empfehlen sind. (Rev. gén. Teinture, Impression, Blanchiment, Apprêt 8. 51—55. Jan.)  
SPLITTGERBER.

—, *Allgemeine Ratschläge für die Gemeinden zur Anwendung der Fortschritte in der Aufbereitung und Entkeimung von Trinkwasser*. Ausführliche Beschreibung von Methoden zur Verbesserung der physikal. Eigg. des W. (Farbe, Geschmack, Geruch, Trübung), der chem. Eigg. des W. (Belüftung, Entsäuerung, Enthärtung, Enteisenung, Entmanganung, Entchlorung) u. der biolog. u. bakteriolog. Eigg. (Filtration, Erwärmung, ultraviolette Strahlen, Ozonisierung, Chlorierung). (Ann. Hygiène publ. ind. sociale 8. 69—103. Febr.)  
SPLITTGERBER.

—, *Vervollständigung der Enthärtung durch Zeolithe*. Die Firma KREG-COCHRANE enthärtet W. durch Zusatz von Kalk u. Soda, neutralisiert den Überschuß mit Säure u. filtriert sodann über Zeolith. (Rev. gén. Teinture, Impression, Blanchiment, Apprêt 8. 45—51. Jan.)  
SPLITTGERBER.

Edward S. Hopkins und Eugene R. Whitmore, *Über die Ausflockung durch Ferrosulfat*. Es wird die prakt. Anwendung von Ferrosulfat als Flockungsmittel gezeigt, die besonders wirksam ist bei trüben Wässern mit einem pH-Wert über 3,5; Mangan wird jedoch erst von pH = 9,4 ab ausgeschieden. (Ind. engin. Chem. 22. 79—81. Jan.)  
SPLITTGERBER.

R. Stumper, *Anwendung von Bariumaluminat in der Speisewasserbehandlung*. Bariumaluminat bewirkt außer der auch die Magnesia mit erfassenden Enthärtung eine Entölung u. Regulierung der Sulfatkonz. Ausarbeitung der Behandlung als Korrektivverf. ist empfehlenswert. (Wärme 58. 33—39. 53—57. 11/1. Saarbrücken.)  
SPLITTGERBER.

Willem Rudolfs und H. Heukelekian, *Zersetzung von Abwasserschlamm bei 45—55°*. I. *Vorläufige Mitteilungen*. (Vgl. C. 1930. I. 874.) Die Zers. von Abwasserschlamm bei höheren Temp., die dem Optimum der Lebensbedingungen für thermophile Bakterien entsprechen, geht rascher vor sich, u. liefert größere Mengen eines wertvollen Gases, als bei gewöhnlicher Temp. (Ind. engin. Chem. 22. 96—99. Jan. New Brunswick, N. Y.)  
SPLITTGERBER.

A. Heiduschka und H. Römisch, *Beiträge zur Phenolfrage der Abwässer*. Vorliegende Arbeit gibt einen krit. Überblick über die Phenolbest. in den Kokereiabwässern. (Gesundheitsing. 53. 53—60. 25/1. Dresden.)  
SPLITTGERBER.

Josef Muchka, Österreich, *Verfahren und Apparatur zum Sterilisieren von Wasser* Nachtrag zu E. P. 316 965; C. 1930. I. 1194. Das W. wird zunächst sterilisiert, z. B. durch Behandlung mit Cl<sub>2</sub>-Gas, Ca(OCl)<sub>2</sub> oder NaOCl, u. dann vom Cl<sub>2</sub> befreit, z. B. durch Behandlung mit Kohle, entsprechend der Gleichung  
$$C + 2H_2O + 4Cl = 4HCl + CO_2.$$

Die App., die zum Entchlorieren benutzt wird, enthält eine oder mehrere Filterschichten u. ist an Hand mehrerer Zeichnungen beschrieben, die gleichfalls den Gang des Verf. erläutern. (Vgl. E. P. 290 166; C. 1928. II. 2276.) (F. P. 672 383 vom 30/3. 1929, ausg. 27/12. 1929. Oc. Prior. 7/8. 1928.)  
M. F. MÜLLER.

#### V. Anorganische Industrie.

Hans Julius Braun, *Darstellung von metallischem Lithium*. Die Gewinnung des Li zerfällt in den Aufschluß der betreffenden Mineralien, in die Reinigung des Salzes u. in die Red. zu Metall; hierbei ist wieder elektrolyt. u. chem. Red. zu unterscheiden. Da zur Herst. des für die Elektrolyse erforderlichen Lithiumchlorides u. auch für die Darst. chem. reiner Salze zweckmäßig das Li zunächst als Carbonat gewonnen wird, so fällt man aus dem ausgelaugten Mineralaufschluß das Li mit Hilfe von Kaliumcarbonat. Die Reinigung besteht in einem Auflösen von Lithiumcarbonat in Salzsäure u. Weiterbehandlung der Lsg. zwecks Möglichkeit ihrer Verwendung für die Elektrolyse. (Metallbörse 19. 2637—39. 27/11. 1929.)  
KALPERS.

**Sun-Maid Raisin Growers of California**, übert. von: **Thomas W. W. Forrest**, Fresno, Californien, *Apparat zur Erzeugung von Ozon*. Der App. besteht aus einer Kammer mit abnehmbarem Deckel, die einen Lufteinlaß an dem einen u. einen Auslaß am anderen Ende aufweist. Die Kammer ist durch eine durchlöcherete Wand in zwei Teile geteilt, in deren größerem sich die eigentliche Anordnung zur Erzeugung von O<sub>2</sub> befindet. Diese besteht aus in einem Rahmen angeordneten Schichten von abwechselnd dielektr. Material u. zickzackförmig ausgearbeiteten Metallplatten. Letztere sind kleiner als die dielektr. Platten u. sind von den Wänden des Rahmens durch besondere zwischen den dielektr. Platten angeordnete Holzstäbe isoliert. (A. P. 1 743 202 vom 4/10. 1926, ausg. 14/1. 1930.)

DREWS.

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, London, F. Holt und I. A. M. W. Mitchell, Runcorn, *Alkaliperoxyde*, z. B. Natriumperoxyd oder eine Mischung von Natrium- u. Kaliumperoxyden in Pulverform für Atmungsgeräte werden in der Weise hergestellt, daß sie in Ggw. eines Flußmittels, z. B. von ca. 1% NaOH oder KOH, ca. 1 1/2 Stde. behandelt werden, bis unter Vermeidung des Schmelzens eine Agglomerierung eintritt. Die poröse M. wird zu Granalien gemahlen u. entstehendes Pulver in den Prozeß zurückgeführt. Es können auch Katalysatoren, z. B. Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bei der Behandlung zugegeben werden. (E. P. 317 966 vom 23/7. 1928, Auszug veröff. 16/10. 1929.)

HORN.

**General Chemical Co.**, New York, übert. von: **Raymond C. Benner**, Niagara Falls, und **Alfred Paul Thompson**, Jackson Heights, N. Y., *Gewinnung von elementarem Schwefel aus Schwefeldioxyd*. SO<sub>2</sub> oder dieses enthaltende Gase werden mit red. wirkenden Gasen, wie Generatorgas, Wassergas, Leuchtgas, H<sub>2</sub>S u. dgl. bei oberhalb 300° liegenden Temp., gegebenenfalls unter Mitwrg. von Kontaktstoffen, wie Bauxit, behandelt. (A. P. 1 741 551 vom 21/1. 1927, ausg. 31/12. 1929.)

DREWS.

**General Chemical Co.**, New York, übert. von: **Walter S. Allen**, Flushing, N. Y., *Oxydation von Schwefeldioxyd*. SO<sub>2</sub>-haltige Gase werden in Ggw. von O<sub>2</sub> zur Beseitigung eines etwaigen Geh. an As durch mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzten Ilmenit [(FeTi)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] geleitet u. erst darauf durch die üblichen Katalysatoren in SO<sub>3</sub> übergeführt. (A. P. 1 743 700 vom 17/11. 1925, ausg. 14/1. 1930.)

DREWS.

**Mijnbouw en Handels Maatschappij „Wonoh Gedeh“**, Gravenhage, *Gewinnung von Alkalijodid aus jodhaltiger Absorptionskohle*. Die Absorptionskohle wird zunächst mit einem geringen Überschuß von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. gekocht, bis das vorhandene J in Jodid u. Jodat umgesetzt ist. Zuletzt red. man in der Wärme mit einem Gemisch von Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> u. NaHSO<sub>3</sub> u. filtriert von der Kohle ab. (Hierzu vgl. Holl. P. 20 565; C. 1929. II. 3245.) (Holl. P. 20 998 vom 25/10. 1927, ausg. 16/12. 1929.)

DREWS.

**Mijnbouw en Handels Maatschappij „Wonoh Gedeh“**, Gravenhage, *Gewinnung von Jod aus dieses enthaltender Absorptionskohle*. Die Kohle wird mit überschüssiger Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. gekocht u. die Fl. von der Kohle abfiltriert. (Holl. P. 21 026 vom 12/6. 1928, ausg. 16/12. 1929.)

DREWS.

**Mijnbouw en Handels Maatschappij „Wonoh-Gedeh“**, Gravenhage, *Gewinnung von Jod aus dieses enthaltendem Quellwasser*. Zu dem neutralisierten Quell-W. wird eine äußerst geringe Menge Säure u. die ungefähre theoret. Menge KMnO<sub>4</sub> zugegeben, worauf das freigemachte J mit Hilfe von Absorptionskohle u. dgl. aufgenommen wird. (Holl. P. 21 185 vom 10/3. 1928, ausg. 15/1. 1930.)

DREWS.

**Walenty Dominik**, Skierniewice, Polen, *Gleichzeitige Gewinnung von Nitraten und eines Gemisches von Cl<sub>2</sub> und NOCl aus Metallchloriden und wässriger Salpetersäure*. (D. R. P. 483 875 Kl. 12 I vom 23/8. 1925, ausg. 9/10. 1929. Poln. Prior. 11/3. 1925. — C. 1929. I. 3129 [Poln. P. 8587].)

DREWS.

**Southern Electro-Chemical Co.**, New York, übert. von: **Ralph H. Mc Kee**, Leonia, New Jersey, *Konzentrieren von Salpetersäure*. Organ. Verunreinigungen enthaltende wss. HNO<sub>3</sub> wird im Gemisch mit einem fl. Entwässerungsmittel, z. B. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, im Gegenstrom zu einem h. gasförmigen Medium, z. B. überhitztem W.-Dampf, geführt. Die die Anlage verlassenden Gase sollen eine Temp. von ca. 35—80° aufweisen. Je höher der Geh. an organ. Verunreinigungen ist, um so niedriger soll die Temp. der entweichenden Gase sein. Bei Verwendung eines Turmes von 40 Fuß Höhe u. einem Durchmesser von 2 Fuß kann die erhaltene Säure bis zu 97% HNO<sub>3</sub> enthalten. (A. P. 1 740 549 vom 22/8. 1925, ausg. 24/12. 1929.)

DREWS.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., übert. von: **Christoph Beck**, Ludwigshafen, und **Heinrich Diekmann**, Mannheim, *Verflüssigung von Stickoxyden*.



Die Stickoxyde werden in Ggw. einer geringen Menge, ca. 4<sup>o</sup>/<sub>100</sub>, von HNO<sub>3</sub> gekühlt. (A. P. 1 741 906 vom 11/8. 1928, ausg. 31/12. 1929. D. Prior. 18/8. 1927.) DREWS.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Wasserstoff*. Das Verf. des Hauptpatentes wird dahin abgeändert, daß ein Teil der für die Herst. des N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-Gemisches benötigten Luft durch CO<sub>2</sub> ersetzt wird; letzteres kann aus dem Gas gewonnen werden, das bei der Lichtbogenbehandlung entsteht. (E. P. 322 701 vom 22/2. 1929, ausg. 2/1. 1930. Zus. zu E. P. 307 529; C. 1929. II. 84.) DREWS.

**Gesellschaft für Lindes Eismaschinen Akt.-Ges.**, Hölriegelskreuth, *Herstellung von Wasserstoff*. Zur katalyt. Umsetzung von KW-stoffgemischen zu H<sub>2</sub> u. CO<sub>2</sub> verwendet man hochkonz. mindestens 60<sup>o</sup>/<sub>100</sub>ig. KW-stoffe, die frei sind von H<sub>2</sub> u. von Kontaktgiften, u. leitet sie mit einem Überschuß von mindestens 50<sup>o</sup>/<sub>100</sub> W.-Dampf bei ca. 500° über hochempfindliche Kontakte. Aus dem Endprod. werden die Bestandteile durch fraktionierte Kühlung gewonnen. (E. P. 317 731 vom 19/8. 1929, ausg. 16/10. 1929. D. Prior. 20/8. 1928.) DREWS.

**Paul H. Müller**, Hannover, *Kühlen von salzausscheidenden Laugen mittels Luft*, die einen Kanal wagerecht durchströmt, in dem die Lauge hintereinander in mehreren Kühlstufen so herabregnet, daß die Luft mit der heißesten Fl. zuletzt u. mit der in den vorangehenden Kühlstufen bereits abgekühlten Lauge zuerst in Berührung kommt, 1. dad. gek., daß die Lauge durch Mischluftheber aus dem Auffangbehälter der einen Kühlstufe in den Aufgebbehälter der folgenden Kühlstufe gehoben wird. — 5 weitere Ansprüche. (D. R. P. 483 392 Kl. 121 vom 24/1. 1925, ausg. 30/9. 1929.) DREWS.

**Electro Co.**, übert. von: **Charles E. Arnold**, Odessa, Delaware, *Verarbeitung von Mineralien*. K-, Al- u. Fe-Verbb. enthaltende Mineralien werden mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> behandelt. Die freie H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthaltende Lsg. wird konz., wobei FeSO<sub>4</sub> u. Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> sich abscheiden u. abgetrennt werden können. Kühlt man die zurückbleibende Lauge ab, so fällt das in ihr vorhandene K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aus. Will man Kalialaun herstellen, so trennt man die zuerst ausgefallenen Fe- u. Al-Sulfate nicht ab, sondern behandelt das Gemisch der 3 Sulfate in einem Drehrohfen bei unter 500° liegenden Temp. FeSO<sub>4</sub> zers. sich, während K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> noch nicht verändert werden. Das entweichende SO<sub>2</sub> wird nutzbar gemacht. Das nunmehr mit Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verunreinigte Sulfatgemisch wird mit so wenig h. W. ausgelaugt, als zur Bldg. einer konz. Kalialaunlg. nötig ist. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bleibt ungel. zurück. Es kann, falls man das Auslaugen in einer Kugelmühle vornimmt, gleichzeitig in fein verteilter zu Anstrichfarben geeigneter Form gewonnen werden. (A. P. 1 742 191 vom 19/2. 1925, ausg. 7/1. 1930.) DREWS.

**G. A. Blanc**, Rom, *Zersetzen von Silicaten*. Leucit oder andere Silicate werden mit HCl aufgeschlossen. Aus der stark sauren Lsg. kristallisiert AlCl<sub>3</sub> in der Hitze aus, während durch Abkühlen u. Verd. FeCl<sub>3</sub> u. KCl zusammen gewonnen werden. (E. P. 318 067 vom 11/12. 1928, ausg. 19/9. 1929.) HORN.

**Brown Co.**, übert. von: **George A. Richter**, Berlin, New Hampshire, *Entfärbung kaustischer Laugen*. Die Laugen werden durch locker u. ungeordnet liegende Fasern aus  $\alpha$ -Cellulose filtriert. (A. P. 1 742 220 vom 13/2. 1928, ausg. 7/1. 1930.) DREWS.

**Wolff & Co.**, Walsrode, und **Friedrich Frowein**, Bomlitz, *Herstellung von Kaliumnitrat*. (D. R. P. 486 346 Kl. 121 vom 26/5. 1925, ausg. 14/11. 1929. — C. 1927. II. 1607 [Oe. P. 106 983].) DREWS.

**Verein für chemische und metallurgische Produktion**, Aussig a. E., *Darstellung von Kaliumchromaten*, dad. gek., daß Chromeisenstein mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. MgCO<sub>3</sub> enthaltenden Gemischen oder Doppelverbb., zweckmäßig mit K-Mg-Carbonaten, z. B. KHCO<sub>3</sub>·MgCO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O, erhitzt wird. (D. R. P. 481 852 Kl. 12 m vom 1/4. 1923, ausg. 30/8. 1929.) DREWS.

**Verein für chemische und metallurgische Produktion**, Aussig a. E., *Herstellung von reinem Kaliumcarbonat aus Ätzkalilösungen geeigneter Konzentration*, 1. gek. durch unvollständige Carbonisierung der Lauge u. Trennung des abgeschiedenen K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> von der Mutterlauge; 2. dad. gek., daß die Mutterlauge durch Eindampfen oder durch Zusatz von KOH konz. u. erneut mit CO<sub>2</sub> behandelt wird. (D. R. P. 482 253 Kl. 121 vom 9/12. 1922, ausg. 10/9. 1929.) DREWS.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung reiner Natriumsulfide* durch Red. von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Drehofen, dad. gek., daß man zwecks Herst. eines hochwertigen handelsfähigen Prod. das pulverförmige u. zusammengeballte Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in einem Drehrohfen stufenweise red. u. die austretende Schmelze auf Kühlelementen in bekannter Weise zerkleinert. (D. R. P. 488 985 Kl. 12 i vom 4/9. 1924, ausg. 10/1. 1930.) DREWS.

**Kali-Chemie Akt.-Ges.**, Berlin, (Erfinder: J. Marwedel, G. Feld, J. Looser, W. Scholz, Hönningen a. Rh.), *Gewinnung von wasserlöslichen Barium- und Strontiumsalzen aus den durch Auslaugen von BaS und SrS befreiten Rückständen der BaS- und SrS-Fabrikation*, 1. dad. gek., daß man die Rückstände mit einer wss. Lsg. von Mg-, Ca- oder Eisensalzen oder einem Gemisch von diesen bzw. mit Mg-, Ca- oder Fe-Salze enthaltenden Ablaugen gegebenenfalls bei höherer Temp. u. erhöhtem Druck behandelt. — 2 weitere Ansprüche. (D. R. P. 483 514 Kl. 12 m vom 1/8. 1922, ausg. 4/10. 1929.) DREWS.

**T. Twynam**, Teeswold, Yorkshire, *Magnesiumoxyd*. Dolomit wird in HNO<sub>3</sub> gel. u. ein Nd. durch Zugabe von CaO erzeugt. Es kann auch eine zur Lsg. nicht ausreichende Menge Säure verwendet werden, wobei dann Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. SiO<sub>2</sub> ungel. bleiben. In der Lsg. verbleibendes Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> kann durch Eindampfen gewonnen u. als Düngemittel verwendet werden. (E. P. 317 961 vom 19/7. 1928, ausg. 19/9. 1929.) HORN.

**Compagnie de Produits Chimiques et Electrometallurgiques Alais, Froges et Camargue**, Paris, *Herstellung von wasserfreiem Chlormagnesium*. (D. R. 483 393 Kl. 12 m vom 5/8. 1925, ausg. 1/10. 1929. F. Prior. 8/7. 1925. — C. 1926. II. 2104 [E. P. 255 042].) DREWS.

**Chemische Fabriken Oker & Braunschweig Akt.-Ges.**, Oker, Harz (Erfinder **Albert Cobenzl**, Nusslach b. Heidelberg), *Herstellung von eisenfreiem, kristallinischem Tonerdesulfat aus eisenhaltigen Lösungen*, dad. gek., daß die Tonerdesalze aus der zweckmäßig k. gesätt. Lsg. mit CH<sub>3</sub>COOH, HCOOH, CH<sub>3</sub>-CHOH-COOH oder ähnlichen organ. Säuren ausgefällt, sodann nach Abtrennung von der Mutterlauge mit dem gegebenenfalls in W. gel. Fällungsmittel ausgewaschen u. schließlich von diesem durch Trocknen im Vakuum wieder befreit werden. (D. R. P. 483 876 Kl. 12 m vom 26/10. 1924, ausg. 7/10. 1929.) DREWS.

**Chemische Fabriken Oker & Braunschweig Akt.-Ges.**, Oker, Harz (Erfinder: **Albert Cobenzl**, Nusslach b. Heidelberg), *Abscheidung von Tonerdesalz aus Lösungen durch organische Säuren* gemäß D. R. P. 483 876, gek. durch die Abscheidung von bas. Tonerdesulfat aus seinen Lsgg. (D. R. P. 489 935 Kl. 12 m vom 23/5. 1926, ausg. 22/1. 1930. Zus. zu D. R. P. 483 876; vorst. Ref.) DREWS.

**Grasselli Chemical Co.**, Cleveland, Ohio, übert. von: **Chester C. Feagley**, Philadelphia, Pennsylvania, *Basisches Aluminiumsulfat*. Ein zur Reinigung von W. geeignetes bas. Salz erhält man durch Behandeln von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit überschüssigem Al(OH)<sub>3</sub> u. nachfolgendem Eindampfen der Lsg. (A. P. 1 742 345 vom 25/6. 1925, ausg. 7/1. 1930.) DREWS.

**Chemische Fabrik Kalk G. m. b. H.**, Köln, und **Hermann Oehme**, Köln-Kalk, *Fällung von für die Gummiindustrie geeignetem Zinkoxydhydrat durch Umsetzung von Zn-Salzen mittels Alkalihydroxyden u. Entfernung des im ausfallenden Zinkoxydhydrat chem. gebundenen Säurerestes durch Behandlung mit kaust. Alkalien oder l. Erdalkalihydroxyden*, dad. gek., daß die Entfernung des Säurerestes bei einer unter 70° gelegenen Temp. u. unter Verwendung von Lsgg. erfolgt, deren Alkalikonz. höchstens mit einer 15%<sub>ig</sub>. NaOH-Lsg. äquivalent sind. (D. R. P. 481 731 Kl. 12 n vom 25/6. 1925, ausg. 3/10. 1929.) DREWS.

**Titania Corp.**, Los Angeles, übert. von: **Foord von Bichowsky**, Glendale, Californien, *Herstellung von Titanoxyd*. Man läßt auf Ti-Stickstoffverb. HNO<sub>3</sub> einwirken: 5Ti<sub>2</sub>N<sub>2</sub> + 8HNO<sub>3</sub> → 10TiO<sub>2</sub> + 4H<sub>2</sub> + 9N<sub>2</sub>. (A. P. 1 742 674 vom 15/6. 1927, ausg. 7/1. 1930.) DREWS.

**Chemical and Metallurgical Corp. Ltd.** und **Stanley Cochran Smith**, London, *Herstellung von chlorfreiem Bleicarbonat durch Behandlung von Bleichlorid mit Kohlensäure in Gegenwart von Alkalien bzw. zur Gewinnung von Blei aus Erzen, Aufbereitungsprodukten, Rückständen o. dgl.* (D. R. P. 483 877 Kl. 12 n vom 30/1. 1925, ausg. 9/10. 1929. E. Prior. 30/1. 1924. — C. 1925. II. 2290 [F. P. 592 512].) DREWS.

**Alexander Nathansohn**, Berlin-Wilmersdorf, **Otavi Minen- und Eisenbahngesellschaft**, **Aron Hirsch & Sohn**, Berlin, **Metall-, Metall- und Farbwerke Akt.-Ges.**, Oker, Harz, **Zinkhütte Hamburg**, Hamburg-Billbrook, **Compagnie Métallurgique Franco-Belge de Montagne**, Brüssel, *Reinigung bleihaltiger Chloridlauge* nach D. R. P. 475 284, dad. gek., daß man die PbCl<sub>2</sub>-Lsg. von Fe, As u. Sb befreit, indem man nötigenfalls nach erfolgter Oxydation eine derartige Menge anorgan., gegen Lackmus alkal. reagierender Substanzen zusetzt, die nur ein Bruchteil des Pb, z. B. 1%<sub>ig</sub>, ausgefällt wird, worauf man die Lsg. von dem erzeugten Nd. trennt, die Pb-haltige Chloridlsg. von Edelmetallsalzen, Bi-Salzen u. anderen elektropositiven bzw. oxydierenden Sub-

stanzen befreit, indem man sie mit einer derartigen Menge eines l. Sulfides behandelt, daß nur ein geringer Bruchteil, z. B. 0,5%, des in der Lsg. enthaltenen Pb ausfällt u. schließlich die Lsg. von dem erzeugten Nd. trennt. — 2. dad. gek., daß man die beiden Reinigungsprozesse nacheinander in derselben Trübe vornimmt u. erst nach Durchführung der 2. Reinigungsstufe die Lsg. von dem entstandenen Nd. trennt. (D. R. P. 483 757 Kl. 12 n vom 21/3. 1926, ausg. 5/10. 1929. Zus. zu D. R. P. 475 284; G. 1929. II. 1338.) DREWS.

**St. Joseph Lead Co.**, New York, übert. von: **Earl C. Gaskill**, Red Bank, New Jersey, Herstellung von Zinkoxyd. Geröstetes Zn-Erz u. C-haltiges Material werden in einem elektr. Widerstandsofen bis zu einer Temp. erhitzt, die zwischen dem Verdampfungspunkt des Zn u. dem der Sulfide liegt. Der entweichende Zn-Dampf wird dann in üblicher Weise unmittelbar in ZnO übergeführt. (A. P. 1 743 964 vom 17/11. 1926, ausg. 14/1. 1930.) DREWS.

**Albert Vohl & Co. Akt.-Ges.**, Göttingen, Reinigung von Metallsalzlösungen, insbesondere Chlorzinklösungen, die Celluloseverbindungen oder deren Abbauprodukte und Fe enthalten, dad. gek., daß vor dem Filtrieren der Lsg. die etwa erforderliche Enteisung durch Behandeln mit an sich bekannten oxydierenden u. bas. Verbb., wie Halogenen, Superoxyden usw. einerseits u. bas. Metallverbb. andererseits, durchgeführt wird, alsdann die Zerstörung der organ. Bestandteile vor oder während des Eindampfens durch Zusatz von Oxydationsmitteln u. Reduzierung etwa gebildeter farbiger Fe-Verbb. mittels Säure u. Metall in der Weise bewirkt wird, daß die Metallionen der Fällungsehemikalien mit dem Metall der zu reinigenden Metallsalzlsg. ident. sind bzw. die Anreicherung mit etwa abweichenden Metallsalzverbb. durch deren Ausfällung aus der verd. Lsg. verhindert wird. (D. R. P. 451 532 Kl. 12 n vom 25/12. 1925, ausg. 23/10. 1929.) DREWS.

**O. J. Salisbury**, Salt Lake City, Utah, übert. von: **John V. Apablaza**, Los Angeles, Californien, Behandlung von Bleicherde. Bleicherde oder andere Absorptions- u. Entfärbungsmittel werden in fein verteiltem Zustand mit folgender Lsg. behandelt: 10 bis 800 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 5—55 g Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, 5—50 g NaHSO<sub>3</sub>, 10—200 g W. Die Absorptionsfähigkeit der Bleicherden wird auf diese Weise erhöht. (A. P. 1 742 433 vom 21/12. 1923, ausg. 7/1. 1930.) DREWS.

Fortschritte in der anorganisch-chemischen Industrie, dargestellt an Hand d. Deutschen Reichs-Patente. Hrsg. von Adolf Bräuer u. Johann D'Ans. Bd 3. 1924—1927, Abt. 3. Berlin: J. Springer 1930. 4<sup>o</sup>. 3,3. Bearb. mit Unterstützung von Josef Reitstötter. (IV S. S. 717—1162 mit Fig.) M. 58.—

## VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

**H. Lehmann**, *Der Garsebacher Porphyrtuff. (Ein Beitrag zur geologischen und keramischen Beurteilung von Lagerstätten.)* Es wird eine mit genauer Beschreibung u. allen Abbildungen versehene Wiedergabe der Prüfung des Tuffs für keram. Zwecke mitgeteilt. Es werden Angaben über die keram. Verwendbarkeit gemacht. (Keram. Rdsch. 37. 525—27. 544—45. 578—80. 644—45. 734—36. 794—95. 875—81. 1/8. 1929. VILLEROY & BOCH-Konzern.) SALMANG.

**H. Miething**, *Temperaturmessung in der keramischen Industrie.* (Sprechsaal 63. 35—38. 16/1.) SALMANG.

—, *Ein fortlaufendes Emailliersystem, welches Unordnung beseitigt und übersichtlich und wirtschaftlich arbeitet.* Beschreibung einer neuen Fabrik mit vielen Abbildungen. (Ceramic Ind. 14. 40—45. Jan.) SALMANG.

**Bernhard Neumann**, *Die Salzglasur, ihre Bildung und Fehler auf Grund mikroskopischer Untersuchungen.* III. (II. vgl. C. 1930. I. 877.) Vf. schildert die Bldg. der Glasurschicht. Bei nur reduzierendem Brand wird die Glasur wie der Scherben grau. Bei Oxydation nach dem Salzen bei Temp. über 1000° tritt durch Diffusion Reoxydation des Fe in der Glasur ein. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scheidet sich nicht aus. Die Narbigkeit entsteht durch Glasblasen infolge C-Ausscheidung. C scheidet sich auch im Scherben ab. Blasen im Scherben werden auf Gasentw. von Sulfiden u. Sulfaten zurückgeführt. Vf. diskutiert dann eingehend die Glasurfehler u. die ausgeschiedenen Krystalle. (Sprechsaal 62. 872—74. 887—89. 28/11. 1929.) SALMANG.

**H. Bonte**, *Die Salzglasur. Erwiderung.* Diskussion gegen NEUMANN (vgl. vorst. Ref.), Erwiderung von NEUMANN. (Sprechsaal 63. 17—19. 57—58. 23/1.) SALMANG.

**Harold Ellis Simpson**, *Die Entwicklung eines Emails auf eutektischer Grundlage*. Eutekt. Schmelzen sollten zu einer eutekt. Lsg. gemischt werden u. so viel SiO<sub>2</sub> zugefügt werden als ohne Gefährdung der Haftkraft auf Fe zur Erzielung einer hinreichenden Feuerfestigkeit nötig war. Hierzu war eine Unters. des RO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Systems notwendig. Da die Deformationseutektika der Systeme Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> u. PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> bekannt sind, war das System CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> noch zu erforschen. Der an B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reiche Teil dieses Systems wurde bei ungefähr 4% Abstand untersucht. Eine glasige, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-arme Schmelze wurde zur Mischung mit den Na<sub>2</sub>O- u. PbO-Schmelzen gemischt, um die eutekt. Schmelzlg. zu erhalten. Zusammenstellungen dieser Eutektika mit der CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Mischung wurden hergestellt u. auf Guß aufgedudert. SiO<sub>2</sub> wurde in Mengen bis 1,5 Molekularäquivalenten zugesetzt. Von diesem Email wurden alle techn. Eigg. bestimmt. (Journ. Amer. ceram. Soc. 13. 62—79. Jan. Ohio State Univ.)

SALMANG.

**H. J. Karmaus**, *Das Email hinsichtlich seiner Verwandtschaft zum Glas und zu keramischen Glasuren*. Vf. zieht die Parallelen zwischen Email, Glas u. Glasuren. (Glastechn. Ber. 7. 455—62. Jan. Augustfehn i. O.)

SALMANG.

**E. Leonhardt und E. Zschimmer**, *Die Schmelzhärte der Steingut-Glasurfritten des Systems SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-CaO-PbO*. III. Teil. (II. vgl. C. 1929. I. 2457.) Die Fritten werden in Form von Segerkegeln bei genau gleichen Bedingungen auf ihren Kegelfallpunkt geprüft, der eine empfindliche Materialkonstante ist. Die als Maß dienenden Segerkegel wurden auf ihr Erweichungsverh. untersucht. Die Heizgeschwindigkeit soll 2<sup>o</sup> je Minute sein. Die Fritte muß aus der Schmelze unmittelbar gepreßt werden. An 2 verschiedenen, techn. gebräuchlichen Fritten des bearbeiteten 6-Stoffsystems wurde der Einfluß der Oxyde auf den Kegelfallpunkt für 2 Heizgeschwindigkeiten bestimmt. (Sprechsaal 62. 770—73. 789—90. 809—12. 831—32. 852—54. 17/10. 1929.)

SALMANG.

**A. I. Krytnitsky und W. N. Harrison**, *Blasenbildung beim Emaillieren von Gußeisen*. Physikal. Mängel des Gußeisens, besonders Schwammigkeit, verursachen ebenso wie fehlerhaft zusammengesetztes Email Blasenbildg. Doch kommen auch bei guten Gußsorten u. dem gleichen guten Email Blasen vor. Diese werden immer von CO u. CO<sub>2</sub> hervorgerufen. Grauguß überzieht sich beim Erkalten mit einer sehr dünnen Haut von wechselnder Dicke u. Härte. Wird diese Haut entfernt, so bleibt die Blasenbildg. aus. Während der Emaillierung neigt der gebundene C dieser Haut dazu, in eine sehr fein verteilte Form von Graphit überzugehen, welcher sich leicht zu CO u. CO<sub>2</sub> oxydiert. Es gibt wahrscheinlich 2 Arten brauchbaren Emailliergusses, eine mit sehr wenig C u. eine andere mit sehr fest gebundenem C. Diese dünne Haut entwickelt sich auf den verschiedenen Gußarten verschieden. Sämtliche Gußarten entwickeln im Anfang der Emaillierung Gase durch Oxydation submikr. Graphits. Diese entweichen vor der endgültigen Schmelzung des Emails. Zusatz von Graphitbildnern, wie Si, kann günstig wirken, aber die dünne Haut ist schwerer zu vermeiden als die gewöhnliche dicke Haut. Am besten ist die Entfernung der Haut durch Sandstrahl oder Ausglühen. (Journ. Amer. ceram. Soc. 13. 16—61. Jan. Bur. of Standards.)

SALM.

—, *Das Beizen im Emaillierwerk*. Betriebsanweisungen. (Glashütte 60. 59—61. 27/1.)

SALMANG.

**Oscar Knapp**, *Die Brechung der Gläser als konstitutive Eigenschaft*. Die Mol.-Refr. der glasigen Silicate stehen mit der Atomrefraktion von Na, Si u. O in einem additiven Zusammenhang, wobei die ersteren aus den letzteren berechnet werden können. Die berechneten u. experimentell gefundenen Werte stimmen gut überein. Die Zus.-Differenzen des Radikals SiO<sub>2</sub> verursachen auch bei den Werten der Mol.-Refr. konstante Differenzen. Die glasigen Polysilicate bilden daher analog den homologen Reihen der organ. Reihen homologe Reihen. Die Mischungsregel liefert bei der Berechnung des spezif. Brechungsvermögens der Gläser mit den experimentell gefundenen Werten eine gute Übereinstimmung, wenn als Komponenten der Glaslsgg. die Werte der glasigen Silicat- oder Polysilicatesalze u. der evtl. vorhandenen freien SiO<sub>2</sub> angenommen werden. Brechungsindex, mittlere Dispersion u. der ABBÉsche  $\nu$ -Wert können mit den Einzelkonstanten der Silicate additiv berechnet werden, wobei die Genauigkeit von — 1% erreicht wird. Vf. schließt aus der guten Übereinstimmung von Rechnung u. Experiment, daß im Glas nur Höchstsilicate u. die darüber überschüssige freie SiO<sub>2</sub> vorliegen. (Sprechsaal 63. 61—64. 23/1. Tokod, Ungarn.)

SALMANG.

**G. Tammann**, *Das Verhalten der Gläser in ihrem Erweichungsintervall*. An organ. u. anorgan. Gläsern (Kolophonium, Se, Salicin, Brucin, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) wurden die Änderungen physikal. Eigg. im Erweichungsintervall studiert. Durch Messung der Rücksprung-

höhe von Stahlkugeln ließ sich der Erweichungsbeginn gut erfassen, ebenfalls durch Ritzvers. an Kolophonium. Vom Erweichungsbeginn ab ist die Ritzung nicht mehr von Splitterung begleitet. Bei Se, Salicin u. Brucin wurden die Änderungen des spezif. Vol., der DE. u. des Brechungskoeffizienten bestimmt. In Abhängigkeit von der Temp. stellen sie Geraden dar, welche etwa 2° oberhalb der beginnenden Sprödigkeit knicken. Noch schärfer tritt diese Änderung heraus, wenn man die entsprechenden Differentialquotienten nach der Temp. gegen die Temp. selbst aufträgt. In Wirklichkeit handelt es sich nicht um scharfe Knicke, sondern um allmähliche Übergänge in einem kleinen Intervall. Mit wachsendem Erstarrungsdruck nimmt die D. eines Glases zu, was bei Krystallen nicht der Fall ist. Durch Erhitzen kann man die n. D. wieder herstellen. Mit wachsendem Druck nimmt das Vol. der Fl. ab, aber die Vol.-Isothermen überschneiden sich im allgemeinen nicht. Bei Gläsern überschneiden sie sich oberhalb 1000 at. Bis dahin wächst das Vol. des Glases mit der Temp., bei höheren Drucken nimmt es mit steigendem Druck ab. Ein Bleisilicatglas hatte 400° unterhalb der Temp. der Sprödigkeit bei 1000 at einen negativen Wärmeausdehnungskoeffizienten. Diese Erscheinung läßt sich dadurch erklären, daß man starke Deformationen der Moleküle durch Druckwrkg. annimmt, sie füllen die Zwischenräume zwischen sich selbst besser aus. Das Temp.-Leitvermögen hat im Erweichungsintervall ein Minimum. Das hat folgenden Grund: Im spröden Zustand berühren sich die Moleküle, bei der Erweichung hört die Berührung u. damit die unmittelbare Übertragung der Wärme auf, sie nähert sich dem Nullwert. Zugleich wird aber der Wärmeaustausch der w. u. k. Schichten durch Diffusion der Stoffteilchen eingeleitet. Da sie erst bei einer gewissen Verflüssigung eintreten kann, entsteht ein Minimum im Erweichungspunkte. Auf ebenso einfache Weise erklärt sich das maximale, spontane Krystallisationsvermögen. Die Schmelzen von Gläsern enthalten wahrscheinlich dieselben Verbb. wie die bei der Entglasung ausgeschiedenen Krystalle. Bei schneller Abkühlung von viscosen Schmelzen entsteht bei Krystallausscheidung ein instabiler Zustand, der dem der Schmelze ähnlicher ist als dem des stabilen Zustandes. Die Verteilung der Moleküle in einem Glase ist wahrscheinlich regellos. (Glastechn. Ber. 7. 445—54. Jan. Göttingen.) SALMANG.

**Friedrich Rinne**, *Über thermooptische Eigenschaften kieselreicher Gläser*. Vf. untersucht die Veränderungen des Brechungsindex von Kieselglas u. W.-haltigen Opalen von —200° ab bei steigenden Temp. u. für verschiedene Wellenlängen. Bei Kieselglas u. dem W.-armen Hyalit von **Waltsch in Böhmen** war der Anstieg des Brechungsindex mit steigender Temp. stetig. Die W.-reicheren Opale zeigten niedrigere Werte, welche zudem bei etwa 4° ein Maximum hatten, wie das für D. u. Brechung bei W. bekannt ist. Die Eigg. des W. der Opale setzen sich also durch. (Keram. Rdsch. 37. 772—74. 14/11. 1929. Günterstal-Freiburg i. Br.) SALMANG.

**R. Weinig** und **E. Zschimmer**, *Die Ausdehnung der Natron-Borsilicatgläser zwischen 25 und 150° als Funktion ihrer chemischen Zusammensetzung*. Für viele Schmelzen des Systems  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  wurden die linearen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  zwischen 25 u. 150° mit dem Dilatometer nach **LEMAN-WERNER-GEHLHOFF** (C. P. GOERZ) gemessen. Die Fehler betragen höchstens 0,6%. Die Schmelzen wurden im Pt-Tiegel hergestellt u. enthielten bis 0,23%  $\text{R}_2\text{O}_3$ . Die aus den Schmelzen gezogenen oder gegossenen Stäbe wurden feingekühlt u. nach der Messung analysiert. Für das techn. Feld des Dreistoffsystems zwischen 5 u. 20%  $\text{Na}_2\text{O}$  u. 5 u. 20%  $\text{B}_2\text{O}_3$  nimmt die Fläche  $\alpha$  die Gestalt eines Parabelzylinders an. Seine Gleichung lautet:

$$\alpha \cdot 10^7 = 0,0588(\text{B}_2\text{O}_3 - 15)^2 + 3,80(\text{Na}_2\text{O} - 5) + 33,$$

worin  $\text{B}_2\text{O}_3$  u.  $\text{Na}_2\text{O}$  die Gewichts-% dieser Oxyde angeben. Die hieraus berechneten  $\alpha$ -Werte weichen von der Beobachtung höchstens um 2% des gemessenen Wertes ab. Die ausgeglichenen Schnittkurven der  $\alpha$ -Flächen liefern 2 Tabellen für die mittleren spezif. Wirkungsdifferenzen von  $\text{Na}_2\text{O}$  u.  $\text{B}_2\text{O}_3$  für je 5 oder 6 Grundgläser. Die hieraus berechneten  $\alpha$ -Werte stimmen im allgemeinen etwas genauer als die Werte der Zylinder-gleichung. Feingekühlte Stäbe von  $\text{B}_2\text{O}_3$  hatten folgende Ausdehnungskoeffizienten: Zwischen 25 u. 75°  $152,2 \cdot 10^{-7}$ , zwischen 75 u. 150°  $153,1 \cdot 10^{-7}$ . Die Ergebnisse stimmen gut mit denjenigen von **S. ENGLISH** u. **W. E. S. TURNER** (C. 1927. II. 1746) überein. (Sprechsaal 62. 855—57. 874—78. 889—91. 14/11. 1929. Karlsruhe, Techn. Hochsch. u. **JUNKER & RUH A.-G.**) SALMANG.

**S. English**, *Abnahme der ultravioletten Durchlässigkeit von Gläsern*. Unter der Einw. der Quecksilberlampe wird die Durchlässigkeit im Ultraviolett an einer Glasprobe binnen 8 Stdn. stärker herabgesetzt, als nach 6 Monaten Sonnenstrahlung. 2 Glasproben werden verglichen; im Bereich zwischen 2950 u. 3200 Å geht nach 5 Stdn.

Bestrahlung die Durchlässigkeit bei einer Probe von 68 auf 53%, bei der anderen von 64 auf 45%. Nach weiteren 5 Stdn. hat sich nichts geändert. Die Wrkg. der Sonnenstrahlung bewirkt im ersten Monat eine starke, in den folgenden noch eine merkliche Abnahme der Durchlässigkeit; erst nach ca. 6 Monaten ist die Alterung vollständig. (Nature 125. 85—86. 18/1. Westminster, Holophane Research Lab.) EISENSCHITZ.

F. Stang, *Betrachtungen über den Glasfluß in der Schmelzwanne.* (Glashütte 59. 893—96.) SALMANG.

W. Hampton, *Die Herstellung und Normung von Augenschutzgläsern.* Ultraviolette u. infrarote Strahlen müssen wegen ihrer schädigenden Wrkg. vom Auge ferngehalten werden. Zu diesem Zweck wird jedes Glas nach den Normen des Bureau of Standard auf Transmission u. D. untersucht. Erstere ist das Verhältnis von austretendem zu eintretendem Licht, letztere ist der Logarithmus der reziproken Transmission. Es werden Messungsergebnisse an solchen Gläsern angegeben. (Instrument World 2. 219—20. Dez. 1929.) SALMANG.

—, *Ein Beitrag zur Lösung des Scherbenverwendungsproblems.* Diskussion von Versätzen. (Glashütte 60. 21—22. 13/1.) SALMANG.

A. N. Finn, *Herstellung der Glasscheibe eines 1,70 m weiten Teleskop-Reflektors.* (Bureau Standards Journ. Res. 3. 315—29. Aug. 1929. Washington. — C. 1930. I. 1197.) SALMANG.

R. Rieke und W. Faust, *Die Ursachen gelber Verfärbungen von Porzellan.* Bei oxydierendem Brennen färbt sich Porzellan oft durch Bldg. von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  gelb. Zur Prüfung dieser Färbung wurde einer Hartporzellanmasse  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in steigenden Mengen zugefügt u. wie Porzellan behandelt. Die Brennfarbe war glasiert u. unglasiert bis 0,58%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  weiß bis schwach grau, darüber gelb. Die Transparenz war nur bei den niedrigen Geh. gut. Bei oxydierendem Brand war nur bis 0,35% Farbe u. Transparenz gut. Die Vermehrung des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Geh. begünstigt die Lsg. des Quarzes u. fördert die Mullitbildg. Hierauf ist auch die Abnahme der Transparenz zurückzuführen. Die Glasur nimmt aus dem Scherben Fe auf. Eine Glasur darf nur 0,24%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  enthalten, um bei reduzierendem Feuer weiß zu bleiben. Durch Zusatz steigender Mengen von  $\text{TiO}_2$  zu Massen wurde ermittelt, daß im Porzellanbrand bis zu 0,68%  $\text{TiO}_2$  zugegen sein darf, ohne die weiße Farbe zu stören. Bei 2%  $\text{TiO}_2$  wird sie gelb. Bei oxydierendem Feuer ist es nur 0,1%. Bei 1%  $\text{TiO}_2$  ist die Quarzls. vollkommen u. die Mullitbildg. sehr groß. Bei gleichzeitig ansteigendem Geh. an  $\text{TiO}_2$  u.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  werden Brennfarbe u. Transparenz schnell ungünstig. Muffelgelb wird, wie bekannt, durch hohen Fe-Geh. von Scherben u. Glasur hervorgerufen. Rauchgelb entsteht durch übermäßige Red., wobei der C in den Poren nicht herausbrennt. (Ber. Dtsch. keram. Ges. 10. 567—576. Dez. 1929. Charlottenburg, Staatl. Porzellan-Manufaktur.) SALM.

C. Gallaus, *Über die Verarbeitung kalkhaltiger Ziegeltonen.* (Tonind.-Ztg. 54. 95. 20/1.) SALMANG.

Oscar Knapp, *Glaskeramische Studien.* Die Prüfung der Binfähigkeit u. der Trockenschwindung von Tonen. (Vgl. C. 1929. II. 1957.) (Glashütte 60. 55—56. 27/1.) SALMANG.

R. A. Heindl und L. E. Mong, *Herstellung von Versuchskapselmassen mit Rücksicht auf die wichtigsten Eigenschaften.* 55 Kapseln aus 39 Mischungen wurden bei 1230 u. 1270° gebrannt u. auf Elastizitätsmodul, Biegefestigkeit, plast. Fluß, Wärmeausdehnung u. Beständigkeit gegen Temp.-Wechsel untersucht. Die Massen wurden aus 15 gut bekannten Tonen so hergestellt, daß jede M. 2 Tone u. Schamotte enthielt. Letztere war so sortiert, daß 2 Arten von Gefüge entstanden, ein grobes u. ein feines, dichtes Gefüge. Letztere haben höheren Elastizitätsmodul, höhere Biegefestigkeit u. meist auch höhere Wärmedehnung. Trotz großer Unterschiede in der Absorption ist die Porosität meist ähnlich. Die Massen mit einer Porosität von unter 25°, kleinem Elastizitätsmodul, der mit letzterem verträglichen, möglichst hohen Biegefestigkeit u. geringer Wärmedehnung waren die geeignetsten. (Bureau Standards Journ. Res. 3. 419—44. Sept. 1929. Washington.) SALMANG.

R. M. King, *Ligninextrakt als Bindemittel.* Tanninextrakt hat in keram. Massen ungefähr dieselbe Bindekraft wie Gerbsäure u. wenig geringer als Gummi arabicum. Er wirkt als Schutzkolloid, trotzdem es saurer Natur ist. Sein pH-Wert beträgt 3,5 bis 5,0. Während steigende Mengen zugesetzten Gummis einen Schlicker auf gleichmäßig hoher Viscosität halten, wird diese von Gerbsäure u. Ligninextrakt stetig vermindert. Diese Erscheinung ist nicht gleichmäßig bei allen Tonen. Der Extrakt eignet

sich zur Verflüssigung von Tonen u. zur Hebung der Trockenfestigkeit. (Ceramic Ind. 14. 62—64. Jan. Ohio State Univ.) SALMANG.

**J. André Lavergne**, *Das Absorptionsvermögen keramischer Körper für Flüssigkeiten und ihre Porosität*. Die Luft aus keram. Körpern läßt sich weder durch k., noch durch kochendes W. ganz austreiben. Vf. empfiehlt deshalb, die Proben auf 200° zu erhitzen u. dann 2 Stdn. zu kochen. Nur bei Körpern lockerer Struktur genügt einfaches Kochen. (Tonind.-Ztg. 54. 91—92. 116—17. 20/1. St. Ghislain, Belgien.) SALMANG.

**H. G. Schurecht** und **G. R. Pole**, *Wirkung von Wasser auf die Ausdehnung keramischer Körper verschiedener Zusammensetzung*. (Bureau Standards Journ. Res. 3. 331—41. — C. 1929. II. 2714.) SALMANG.

**Alois Minks**, *Beobachtungen beim Pressen keramischer Massen*. Vf. teilt wertvolle Angaben über die Eigg. u. Herst. von mageren Preßmassen mit, welche wenige Prozent Öl enthalten u. zur Herst. von Massenartikeln Verwendung finden. (Sprechsaal 62. 849—52. 869—72. 14/11. 1929.) SALMANG.

**F. Niebling**, *Die Hartzerkleinerung keramischer Rohstoffe*. (Dtsch. Ziegel-Ztg. 1930. 30—32. 15/1. 1930.) SALMANG.

—, *Sanidinsand vom Kenya als Puzzolane*. Der Sand bestand aus Orthoklas, Quarz, Bims u. vulkan. Glas. Die Mischungen mit Sand u. Kalk waren denen mit natürlichen Puzzolanen unterlegen, waren aber besser als hydraul. Kalke. Fein zerkleinert sind sie brauchbar. (Bull. Imp. Inst. London 27. 298—307. Okt. 1929. Nairobi, Kenya.) SALMANG.

—, *Setterbergs poröse, feuerfeste, isolierende Steine*. Zur Herst. wird aus dem feingepulverten Rohstoff, wie Ton, Schamotte, Kaolin, Quarz, Flint, Magnesit, Ferrochrom, Alundum usw., mit W. ein plast. Teig bereitet, mit etwas Al-Pulver vermischt, worauf letzteres infolge Zers. durch W. eine Art Gärung bewirkt u. die M. lockert, die dann bei hoher Temp. nach Trocknen gebrannt wird. Bei solchen Steinen, Wiedergaben der Struktur durch 2 Lichtbilder, betrug der Erweichungspunkt 1655°, F. 1680°, Wärmeleitfähigkeit bei 650° für porösen Silicastein, nur 17% des Betrages für feuerfestem Backstein. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 5. 422. Okt. 1929.) GROSZFELD.

—, *Die Herstellung der Missouri-Diamantsteine*. Beschreibung einer Fabrik zur Herst. von Trockenpreßschamottesteinen. (Brick Clay Record 76. 30—36. 14/1.) SALM.

**Felix Singer**, *Neue Fortschritte des D T S-Sillimanits*. Die neuen Steinezeugarten haben geringere Löslichkeit u. vorzügliche elektr. Eigg. (Dtsch. Essigind. 33. 403—05. 22/11. 1929.) SALMANG.

**H. E. Townsend**, *Feuerfeste Ziegel und ihre Herstellung*. (Blast Furnace Steel Plant 18. 105. 195—96. Jan.) SALMANG.

**Karl Risse**, *Herstellung und Eigenschaften von Schmelzbasalt*. Der Basalt wird in kleinen Martinöfen geschmolzen, welche mit einer dicken Schicht ungeschmolzenen Basalts ausgekleidet sind. Die gegossenen Stücke werden zur Erzielung eines kristallinen, feinen Gefüges einer Wärmebehandlung in Tunnelöfen unterworfen. Das Erzeugnis hat hervorragende chem. Widerstandsfähigkeit, sehr hohe Druckfestigkeit u. Verschleißhärte. (Arch. Eisenhüttenwesen 3. 437—40. Jan. Kalenborn.) SALMANG.

**Proeschel**, *Sicherheitsvorrichtungen und Sicherungsmöglichkeiten in Zementfabriken*. (Zement 19. 87—88. 23/1.) SALMANG.

**R. H. Bogue**, *Berechnung der Verbindungen im Portlandzement*. Vf. leitet eine Berechnungsmethode aus der Analyse ab u. arbeitet 3 Nomogramme aus, an denen der Geh. an 4 CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3 CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 CaO·SiO<sub>2</sub>, 3 CaO·SiO<sub>2</sub>, freiem Kalk, freier Magnesia u. Gips entnommen werden kann. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 1. 192—97. 15/10. 1929. Washington, Bureau of Standards.) SALMANG.

**P. P. Budnikow**, *Einfluß von verschiedenen Sandsorten auf die mechanischen Beschaffenheiten der Zemente*. Vf. prüfte den Einfluß verschiedener Sande auf verschiedene Zemente. Alle Sande hatten verschiedenen Einfluß, deshalb mußte ein Normensand vorgeschlagen werden. (Zement 18. 1410—11. 5/12. 1929. Ukrain. Silicattrust.) SALMANG.

**Otto Graf**, *Einfluß der Körnung des Zements?* (Vgl. C. 1929. I. 2223.) Die Kornstufung von Zementen ist, wie KÜHL (vgl. C. 1930. I. 882) hervorhob, wichtig für die Festigkeiten. (Zement 19. 48—49. 16/1.) SALMANG.

**F. Few**, *Die Wirkung organischer Verunreinigungen auf die mechanischen Eigenschaften von Portlandzement*. Die Zugfestigkeit nimmt bei Zusätzen von 0,1—0,5% Gerbsäure in 7 Tagen auf weniger als die Hälfte ab, in 28 Tagen um etwa 30%. Die

Druckfestigkeit nimmt nach 7 Tagen um etwa 68%, nach 28 Tagen um etwa 12% ab. (Chem. Engin. Mining Rev. 21. 441—43. 5/8. 1929. Bundaberg, Queensland.) SALMANG.

**Walter E. Hadley**, *Die Färbung von Bausteinen*. Steine, welche in einer Fassade nachgehellt waren, wurden mit einer Lsg. von 2 g Schwefelschwarz u. 30 g Na<sub>2</sub>S in 1 l W. bestrichen, was eine Angleichung der Färbungen für Jahre verursachte. In einem anderen Falle handelte es sich darum, braune Steine für Innenräume auf denselben Farbton zu bringen. Das gelang mit Hilfe von Primulin, einem diazofreien Farbstoff. Eine schwache notwendige Aufhellung des Brauns konnte durch Bleichung mit Chlorkalk, u. der ebenfalls fehlende rote Stich durch ein Direkt-Schnell-Rot erzeugt werden. (Amer. Dyestuff Reporter 18. 759—61. 25/11. 1929.) SALMANG.

**H. Mager**, *Das Brennen der Ziegel und Klinker*. (Tonind.-Ztg. 53. 1785—86. 23/12. 1929.) SALMANG.

—, *Zur Frage des Überschusses von Bariumcarbonat im Ziegel*. Feine Verteilung von BaCO<sub>3</sub> genügt, um jede Schädigung zu vermeiden. Anhäufungen können die Brennfarbe örtlich aufhellen oder zu Schmelzerscheinungen führen. (Tonind. Ztg. 54. 111—12. 23/12. 1929.) SALMANG.

**O. J. Whittemore**, *Absorption: Ihre Beziehung zur Dauerhaftigkeit*. Vf. diskutiert die amerikan. Normen für Dachziegel. Er schlägt 3 Gruppen vor: 1. verglaste oder besonders dauerhafte, 2. Standard, 3. weiche, leicht angegriffene. (Journ. Amer. ceram. Soc. 13. 80—83. Jan. Sheffield, Iowa, Sheffield Brick & Tile Co.) SALMANG.

**J. E. Worsdale**, *Verunreinigungen verursachen langsame Erhärtung des Betons*. Pb u. Zn haltige Zuschläge hatten geringe Festigkeiten. Deshalb wurden einer Betonmischung 3% PbS, ZnS, ZnO u. ZnCO<sub>3</sub> zugesetzt. Die Festigkeiten der sulfidhaltigen Proben wichen von der des entsprechend zusammengesetzten gewöhnlichen Betons wenig ab. ZnO u. ZnCO<sub>3</sub> verursachen aber erheblichen Festigkeitsrückgang. Da der Metallgeb. sich in dem Staube anreichert, kann er leicht entfernt werden. (Concrete 36. 113. Jan. Pretoria, Südafrika, Pretoria Portlandzement Co.) SALMANG.

**A. Zwetsch und H. Stumpen**, *Über ein Verfahren einer quantitativen Krystallanalyse durch Röntgenstrahlen in besonderer Anwendung auf keramische Fragen*. Der Geh. an Krystallen wird durch Vergleich der Schwärzung der von den Röntgenstrahlen getroffenen photograph. Platte bei Durchgang durch das Präparat u. durch eine 100% reine Vergleichssubstanz festgestellt. Die Schwärzungsbedingungen durch Röntgenstrahlen sind bekannt. Sämtliche Versuchsbedingungen einschließlich der photograph. Entw. der Filme müssen peinlichst konstant sein. Während die rationelle Analyse Gewichts-% angibt, gibt die Röntgenstrahlenanalyse Volum-% an. Es ist deshalb nötig, die Ergebnisse mit Hilfe einer einfachen Graphik auf das Volum Null zu reduzieren. Die dann erhaltenen Ergebnisse stimmen gut mit denen der rationalen Analyse überein. Die an Rohkaolinen zuerst erprobte Methode läßt sich nach Ansicht der Vff. auch auf gebrannte Massen übertragen. (Ber. Dtsch. keram. Ges. 10. 561—67. Dez. 1929. Ratingen, Keramag A. G.) SALMANG.

**Stuart M. Phelps und A. C. Hughes**, *Eine Schnellmethode zur Schätzung des Tonerdegehaltes von Diaspor und hoch tonerdereichen Tonen*. Die Methode besteht in der Ermittlung der D. des Tones in feingepulvertem Zustande in einer besonders gebauten Flasche mit Benzin. Die Best. dauert nur einige Minuten u. gibt Ergebnisse bis ±3% Abweichung im Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Geh. (Journ. Amer. ceram. Soc. 13. 1—4. Jan. Pittsburgh, Pa., Mellon Inst.) SALMANG.

**Robert Schwarz**, *Dilatometrische Messungen an keramischen Werkstoffen*. Es wird ein Differentialdilatometer beschrieben, in welchem die Ausdehnung keram. Stäbe gegen einen Kieselglasstab sich mit Hilfe eines Spiegels auf einer photograph. Platte abzeichnet. Die wiedergegebenen Ausdehnungskurven verraten außer der Gesamtausdehnung die Umwandlungspunkte von Cristobalit u. Quarz. (Keram. Rdsch. 37. 774—75. 14/11. 1929. Frankfurt a. M., Univ.) SALMANG.

**Dafinger**, *Wasserdurchlässigkeit von Dachziegeln*. Die W.-Durchlässigkeit von Ziegeln wird selten geprüft, obwohl sie seine wichtigste Eig. darstellt. In Frage kommen folgende Prüfmethode: Man kittet ein geteiltes Glasrohr auf den Dachziegel u. beobachtet die Zeit u. den W. Stand, bis W. unter dem Ziegel durchtritt. Man kann auch den ganzen Ziegel mit einem Wachsrand versehen, W. einfüllen u. nun das Auftreten von W. an der Unterseite abwarten. Vf. bevorzugt die erste Methode, die er abändert. Vf. gibt einige kleine Prüfapparate an mit Prüfergebnissen. (Dtsch. Ton-Ziegel-Ztg. 6. 662—63. 676—77. 29/11. 1929. Konstanz.) SALMANG.



**Yvon Brancart**, Ronquières, Belgien, *Gleichmäßiges Abkühlen von Glasplatten oder -scheiben*. (D. R. P. 490 119 Kl. 32a vom 6/11. 1927, ausg. 24/1. 1930. Belg. Prior. 21/12. 1926. — C. 1929. I. 1854. 1855.) KÜHLING.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Behandeln keramischer Körper*. Fe oder  $Fe_2O_3$  enthaltende Körper zersetzen in der Hitze kohlenstoffhaltige Gase unter Abscheidung von Kohle. Das wird gemäß der Erfindung dadurch verhindert, daß den keram. Körpern Cu oder Cu-enthaltende MM. zugefügt werden, z. B. durch Tränken mit ammoniakal. Lsgg. von  $CuSO_4$ . (F. P. 671 319 vom 12/3. 1929, ausg. 11/12. 1929. D. Prior. 22/3. 1928.) KÜHLING.

**Soc. an. des Chaux et Ciments de Lafarge et du Teil**, Viviers, Frankreich, *Bindemittel*. Mehr oder minder fein gepulvertes  $CaSO_4$ , beliebiger Form wird in solcher Menge mit Aluminiumzement oder dessen Rohstoffen gemischt, daß im Enderzeugnis das gesamte Al als Calciumsulfoaluminat vorhanden ist. (E. P. 317 783 vom 29/7. 1929, Auszug veröff. 16/10. 1929. Prior. 22/8. 1928.) KÜHLING.

**Cemsil (Soc. an. It.)**, Italien, *Bindemittel*. Alkalisilicatlsgg. werden mit soviel einer schwachen Säure oder eines sauren Salzes vermischt, daß die Lsgg. noch nicht gelatinieren. Die Erzeugnisse werden dann mit den zu verbindenden Stoffen in Berührung gebracht, bzw. auf Füllstoffe, welche auf Straßenböden aufgewalzt sind, aufgetragen u. anschließend mit Lsgg. von  $CaCl_2$  o. dgl. behandelt. (F. P. 671 094 vom 8/3. 1929, ausg. 9/12. 1929. It. Prior. 10/3. u. 21/11. 1928.) KÜHLING.

**Kolloidchemie Studienges.**, J. B. Carpzw. M. Marck, R. Lenzmann, Hamburg, und H. Sanders, London, *Bindemittel u. dgl.* Frischer Schlamm, welcher ungesätt. Siliciumverbb. enthält, oder dessen isolierte kolloide Bestandteile werden bei Luftabschluß zur Rk. mit Metalloxyden o. dgl., mit Ausnahme von CaO oder  $CaCO_3$ , gebracht. Vor dem Zusatz der Metalloxyde kann der Schlamm oder die isolierten Kolloide bei weniger als  $80^\circ$  getrocknet werden. Zwecks Beförderung der Aktivität der M. können Bakteriennährstoffe oder Kulturen anaerober Bakterien zugesetzt werden. (E. P. 317 919 vom 30/5. 1928, ausg. 19/9. 1929.) KÜHLING.

**Karl Gebhard**, Nürnberg, *Herstellung von hochporösen Kunststeinmassen* aus Gips, Zement oder anderen Mörtelbildnern, dad. gek., daß stark wasserhaltiges Kieselsäuregel zerkleinert u. mit dem Mörtelbrei vermischt wird. — Die Erzeugnisse besitzen vorzügliche Wärmeisolationseigenschaft. (D. R. P. 489 540 Kl. 80b vom 27/1. 1928, ausg. 20/1. 1930.) KÜHLING.

**Ambrose J. Mandell**, Forest Hills, V. St. A., *Porige Gegenstände*. Hitzebeständige Stoffe, wie Ton, MgO, Bauxit, Sand, Zement u. dgl. werden mit W. u. einem Stoff, vorzugsweise Naphthalin oder Anthracen, welcher in W. unl. ist u. sich ohne zu schmelzen bei einer unterhalb der Erhärtungsgrenze der M. liegenden Temp. verflüchtigt, gemischt, die Mischung geförmt, zum Trocknen u. Verdampfen des flüchtigen Bestandteils erhitzt u. schließlich gebrannt. (A. P. 1 742 515 vom 8/10. 1924, ausg. 7/1. 1930.) KÜHL.

**C. F. Burgess Laboratories Inc.**, übert. von: Oliver W. Storey und Max Kliefoth, Madison, V. St. A., *Wasserfeste porige Massen*. Hochviskose Wasserglaslsgg. werden mit sehr fein gepulverten mineral. Stoffen, z. B. Kalkstein oder Dolomit, gemischt, mit denen sie kaum reagieren, u. die Mischung rasch erhitzt, bis eine teigartige M. entstanden ist. (A. P. 1 742 794 vom 1/4. 1927, ausg. 7/1. 1930.) KÜHLING.

**Heinrich Borsari-Fischer**, Zollikon, Schweiz, *Schutzschichten für Innenflächen von Zement- u. dgl. -gefäßen*. Aus Asphalt-, Ozokeritmischungen o. dgl. werden Platten geförmt, diese gegebenenfalls zwecks Versand mit Talkum eingestäubt u. mit den zu schützenden Flächen durch Anschmelzen vereinigt. (A. P. 1 742 346 vom 30/9. 1927, ausg. 7/1. 1930. D. Prior. 9/8. 1927.) KÜHLING.

**N. V. Mijnbouw En Cultuurmaatschappij „Boeton“**, Holland, *Bituminöse Massen*. Künstliche oder natürliche Gemische von Bitumen u. Füllstoff werden zwecks Erhöhung ihres Haftvermögens mit kleinen Mengen eines Lösungsm. für das Bitumen gemischt. Zwecks Herst. von Belägen auf gegebenenfalls feuchtem Beton wird die Haftfähigkeit der Massen vorübergehend durch Zusatz von W. vermindert u. ihre Vereinigung mit der Unterlage zweckmäßig in erhitztem Zustande durch Druck bewirkt. (F. PP. 670 569 u. 670 570 vom 28/2. 1929, ausg. 30/11. 1929. Holl. Prior. 3/5. 1928.) KÜHLING.

**Jules Hennes**, Frankreich, *Leichte Baustoffe*. Den Rohstoffen der Bereitung von Ziegeln, Dachsteinen o. dgl. werden brennbare Stoffe, wie Holzmehl, Torf, Staub-

kohle o. dgl. zugesetzt, welche beim Brennen Gase bilden u. poriges Brenngut zurücklassen. (F. P. 671 025 vom 7/3. 1929, ausg. 7/12. 1929.) KÜHLING.

R. Dutron, La détermination de la résistance des bétons. Brüssel: La Louvière 1929. (16 S.)

## VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

**Paul Ehrenberg**, *Zur Frage der Heißvergärung des Stalldüngers*. Besprechung der Literatur. Vf. ist der Meinung, daß der Wert des Vert. noch nicht bewiesen ist. Stickstoffverluste lassen sich auch durch andere Maßnahmen vermeiden als durch die Heißvergärung. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. B 9, 49—67. Febr. 1930. Breslau, Univ.) TRÉNEL.

**A. Gehring**, *Neuere Anschauungen über die düngende Wirkung von magnesiumhaltigen Düngemitteln*. Vf. führt aus, daß Mg in sauren Böden sehr schwer l. ist. Durch Zufuhr von Kalkhydrat wird die Löslichkeit des MgO in 0,05%ig. HCl vergrößert. Wird die Kalksättigung von 70% überschritten, so geht die Löslichkeit von MgO wieder zurück. Durch Düngung mit MgSO<sub>4</sub> lassen sich Säureschäden aufheben. Säureschäden scheinen demnach auf einem Mangel an wurzellöslicher Mg zu beruhen. Für die Forstwirtschaft hat diese Frage ganz besondere Bedeutung. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. A. 15. 300—10.) TRÉNEL.

**J. N. Konowalow**, *Die Düngung von Obstbäumen mit Kalk*. Die Kalkung mit CaCO<sub>3</sub> hat den Ertrag von Kirschen u. Johannisbeeren gesteigert. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. B 9. 32—35. Jan. 1930. Woronesch, Landw. Inst.) TRÉNEL.

**A. Steven**, *Über den Einfluß der Stickstoffdüngung auf den Eiweißgehalt von Braugerste*. In bevorzugten Braugerstenanbaugebieten u. bei günstiger Witterung wird im allgemeinen durch mittlere Stickstoffgaben in Höhe von etwa 40 kg/ha der Eiweißgehalt der Gerste günstig beeinflusst. Nitrosphoska II hat sich für Braugerste besonders bewährt. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. B 9. 35—43. Jan. 1930. Oggersheim.) TRÉNEL.

**H. Jantzon und W. Kirsch**, *Über die Erträge an Roh- und verdaulichen Nährstoffen bei zwei- und dreimaliger Wiesenmahd nach verschiedener Düngung*. K-Phosphatdüngung zeigte keine ertragsteigernde Wrkg., dagegen N-Düngemittel in Menge von 100 kg N/ha (Ammonsulfat, Kalksalpeter, Leunasalpeter, Harnstoff u. Nitrosphoska 2) Ertragsteigerungen bis zu 50%, bei der Zweimalhd (II), bis zu 40% bei der Dreimalhd (III). Die Wrkg. der verschiedenen N-Dünger war dabei ziemlich gleichwertig, am geringsten beim Harnstoff. An M. wurde bei II durchweg mehr geerntet als bei III, bei II waren aber die Erträge an verdaulichem Rohprotein durchweg höher. Die Gesamtheit der verdaulichen Nährstoffe (Stärkewert) war bei II u. III annähernd gleich. Die hohen Verluste an Rohnährstoffen machen die Anwendung geeigneter Konservierungs- u. Ernteverff. (Silofutterbereitung, Reuterung) dringend notwendig. (Wissenschaftl. Arch. Landwirtschaft Abt. B. 1. 166—78. 1929. Sep. Königsberg i. Pr., Univ.) GROSZFELD.

**W. Kirsch**, *Die Erträge und Verluste an Roh- und verdaulichen Nährstoffen bei der zwei- und dreimaligen Mahd von Klee- und Wiesen gras nach den Versuchen des Königsberger Tierzucht-Instituts*. Aus den tabellar. wiedergegebenen Zahlen sind die Erträge u. die besonders bei ungünstigem Erntewetter bedeutenden Verluste (vgl. vorst. Ref!), nämlich an verdaulichem Rohprotein bis zu 55,8, an Stärkewert bis zu 63,9% zu ersehen, ebenso die Verhältnisse bei zwei- bzw. dreimaliger Mahd. (Tierernährung 1. 104—18. Dez. 1929. Königsberg i. Pr., Univ.) GROSZFELD.

**D. Meyer und P. Obst**, *Die Wirkung verschiedener Stickstoffdünger auf sauren Böden*. Gefäßverss. auf sauren Böden (pH 3,8 bis 4,4) mit Senf, Hafer u. Gerste. Physiolog. alkal. wirkten Natriumnitrat, Calciumnitrat, Kalkstickstoff u. zu Senf auch Harnstoff; sauer wirkte Ammoniumsulfat u. neutral Harnstoff bei Hafer u. Gerste. Ammoniumnitrat erwies sich als nahezu physiolog. neutral. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. B 9. 18—31. Jan. 1930. Breslau, Landw. Vers.-Anstalt.) TRÉNEL.

**D. L. Askinasi und S. S. Jarussow**, *Kalkung als Faktor der Phosphorsäuremobilisation in Podsolböden*. Vf. untersuchen zunächst die unmittelbare Wrkg. von Ätzkalk auf die Zers. der organ. Verb. u. auf den Geh. an P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> u. Nitrat in Topfverss. ohne Pflanzen. Durch die Kalkung wird die Löslichkeit von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Humus u. N erhöht. Die Ernteerträge zeigen im ersten u. zweiten Jahre nach der Kalkung entsprechende Mehrernten. Vom zweiten Jahre ab wirkt der Kalk in erster Linie auf die Löslichkeit der

$P_2O_5$ ; die Bedingungen der Stickstoffernährung werden nur wenig geändert. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. A. 15. 218—33. Moskau, Inst. für Düngerwesen.) TRÉNEL.

**R. Ganßen**, *Die Gesetzmäßigkeiten der Leichtlöslichkeit von Phosphorsäure und Kali im Mineralboden*. Unter Mitwirkung von **K. Utescher**, **A. Laage**, **H. Haller**, **M. Trénel**, **W. Benade**, **H. Simmich** u. **P. Pfeffer**. Die Wurzellöslichkeit von K u. P nach NEUBAUER ist um so höher, je größer das Verhältnis der in HCl l. Nährstoffe zur Tonerde ist. Ihre Löslichkeit sinkt mit steigendem Tonerdegehalt. An der Herabsetzung der Löslichkeit beteiligen sich auch Ca u. Fe. Die Ergebnisse der NEUBAUER-Verss. stimmen überein mit der auf die Tonerde bezogenen Kalilöslichkeit nach KNOP u. mit der ebenso bezogenen Löslichkeit des P u. mit dem Quotienten der P-Löslichkeit in Citronensäure u. HCl nach LEMMERMANN. Ausnahmen davon zeigen saure Böden. (Mitt. Laborat. Preuß. Geol. Landesanstalt 1929. Nr. 9. 1—14. Berlin. Geol. Landesanst.) TRÉNEL.

**R. H. Simon**, *Einwirkung von Phosphat und Kalk auf die Löslichkeit von Phosphor in einem „Wooster Silt Loam“*. Vf. untersucht die Löslichkeit des  $P_2O_5$  in 0,1-n. Schwefel-, Salpeter- u. Citronensäure u. trägt auf der Abscisse die lösliche  $P_2O_5$ , auf der Ordinate den Gesamtgeh. an  $P_2O_5$  auf, um die so erhaltenen Kurven bei den verschiedenen Düngungsmaßnahmen vergleichen zu können. Der ungedüngte Boden zeigt die steilste Kurve, der mit Superphosphat u. Calciumphosphat gedüngte die flachsten Kurven. (Soil Science 29. 71—78. Jan. 1930. Ohio, Agr. Exp. Stat.) TRÉNEL.

**C. Dreyspring** und **C. Krügel**, *Arbeiten der Versuchsstation Hamburg. VII. Vergleichende Untersuchung schwedischer Böden auf pflanzenaufnehmbare  $P_2O_5$  nach der Vegetationsmethode Mitscherlich und der Keimpflanzenmethode Neubauer. VIII. Über den Phosphorsäuregehalt und die Reaktionsverhältnisse der Böden verschiedener Länder.* (VI. vgl. C. 1929. II. 627.) VII. Es wurden 10 Böden, die vom Experimental-Fältefeld in verschiedenen Gegenden Schwedens gesammelt worden waren, nach den Methoden von MITSCHERLICH-WIESSMANN u. NEUBAUER untersucht. Die Verdünnung mit Sand soll das Verhältnis 1:1 nicht überschreiten. Gerste bietet gegenüber Hafer als Indicatorpflanze keinen Vorteil. — VIII. Richtig angewendet, kann die Methode NEUBAUER viel dazu beitragen, den Nährstoffgeh. der Böden zu erkennen. Im übrigen Einführung in das Problem der Bodenacidität. Zum Schluß werden poln., nordafrikan., finnland., tschech. Böden nach Nährstoffgeh. u. ihrer Acidität besprochen. (Superphosphate 2. 121—33. 141—51. 161—68. 181—88. 201—10. 221—30. Dez. 1929. Hamburg, Vers.-Stat.) TRÉNEL.

**A. v. Nostitz**, *Untersuchungen über die Frostwirkung auf landwirtschaftlichen Kulturböden*. Vf. berichtet über die Wrkg. des Frostes im Winter 1929 auf Korngröße, Rk., Absorptionsvermögen u. katalyt. Kraft von Bodenproben, die mit voller W.-Kapazität wiederholt der Kälte ausgesetzt wurden. Die Böden wurden besonders in ihrer Korngröße nur wenig beeinflusst. Vf. führt deshalb die günstige Wrkg. des Frostes in erster Linie auf die Bodenlockerung u. auf die Zufuhr von Stickstoffverb. u. Staub aus der Luft zurück. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. A. 15. 273 bis 279. München.) TRÉNEL.

**R. Ganßen**, *Die Untersuchung des Verwitterungskomplexes des Bodens und die Bewertung der Ergebnisse*. Die Analysen nach der Methode der Geolog. Landesanstalt zeigen im Vergleich zu der Methode VAN BEMMELEN-HISSINK, daß die letztgenannte Methode häufig 23% mehr Tonerde zur Lsg. bringt. Vf. lehnt deshalb die Methode von BEMMELEN-HISSINK zur Kennzeichnung des Verwitterungsgrades ab. Die Bestst. der Austauschacidität u. der pH gehen in großen Zügen mit dem Molekularverhältnis der absorbierten Basen zur Tonerde annähernd parallel. (Mitt. Laborat. Preuß. Geol. Landesanstalt 1929. Nr. 8. 1—9. Geolog. Landesanst. Berlin.) TRÉNEL.

**H. E. Steiner**, *Einfluß des Wassergehaltes auf die Saugkraft des Bodens*. Vf. bestimmt die Saugkraft nach 2 Methoden. Die Methode nach dem zeitlichen Verlauf des Keimmaximums besteht darin, daß die Keimung von Samen auf Zuckerlsgg. verschiedener Konz. verglichen wird mit der Keimung auf Böden mit verschiedenem Wassergeh. Daraus, daß das Keimmaximum auf einem Boden zur gleichen Zeit erreicht wird wie auf einer Zuckerlsg. bekannter Konz., schließt Vf. auf den osmot. Druck des Bodens. Entsprechend besteht die Methode nach den Saugkraftmaxima darin, daß die Konz. ermittelt wird, bei der keine Keimung mehr erfolgt. Vf. findet, daß die Saugkraft eines Bodens mit Erniedrigung seines Wassergeh. rasch ansteigt. Ein Lehmboden hat eine höhere Saugkraft als ein Sandboden u. die Steigerung seiner Saugkraft erfolgt schneller als im Sandboden. (Fortschr. d. Landwirtsch. 5. 41—45 14/1. 1930. Wien.) TRÉNEL.

**D. Meyer, P. Obst und F. Wilczewski, Acidität, Sättigungsgrad und Kalkbedarf verschiedener Böden auf Grund von Gefäßversuchen.** Auf stark saurem Lehmboden wurde zu Hafer der Mehrertrag durch die Kalkung bis 18% erhöht, zu Futterrüben war die Kalkvrkg. größer. Auf einem stark sauren Lößlehm hatte die aus der „Austauschacidität“ berechnete Kalkmenge zu Gerste u. Rotklee vollen Erfolg. Auf einem schwach sauren Lehmboden wurde durch Steigerung der Kalksättigung auf 70% bei Gerste der Höchstertrag erzielt. Höhere Kalkgaben, als der Kalksättigung von 70% entsprechen, waren entweder wirkungslos oder setzten den Ertrag herab. Auf einem Schwarzerdeboden mit einer Kalksättigung von 61% war die Kalkung zu Rotklee, Gerste u. Hafer ohne Wrkg., zu Senf wurde ein geringer Mehrertrag erzielt. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. A. 15. 279—96. Breslau, Landw. Vers.-Anst.)

TRÉNEL.

**H. G. Coles und C. G. T. Morison, Entwässerung und Bodenacidität.** V. untersuchen den Einfluß des Trocknens im Dampftrockenschrank bei 98° auf die Rk. der Böden. Die Acidität der Mineralböden wird durch das Trocknen erhöht. Torfböden zeigten solange keine Veränderung, als bis alles W. beseitigt war; auch dann war die Veränderung gering. Die Veränderungen der Mineralböden waren reversibel, die der Torfböden jedoch nicht. Zwei mit Basen völlig gesätt. Böden zeigten beim Trocknen abnehmende Acidität. Nach dem Trocknen ging der Geh. an austauschbaren Basen zurück, dagegen stieg die Wasserlöslichkeit von Ca, K u. P. (Soil Science 29. 59—70. Jan. 1930. Univ. Oxford.)

TRÉNEL.

**B. Ganossis, Einfluß der Düngung auf die Durchlässigkeit des Bodens.** Es wurde die Durchflußgeschwindigkeit des dest. W. durch 3 Erdsorten untersucht, die von 3 Stellen der agronom. Station in Grignon entnommen wurden. Eine war seit 1875 ohne Düngung geblieben, jedoch ständig bebaut worden; eine zweite hatte jährlich 30 Tonnen Mist pro ha u. die dritte nur synthet. Düngemittel bei dauernder Bebauung bekommen. Vf. fand, daß die ununterbrochene organ. Düngung stark auf die W.-Durchlässigkeit des Bodens einwirkt, indem er viel kolloide Substanzen zugeführt erhält. Bei ungedüngtem Boden u. solchem, dem nur synthet. Düngemittel zugeführt wurden, erreicht die Durchströmungsgeschwindigkeit des W. schließlich eine konstante Größe, im Gegensatz beim Boden mit Mistdüngung, wo er zum Schluß völlig wasserundurchlässig wird, infolge der Deckung mit kolloiden Substanzen, die durch ihre Verteilung die Poren der erdigen Komplexe ausfüllen. Die Verminderung der W.-Durchflußgeschwindigkeit beginnt beim ungedüngten Boden zeitiger als bei den anderen Böden. (Praktika 3. 696—98. 1928.)

FRIESE.

**Antonin Némec, Beitrag zur Frage des Einflusses von Kieselsäure auf die Resorption der Bodenphosphorsäure.** Die an l. SiO<sub>2</sub> armen Böden zeigen die stärkste P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Aufnahme im Keimpflanzenvers. nach NEUBAUER. Zwischen dem Geh. an P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> der Bodenlsg. u. den gefundenen NEUBAUER-Werten besteht anscheinend keine Beziehung. In NEUBAUER-Verss. wird gezeigt, daß durch Düngung mit kiesel-saurem Na stets dann eine Erhöhung der P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Aufnahme eintrat, wenn die Böden arm waren an wasserlöslicher SiO<sub>2</sub>. In diesen Fällen wurde der Aschengeh. der Pflanzen nicht erhöht. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. A. 15. 258—62. Prag, Vers.-Anst.)

TRÉNEL.

**J. L. Doughty, Phosphatfestlegung in einem Torfboden.** Vf. behandelt je 10 g eines Torfbodens mit einer Lsg. von KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (mit einem Geh. von 0,5 mg PO<sub>4</sub>/ccm) bei verschiedenem p<sub>H</sub> (p<sub>H</sub> 1 bis 12,5). Die Rk. wurde durch Zugabe steigender Mengen HCl bzw. NaOH verändert. Nach 18 Stdn. wurde abfiltriert u. der p<sub>H</sub> elektrometr. u. P bestimmt. Das Maximum der P-Absorption liegt bei p<sub>H</sub> 2. Mit steigendem p<sub>H</sub> nimmt die Löslichkeit des Phosphats zu. Vf. extrahiert ferner mit FeCl<sub>3</sub>- u. AlCl<sub>3</sub>-Lsgg. u. stellt die Löslichkeitskurven auf. (Soil Science 29. 23—35. Jan. 1930. Univ. Californien.)

TRÉNEL.

**Anneliese Niethammer, Untersuchungen über die Quecksilberaufnahme von Weizenkörnern nach dem Beizvorgange in Uspulum Universal.** Mit Uspulum Universal gebeiztes Korn nimmt in der Fruchtschale deutlich wahrnehmbare Mengen Quecksilber auf. Im Innern des Kornes u. beim Embryo ist kein Quecksilber nachweisbar. Bei einem Geh. von 10% Hg in Uspulum enthält ein Korn 0,0000025 g Hg. Die Verluste beim Wachstum u. Ablagerung im Stroh ergeben bei einem Ertrag von 60 Körnern aus einem gebeizten verschwindend kleinen Hg-Geh. in den geernteten. (Ztschr. ges. Getreidewesen 17. 18—19. Jan. 1930. Prag, Dtsch. Techn. Hochsch.) HAEVECKER.

**W. Bobiloff**, *Untersuchungen über den Meltau bei Hevea brasiliensis*. Aus den sich über das ganze Jahr erstreckenden Beobachtungen wurden zweckmäßige landwirtschaftliche Maßnahmen zur Meltaubekämpfung eingeleitet. S u. S-Präparate wirkten tödend, die Wrkg. beginnt 2 Tage nach der Verstäubung, auch ohne direkte Berührung mit der Schimmelfläche; doch besteht eine bleibende Nachwrkg. des S z. B. bei später auswachsenden Blättern nicht. Regen nach der Bestäubung hat wenig Einfluß. (Arch. Rubbereultur Nederl.-Indië 14. 15—49. 50—51. Jan.) GROSZFELD.

**T. A. Tengwall**, *Meltaubekämpfung auf Hevea durch Verstäubung von Schwefelpulver von Flugzeugen aus*. Die Verstäubung erwies sich als gut ausführbar; das S-Pulver tötete den Meltauschimmel u. die Konidien. 50 kg/ha genügten, das junge Blatt mindestens 14 Tage gesund zu halten. (Arch. Rubbereultur Nederl.-Indië 14. 1—8. 9—14. Jan.) GROSZFELD.

**Th. Saling**, *Ergebnisse der Prüfung des Rattentilgungsmittels „Universal“ der Chemischen Produkten-Gesellschaft m. b. H. Phoenix in Hamburg*. Mit dem Mittel der „Chemischen Produkten-Gesellschaft m. b. H. Phoenix“ in Hamburg 15, Süderstr. 93 angestellte Vers. erwies es bei 95—100%<sub>o</sub> der frisch gefangenen Wanderratten als todtbringend, von sogenannten „Altratten“ bei 70%<sub>o</sub>. Die Auslegungsform mit frischem Weißbrot erwies sich als bequem u. wirksam; wenn sich die Anköderung mit Weißbrot verbietet, empfiehlt sich Benutzung von Fleisch. Durch Probelegung der von Ratten stark heimgesuchten Keller eines großen Mietshauses wurde Rattenfreiheit (Beobachtungszeit 3 Wochen) erzielt. (Ztschr. Desinfektion 22. Prakt. Desinfektio 22. 37—39. Febr. Berlin-Dahlem, Preuß. Landesanst. f. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene.) GROSZF.

**J. S. Joffe**, *Ein neues Lysimeter der Landwirtschaftlichen Versuchsstation New Jersey*. Das Lysimeter ist einem Modell der Landw. Vers.-Stat. Moskau nachgebildet. (Science 70. 147—48. 9/8. 1929.) TRÉNEL.

**Hempelmann**, *Die Neubaueranalyse in ihrer praktischen Bedeutung auf Grund der Erfahrungen des Versuchsringes Krummhörn; Kreis Emden*. Vf. untersucht in Gemeinschaft mit GABRIEL die Frage, ob es möglich ist, für ein Feld durch NEUBAUER-Analysen u. durch Berücksichtigung der Düngung u. des Nährstoffzugs durch die Ernte die Nährstoffbilanz des Bodens zu ermitteln. Die Vers. zeigen, daß zwischen der Nährstoffbilanz des Bodens u. den Ergebnissen der NEUBAUER-Methode keine Übereinstimmung besteht. Auf einem Feld von 320 qm traten bei 20 NEUBAUER-Bestst. so große Unterschiede auf, daß die Ergebnisse nicht zu verwerten waren. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. B 9. 81—88. Febr. 1930.) TRÉNEL.

**Gerlach**, *Über die Bestimmung der aufnehmbaren Bodennährstoffe*. Krit. Besprechung der Verff. von MITSCHERLICH u. NEUBAUER mit Polemik gegen ROEMER u. SCHEFFER (vgl. C. 1930. I. 887). Vf. lehnt die genannten Verff. ab unter Hinweis auf eigene Vers. u. auf die entgegenstehende Literatur. Trotz seiner Fehler ist der Feldvers. zur Zeit das beste Mittel, um ein Urteil über das Düngungsbedürfnis des Bodens zu erhalten. Die Methode NEUBAUER läßt Vf. als abgekürzten Gefäßvers., der Anhaltspunkte geben kann, gelten. — Vf. erhebt den Anspruch, die Best. der P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mit Hilfe von Citronensäure als erster vorgeschlagen zu haben. Vgl. Vortrag GERLACH, Naturforscher-Versammlung, Halle 1891. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. B 9. 68—81. Febr. 1930. Berlin.) TRÉNEL.

**D. J. Hissink**, *Einige Bemerkungen zu der Arbeit „Beitrag zur Frage der Bestimmung des Kalkbedarfs saurer Böden auf Grund von Laboratoriums- und Vegetationsversuchen von A. Kaufmann*. Sachliche Richtigstellungen zu der Arbeit von KAUFMANN (vgl. C. 1928. II. 2501). (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. A 15. 296—300. Groningen, Bodenkdl. Inst.) TRÉNEL.

**A. Gehring**, *Die Methoden zur Bestimmung des Reaktionszustandes und des Kalkbedürfnisses der Böden*. Vf. unterscheidet hinsichtlich des Kalkbedarfs leichte u. schwere Böden. Auf leichten Böden anerkennt Vf. die Best. des p<sub>H</sub> zur Beurteilung des Kalkbedarfs. Auf schweren Böden, auf denen die Verbesserung der Bodenstruktur angestrebt wird, ergibt die Best. des p<sub>H</sub> nur Annäherungswerte. Die Best. der „hydrolytischen“ u. der „Austausch“-Acidität hält Vf. in erster Linie auf leichten Böden für anwendbar; auch die Methoden von HISSINK, BOBKO u. ASKENASI, KAPPEN, KELLEY können nach Vf. für schwere Böden nur angenäherte Werte geben. Auf schweren Böden hält Vf. allein seine eigene Methode für brauchbar. Im humiden Klima können sich die Ergebnisse der Best. von p<sub>H</sub>, „hydrolyt.“ u. „Austausch“-Acidität denen der Best. des Kalkzustandes nähern. — Auf sandigen Mineralböden ist für säureliebende Pflanzen nur eine geringe Kalkmenge nötig. Vielfach als Säure-

schädigung angesprochene Verfärbung hält Vf. für Mg-Mangel-Erscheinungen. Sandige Mineralböden mit kalkliebenden Pflanzen scheinen nach den Erfahrungen des Vf. dieselben Methoden zu erfordern, die für schwerere Mineralböden in Frage kommen. Sandige Böden zeigen selbst im KCl-Auszug  $p_H$  7, ohne daß eine Kalksättigung von 70% vorliegt. Bei den tonigen Böden ist jedoch eine weit bessere Übereinstimmung zwischen  $p_H$  u. der Kalksättigung festzustellen. In der Nähe von  $p_H$  7 (im KCl-Auszug) wird die Kalksättigung von 70% überschritten. Vf. beschreibt schließlich eine kombinierte Methode zur Best. der Kalkbedürftigkeit des Bodens: 25 g Boden werden mit 100 ccm Kalkwasser 24 Stdn. auf 60° erwärmt. Nach dem Einleiten von  $CO_2$  bis zur Entfärbung von Phenolphthalein wird aufgekocht, abfiltriert u. in dem Filtrat die Carbonate titriert. Die aus der Titration errechnete Kalkmenge wird zu der aus der hydrolyt. Acidität errechneten hinzugezählt. Nach der neuen Methode von KAPPEL hat Vf. weder mit seiner eigenen Methode noch mit der Best. der  $p_H$  Übereinstimmung erhalten. Zur Unters. von Humusböden empfiehlt Vf. die Methode TACKE-ARND. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. A. 15. 196—212. Braunschweig, Landw. Vers.-Stat.) TRÉNEL.

Lawrence C. Wheating, *Untersuchung der Methoden zur Bestimmung des wurzel-löschlichen Kalis im Boden*. Vf. vergleicht an 10 Böden die Ergebnisse der Keimpflanzenmethode nach NEUBAUER mit den Mengen Kali, die durch W.,  $CO_2$ -haltiges W., Citronensäure, Ammoniumchloridlg. u. durch Dampfextraktion bei etwa 7 at aus dem Boden herausgelöst werden. Die NEUBAUER-Methode zeigt den Kalimangel sehr genau an. Die 1%ig. Citronensäurelg. erwies sich nicht so brauchbar als die Ammoniumchloridlg. Auszüge mit W. u.  $CO_2$ -haltigem W., ebenso die Dampfextraktion im Autoklaven gaben keine brauchbaren Resultate. Vf. benutzt die bekannte Gleichung  $d \alpha/d t = k(a - x)$ , um die Beziehung zwischen dem Kalium, das die ersten 200 ccm der  $NH_4Cl$ -Lsg. herauslösen, zu dem K, das durch 11 herausgelöst wird, darzustellen. (Soil Science 29. 1—20. Jan. 1930. Wisconsin, Agr. exp. Stat.) TRÉNEL.

A. Gehring und O. Wehrmann, *Weitere Untersuchungen über die Bedeutung des Kalisättigungsgrades für die Beurteilung des Kalibedürfnisses des Bodens*. Vff. teilen weitere Unters. mit, die zeigen, daß die Best. der Kalisättigung allein das Kalibedürfnis des Bodens nicht richtig wiedergibt. Erst durch die Beziehung zum Kalkzustand nach der Methode der Vff. ordnen sich die Böden nach den Mehrerträgen. Der Geh. des Bodens an Humus verursacht method. Schwierigkeiten. Zwischen dem „Kaligebrauchswert“ der Vff. u. dem relativen NEUBAUER-Wert besteht hinreichende Übereinstimmung. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. A. 15. 213—212. Braunschweig, Landw. Vers.-Stat.) TRÉNEL.

S. Goy, P. Müller und O. Roos, *Vergleichende Untersuchungen über den Indicator bei der Bestimmung der Austauschsäure (leicht löslichen Säure) nach Daikuhara*. Vff. schlagen vor, die Best. der „Austauschacidität“ mit Methylrot als Indicator vorzunehmen, sofern man nicht elektrometr. titriert. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. A. 15. 233—36. Königsberg, Landw. Vers.-Stat.) TRÉNEL.

Eduard Rauterberg, *Ein einfacher Schlammapparat*. Der App. arbeitet nach dem Spülverf. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. A. 15. 263—69. Kiel, Univ.) TRÉNEL.

—, *Hygroskopische Eigenschaften der Düngemittel*. Beschreibung einer Vorr. zur Prüfung des Dampfdruckes der gesätt. Lsgg. der Düngemittel mittels Hg-Manometers. Angabe einiger Dampfspannungen für die wichtigsten Düngesalzmischungen. (Kunstdünger- u. Leim-Ind. 27. 23—24. 20/1.) GROSZELD.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Robert Griebach, Wolfen, und Walther Sommer, Ludwigshafen a. Rh.), *Herstellung von hochprozentigem Dicalciumphosphat durch Fällen von salpeter- oder salzsauren Aufschlußlsgg. von Rohphosphaten mit Kalkmilch oder  $CaCO_3$ , dad. gek., daß die Fällung in zwei getrennten Stufen vorgenommen wird, wobei die erste Fällung bei gewöhnlicher oder nur wenig erhöhter Temp. erfolgt, während der Rest der  $H_3PO_4$  bei höherer Temp., vorteilhaft bei etwa 60° abgeschieden wird.* — Zweckmäßig erfolgt die Fällung unter Zusatz leicht l. Kalksalze. (D. R. P. 489 651 Kl. 16 vom 20/8. 1926, ausg. 21/1. 1930.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Wilhelm Wild, Ludwigshafen a. Rh.), *Herstellung von Ammoniumphosphaten aus Mono- oder Di-*

calciumphosphat. (D. R. P. 489 652 Kl. 16 vom 25/2. 1927, ausg. 23/1. 1930. — C. 1929. I. 1731.) KÜHLING.

Robert Philippe Prosper Marie Dellys, Toulouse, *Herstellung von wasserfreiem Calciumnitrat, besonders für Düngezwecke*, dad. gek., daß auf eine Schicht von wasserfreiem  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  eine Schmelze von wasserhaltigem  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  oder eine vorher auf mindestens  $150^\circ$  erwärmte Lsg. von wasserhaltigem  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  zerstäubt wird, so daß die Schicht des zu entwässernden  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  außerordentlich dünn ist. — Das Verf. wird in einem Drehofen ausgeführt. Die entstehenden Kügelchen werden zweckmäßig mit einer Schicht eines anderen, weniger hygroskop. Salzes überzogen. (D. R. P. 490 015 Kl. 16 vom 24/5. 1927, ausg. 23/1. 1930.) KÜHLING.

Herbert Wittek, Beuthen, *Azotierung von Carbiden*, bei der das Carbid unter Luftabschluß vor der Azotierung erhitzt wird, 1. dad. gek., daß die Erhitzung in einer sowohl die Azotierung nicht bewirkenden als auch das Carbid nicht schädigenden Gas- oder Dampfatmosfera erfolgt. — 2. dad. gek., daß in der die Azotierung verhindernden u. Carbid nicht schädigenden Atmosphäre  $\text{N}_2$  mit einem so geringen Partialdruck zur Anwendung kommt, daß er vor Erreichung der gewünschten Temp. nicht azotierend wirkt. — Dem Carbid können Stoffe, wie Zn, Halbkoks o. dgl., zugesetzt werden, welche beim Anheizen Gase oder Dämpfe bilden oder abgeben, welche die Azotierung verhindern u. das Carbid nicht schädigen. (D. R. P. 489 549 Kl. 12k vom 2/11. 1926, ausg. 21/1. 1930.) KÜHLING.

Herbert Wittek, Beuthen, *Ofen, insbesondere für die Azotierung von Carbiden* unter Verwendung von gegen die Seitenwand abgedichteten Einsatzbehältern, dad. gek., daß die Einsatzseitenwände sowohl am oberen als auch am unteren Ende gegenüber den Ofenseitenwänden abgedichtet sind. — Der Raum zwischen den Seitenwänden wird mit einem unter Überdruck stehenden Schutzgas gefüllt. (D. R. P. 489 452 Kl. 12k vom 29/9. 1928, ausg. 21/1. 1930.) KÜHLING.

Friedrich Uhde, Deutschland, *Düngemittel*. (F. P. 670 777 vom 4/3. 1929, ausg. 4/12. 1929. D. Prior. 27/3. 1928. — C. 1929. II. 1063.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Mischdüngemittel*. Lsgg. von z. B. 1 Teil  $\text{KNO}_3$  u. 1,5–6 Teilen  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  werden gemischt u. zur Trockne verdampft. Die Lsgg. können auch hergestellt werden durch Zusatz einer entsprechenden Menge gel.  $\text{K}_2\text{SO}_4$  zu einer Lsg. von  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , Abfiltrieren des entstandenen  $\text{CaSO}_4$  u. Eindampfen. Man kann auch Lsgg. von z. B. 1 Mol.  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , 1 Mol.  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  u. etwa 4 Moll.  $\text{KNO}_3$ , zweckmäßig im Vakuum, eindampfen u. gegebenenfalls Phosphate zusetzen. (F. P. 670 745 vom 4/3. 1929, ausg. 4/12. 1929. D. Prior. 6/3., 11/7., 14/7. u. 11/8. 1928.) KÜHLING.

Armour Fertilizer Works, Chicago, übert. von: Herbert H. Meyers, Pittsburgh, *Düngemittel*, bestehend aus Mischkrystallen von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  u.  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , deren Geh. an  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  den der Formel  $3\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 1\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  entsprechenden nicht übersteigt. Die Krystalle können aus fertigem  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  u.  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , aber auch aus den Bildungskomponenten dieser Salze gewonnen werden. (A. P. 1 742 448 vom 29/4. 1926, ausg. 7/1. 1930.) KÜHLING.

Friedrich Jost, Deutschland, *Alkalinitrate*. Teilref. nach E. P. 312 169 vgl. C. 1930. I. 888. Nachzutragen ist: Ein Alkalichlorid, vorzugsweise NaCl, wird mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  erhitzt, wobei unter Entw. von HCl Alkaliphosphat entsteht. Dieses wird mittels  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  in Alkalinitrat verwandelt, welches durch Krystallisation gereinigt wird. Das als Nebenerzeugnis entstehende  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  wird mittels  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zersetzt, die abgespaltene  $\text{H}_3\text{PO}_4$  zur Zers. neuer Mengen von Alkalichlorid verwendet, das entstandene  $\text{CaSO}_4$  mittels  $\text{NH}_3$  u.  $\text{CO}_2$  in  $\text{CaCO}_3$  u.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  u. das erstere in  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  zurückverwandelt, welches ebenfalls bei weiterer Ausführung des Verf. benutzt wird. (F. P. 669 492 vom 11/2. 1929, ausg. 16/11. 1929. D. Prior. 14/2. u. 21/5. 1928.) KÜHLING.

Hermann Kaserer, Wien, *Aufbereitung von Stallmist und ähnlichen gärfähigen Düngesubstanzen*. (D. R. P. 490 016 Kl. 16 vom 28/1. 1927, ausg. 23/1. 1930. Oe. Prior. 27/2. 1926. — C. 1928. II. 2185.) KÜHLING.

Camille François Sicot und Jacques Michel Joseph Sicot, Frankreich, *Bodenverbesserungsmittel*. Lsgg. von Alkalisilicaten werden mit Lsgg. von Salzen des Cu, Zn o. dgl. u. der Alkalien oder Erdalkalien, wie des Ca oder Mg, vermischt. Die entstandenen gallertartigen Massen werden entweder unmittelbar oder nach Abpressen oder Trocknen u. gegebenenfalls Mischen mit  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , Superphosphat

o. dgl. als Bodendesinfektionsmittel verwendet. (F. P. 670 881 vom 27/6. 1928, ausg. 5/12. 1929.) KÜHLING.

**Holzverkohlungs-Industrie Akt.-Ges.**, Konstanz, *Schädlingsbekämpfungsmittel* Man vermischt innig As- u. Cu-Verbb., wie *Uraniagrün* u.  $\text{CuSO}_4$  mit Bindemitteln, z. B. *Kartoffelstärke*, u. gasentwickelnden Stoffen, wie *Dicarbonat*, in Ggw. von wenig Fl., trocknet das Gemisch u. formt. Die Formkörper sind leicht zerteilbar u. in W. u. anderen Lösungsmm. ll. (Oe. P. 115 238 vom 18/1. 1928, ausg. 10/12. 1929. D. Prior. 16/4. 1927.) SARRE.

**Alan W. C. Menzies**, Princeton, V. St. A., *Insekticide Lösung*, bestehend aus einer wss. Lsg. eines l. F-Salzes, z. B.  $\text{NaF}$  u. eines *gallensauren* Salzes, z. B. dem Na-Salz der *Taurocholsäure* u. der *Glykockolsäure*. — Z. B. tränkt man Wolle usw. zum Schutz gegen Motten mit einer wss. Lsg. von 0,5%  $\text{NaF}$  u. 2% eines Gemisches der genannten gallensauren Salze. (A. P. 1732 240 vom 7/2. 1927, ausg. 22/10. 1929.) SARRE.

[russ.] **L. E. Berlin**, Halbbetriebsmäßige Versuche im Gebiete der sauren Verfahren zur Verarbeitung von Phosphoriten auf konzentrierte Düngemittel. Band I. Moskau: Staatlich-technischer Verlag 1929. (144 S.) Rbl. 3.—.

[russ.] **I. S. Birjuszow**, Torfdüngung und ihre Anwendung. Moskau: Sselchosgis 1930. (52 S.) Rbl. 0.40.

[russ.] **N. P. Remesow**, Colorimetrische Bestimmung des  $\text{pH}$  bei Bodenuntersuchungen. Leningrad: „Sselchosgis“ 1930. (56 S.) Rbl. 0.60.

## VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

**A. Luedtke**, *Der heutige Stand der Gaserzeuger in der Eisenhüttenindustrie*. (Wärme 53. 21—24. 40—43. 11/1. Essen.) SPLITTGERBER.

**Franz Fischer** und **H. Tropsch**, *Notiz über die Gewinnung von Wasserstoff aus Gichtgas*. Um vom beigemischtem  $\text{N}_2$  befreiten  $\text{H}_2$  aus Gichtgas zu erhalten, leiteten Vf. letzteres über  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  im Gemisch mit  $\text{CuO}$  (1:1) oder allein in der Hitze u. zersetzten dann mit dem dabei erhaltenen freien Metall W.-Dampf bei der gleichen Temp. Das angewandte Gichtgas enthielt im Durchschnitt 8,3%  $\text{CO}_2$ , 0,5%  $\text{O}_2$ , 29,9%  $\text{CO}$ , 4,8%  $\text{H}_2$ , 56,5%  $\text{N}_2$  u. das Rk.-Gas 6,9%  $\text{CO}_2$ , 0,4%  $\text{O}_2$ , 3,0%  $\text{CO}$ , 82,4%  $\text{H}_2$ , 0,3%  $\text{CH}_4$ , 7,0%  $\text{N}_2$ . Die beste Ausbeute betrug 28% des im Gichtgase enthaltenen gewesenen  $\text{CO} + \text{H}_2$  unter Verwendung der gemischten Metalloxyde. (Ges. Abhh. Kenntnis Kohle 8. 170—72. 1928.) BÖRNSTEIN.

**Franz Fischer** und **H. Tropsch**, *Über die Einwirkung von Gichtgas auf Natriumcarbonatlösungen zwecks Herstellung von Formiat*. Um das im Gichtgas in starker Verdünnung enthaltene  $\text{CO}$  in Form von Formiat zu binden, aus dem durch Druckerhitzung  $\text{H}_2$  oder  $\text{CO} + \text{H}_2$  im konz. Zustande sich abscheiden läßt, behandelten Vf. eine 3,79- (3,56-) n.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. bei 220° (200°) u. einem Druck von 60 (70) at im Rührautoklaven mit Gichtgas, das 30,6 (31,4) %  $\text{CO}$  enthielt. Durch verschieden lange Einw. wurde festgestellt, daß bis zu 90% der Theorie an Formiat bei einer 75%<sub>ig</sub>. Ausnutzung des im Gichtgase enthaltenen  $\text{CO}$  gebildet werden können. Bei weiterer Dauer der Einw. führen Nebenrkk. zur Umsetzung des  $\text{CO}$  unter Bldg. von  $\text{CO}_2$  u.  $\text{H}_2$ . (Ges. Abhh. Kenntnis Kohle 8. 172—75. 1928. Mülheim-Ruhr.) BÖRNST.

**Em. Lubojatzky**, *Berechnungen von Wärmetauschern bei Siemens-Martinöfen*. (Feuerfest 5. 85—89. 117—21. 197—204. Mai 1929. Brünn.) SALMANG.

**J. Pomey** und **P. Voulet**, *Beitrag zum Studium der chromhaltigen Dreistoffstähle*. (Vgl. C. 1929. I. 1143.) Bei den untersuchten Stählen handelt es sich um Fe-Cr-Si-, Fe-Cr-Co-, Cr-Co-Si- u. Fe-Cr-Ni-Stähle, die für industrielle Zwecke, besonders in der chem. Industrie Verwendung finden können. Die Warmbehandlung dieser Stähle muß mit ebensolcher Vorsicht bestimmt werden wie ihre chem. Zus. Während bis jetzt der  $\text{A}_1$ -Punkt nur auf umständliche Weise festgestellt werden konnte, sind die Vf. mit Hilfe des Differentialdilatometers ebenso sicher wie einfach zum Ziele gelangt. (Chim. et Ind. 21. Nr. 2bis. 404—20. Febr. 1930.) KALPERS.

**F. Ritter**, *Über die Ursachen der Entzündung des Aluminiumstaubes bei der Herstellung*. Nach einleitenden Angaben über die fabrikmäßige Herst. von Al-Staub geht Vf. auf die Ursachen der Entzündung ein. Als solche kommen in Frage mechan. Erzeugung von Wärme u. Funken, elektr. Erscheinungen (Funkentladung stat. Elektrizität) u. chem. Umsetzungen. Letztere beruhen in der Einw. von W. bzw. Feuchtigkeit auf Al-Staub, die bei bestimmten Bedingungen unter stürm.  $\text{H}_2$ -Entw. vor sich



gehen kann u. in der Oxydation des Al-Staubs durch Luftsauerstoff. Der Al-Staub muß zur Vermeidung von Krustenbildung beim Stampfen gefettet werden. Die Fetzung wirkt der Oxydation entgegen, jedoch kann bei Verwendung oxydierbarer Fette sich die Brandgefahr steigern. Um festzustellen, wie hoch Al-Staub erwärmt werden darf, ohne daß Entzündung eintritt, wurde in einem Ofen vorgewärmte Luft durch Al-Staub geleitet u. dabei gleichzeitig auch der Einfluß des Fettes beobachtet. Bei Verwendung von Al-Staub, der mit Schweineschmalz gefettet war, trat bei 130° die bis zur Entzündung sich steigernde Selbsterwärmung ein. Wurde das Schweineschmalz durch Vaseline ersetzt, so mußte die Temp. bis auf 300° gesteigert werden. Die Oxydationsgeschwindigkeit ist sehr stark von der Oberfläche abhängig, die von einer bestimmten Blättchendicke ab gewaltig ansteigt. Kurven veranschaulichen die Abhängigkeit der Oberfläche u. Zahl der Teile von 1 g Al-Staub von der Blättchendicke bzw. dem Kugeldurchmesser. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 74. 145—48. 1/2. Berlin, Chem.-Techn. Reichsanst.)

F. BECKER.

**Edm. Rich. Thews**, *Über Silber-Cadmiumlegierungen*. Zweistofflegierungen aus Ag u. Cd wurden bisher mit 5, 13, 15, 20 u. 25% Cd hergestellt. Noch wenig durchforscht ist die Legierung mit 30% Cd, die im polierten Zustand widerstandsfähiger gegen Verfärbungen durch S-Verbb. ist als das Sterling-Ag. Die Weichheit der Ag-Cd-Legierungen, einer ihrer wesentlichsten Nachteile, kann durch Warmbehandlung in weitem Maße behoben werden. Die Zubereitung dieser Legierungen kann erfolgen durch Niederschmelzen des Cd in einem Graphittiegel unter einer Holzkohlendecke u. durch Übergießen des Ag über das Cd. Oft arbeitet man auch mit einer genügend starken Boraxdecke. Infolge der Giftigkeit der Cd-Dämpfe müssen die Öfen mit Abzügen versehen sein. (Dtsch. Goldschmiede-Ztg. 33. 56—58. 25/1.) KALPERS.

**Ernst Morlet**, *Untersuchung über die mangan-, zinn- und kobalthaltigen Kupfer-Aluminiumlegierungen*. (Vgl. C. 1930. I. 429.) Mn tritt in die  $\alpha$ - u.  $\gamma$ -Bestandteile in Lsg. ein u. gibt in keinem Falle Anlaß zur Bldg. eines dritten Bestandteiles. Die bei 550° auftretende u. der eutekt. Umwandlung entsprechende Anomalie verschwindet. Die Härte der Cu-Al-Legierungen steigt im Verhältnis zum Mn-Geh., das gleiche gilt vom elektr. Widerstand u. der elektromotor. Kraft. Diese Legierungen ergeben durch Härten ein martensit. Gefüge. Sn übt einen nachteiligen Einfluß auf die Cu-Al-Legierungen aus, u. zwar schon bei geringen Anteilen. Ein Geh. von 2,5% macht die Legierungen mit 11% Al u. mehr äußerst spröde. In den Dreistofflegierungen mit weniger als 8% Al u. weniger als 6% Sn ist das Gefüge  $\alpha$  + Eutektikum u. das Sn geht mit diesen Bestandteilen bei gewöhnlicher Temp. eine Lsg. ein. Härte u. Widerstand wachsen mit dem Sn-Geh. u. die Lage der Umwandlungspunkte hat sich nicht verändert. Bei Härten bei 850° sind diese Legierungen martensitisch. Das Gefüge der Sn-haltigen Cu-Al-Legierungen im rohgezogenen u. im Glühzustande zeigt die Ggw. eines  $\delta$ -Bestandteiles von weißglänzendem Aussehen oder mit blauem Grund je nach der Behandlung an. Co geht mit Cu-Al des  $\alpha$ -Gefüges mit unter 1,27% u. mit denen des  $\alpha$  + Eutektikumgefüges mit 1,66% Lsgg. ein. Oberhalb dieser Gehh. erscheint es in Form von netzförmigen Nadeln u. schwarzen Punkten für die Legierungen der  $\alpha$ -Zone u. von weißen Krystalliten mit grauem Rand der  $\alpha$  + Eutektikumzone. Durch Härten bei 650° tritt es in eine teilweise Lsg. u. bei 900° in eine vollständige Lsg. für die  $\alpha$  + Eutektikumlegierungen ein. Härte u. Widerstand nehmen mit steigendem Co-Geh. zu. (Rev. Métallurgie 26. 464—87. 593—605. 9/11. 1929.)

KALPERS.

—, *Leichtmetall in der Elektrotechnik*. Neue hochleitfähige, vergütbare Legierungen sind das Aldrey, Telcktal, Montegal, die das gleiche spezif. Gewicht haben wie Rein-Al, deren Zerreißfestigkeit u. Dauerfestigkeit jedoch erheblich höher sind als die des Rein-Al. Die Festigkeit der Al-Leitungen kann dadurch eine Erhöhung erfahren, daß man ihnen einen Kern aus Stahldrähten gibt. Diese Stahl-Al-Seile gehören zu den bruch sichersten bisher verwendeten Leiterwerkstoffen. Leichtmetalle werden ferner im Elektromaschinenbau verwendet, wie für Kollektor- u. Schleifringarmaturen, Stütz- u. Halteringe, Bürstenbrücken u. a. m. Nachdem weiter einwandfreie Schweißungen u. Lötungen von Al möglich wurden, konnten auch Motoren, Dynamos u. Transformatoren mit Al-Wicklung hergestellt werden. Es steht jetzt fest, daß das Al sich fast überall als Wicklungsstoff anstatt Cu anwenden läßt. (Metall 1930. 18—19. 26/1.)

KALPERS.

**C. H. Dews**, *Aus der Praxis der Gußbronzen*. Nach Erklärung des Vorganges bei der Erstarrung von Gußbronzen geht Vf. auf die Schwindung bei der Erstarrung über. Je größer die Grenzspanne der Erstarrungstemp. ist, um so schwerer gestaltet sich

die Erzeugung eines porenfreien Gusses. Es ist daher wünschenswert, daß der Spielraum der Erstarrungstemp. so genau u. so eng wie möglich ist. Schließlich werden Richtlinien für die Führung des Schmelzbetriebes erteilt. (Metall 1930. 1—2. 6—8. 12/1.)

KALPERS.

**H. Kalpers**, *Nickel in Nichteisenmetallen*. Zuss. u. Festigkeitseigg. von Ni-Messing, Ni-Sondermessing, Ni-Bronze, Ni-Sonderbronze, Ni-Cu-Legierungen, Ni-haltigen Lagermetallen u. Ni-haltigen Leichtmetallen werden behandelt. (DINGLERS polytechn. Journ. 345. 3—6. Jan.)

KALPERS.

**Hans Steger**, *Aluminiumplattierungen*. Das Plattieren von Al u. Al-Legierungen erfolgt zwecks Erhaltung eines korrosionsbeständigen Werkstoffes u. wird in der Weise vorgenommen, daß z. B. die Legierung Lautal von einer entsprechend dicken Schicht aus Rein-Al umgeben u. dann ausgewalzt oder gepreßt wird. Die Bleche können einseitig oder zweiseitig überzogen werden. So überzogene Bleche, Rohre usw. können in der üblichen Weise vergütet werden. (Aluminium 12. 4—5. 15/1.)

KALPERS.

—, *Die Alumetrierung von Eisen und Stahl*. Das Alumetrieren von Eisen u. Stahl sieht das Aufspritzen einer Al-Schicht in einer Stärke entsprechend dem vorgesehenen Verwendungszweck, das Überziehen mit einer luftdicht abschließenden M. u. die schließliche Erwärmung der Stücke vor. Handelt es sich um das Überziehen von Gußeisen, so ist ein solches zu wählen, das keine großen Graphitnester enthält. Man wählt am besten ein C-armes u. möglichst hartes Gußeisen, in dem der C nicht als Graphit, sondern als Zementit vorhanden ist. Der S-Geh. im Gußeisen wirkt nicht ungünstig, wenn die Verbrennungsluft wenig oder gar keine W.-Dämpfe enthält. Sind diese letzteren dagegen vorhanden, so fördert ein höherer S-Geh. die Oxydation des Gußeisens. Die Rolle des P im alumetierten Gußeisen steht noch nicht ganz fest. Alumetirierte Stücke aus Gußeisen u. Stahl bewähren sich besonders in den Fällen, wo diese Stücke hohen Tempp. ausgesetzt sind. (Metall 1930. 9—10. 12/1.)

KALPERS.

**G. Gollnow**, *Neue Wege der Korrosionsprüfung von Metallen*. Ein neues Verf. für die schnelle Best. der Korrosion von Metallen stellt das Verf. nach TÖDT dar, das durch direkte Messung der Stromstärke bei geeigneter Versuchsanordnung ein unmittelbares Maß für die Korrosion ergibt. Die Einrichtung besteht aus einem Becherglas, einem Meßgerät, einer Pt-Elektrode u. einer Haltevorr. für das Halten des auf seine Korrosionsbeständigkeit zu prüfenden Werkstoffes bei seinem Eintauchen in die Fl. im Becherglas. Die Umrechnung von Stromstärken in Gewichtsmengen erfolgt nach dem FARADAYSchen Gesetz, u. zwar entsprechend 96 540 Ampère-Sekunden 28 g Eisen. Eine Teilung am Meßgerät gibt den Gewichtsverlust unmittelbar an. Der Ausfall des Ergebnisses ist unabhängig von der Größe u. Form des Prüfkörpers. (Österr. Chemiker-Ztg. 33. 14—15. 15/1.)

KALPERS.

**Karl Kieper**, *Korrosionserscheinungen an den Dampfschlangen bei der Salmiakherstellung nach der Umsetzung Ammonsulfat und Kochsalz*. Die Tatsache, daß die Dampfschlangen in Mitleidenschaft gezogen werden, ist die Ursache häufig auftretender Ersatzarbeiten u. unliebsamer Betriebsstörungen. Da man schließlich davon überzeugt wurde, daß Pb-Armaturen gegen die Korrosionsbildner in der Salmiakindustrie nicht standhalten, sah man sich genötigt, sämtliche Arbeiten in eisernen Behältern mit ebensolchen Schlangen vorzunehmen. Im Laufe der Zeit bildete sich eine Schutzschicht von Oxydgemischen des Eisens an den betreffenden Stellen des Eisens, die es gegen Zerstörung wesentlich schützt. (Chem. Apparatur 16. Korrosion 4. 41—42. 25/9. 1929.)

KALPERS.

**Siemens & Halske Akt.-Ges.**, Berlin-Siemensstadt (Erfinder: Günther Hänsel, Berlin-Charlottenburg), *Verarbeitung silicat- bzw. kieselensäurehaltiger Erze* und daraus hergestellter Oxyde, insbesondere nach dem Wälzverf. gewonnener Zn-Oxyde, die mit Säure ausgelaugt sind, dad. gek., daß die die kolloidal gel. SiO<sub>2</sub> enthaltende Lauge von einer erhöhten Temp. von etwa 80° mindestens auf etwa Zimmertemp. möglichst schnell abgekühlt u. nach erfolgter Bldg. einer stark mit SiO<sub>2</sub>-Gel angereicherten Oberflächenschicht diese mit der restlichen Lauge u. dem Laugungsrückstand sorgfältig durchgerührt wird, wodurch die kolloidal gel. gewesene SiO<sub>2</sub> in filtrierbare Form übergeführt wird. — 2. Verf. nach 1. für Zinkerze, dad. gek., daß nach erfolgter Abkühlung u. Durchrührung der Prozeß nochmals unter an sich bei Zn-Laugenreinigung bekanntem Zusatz von Zn-Staub oder ZnO-Pulver wiederholt wird, wodurch ein etwaiger Rest der kolloidal gel. SiO<sub>2</sub> filtrierbar gemacht wird. (D. R. P. 484 021 Kl. 12 n vom 28/10. 1926, ausg. 9/10. 1929.)

DREWS.

**Linn Bradley**, Montclair, New Jersey, *Gewinnung von Metallen*. Metalloxyde werden zusammen mit Koks in einen Hochofen gebracht, in dessen unteren Teil man ein Gemisch von CO<sub>2</sub> u. O<sub>2</sub> einleitet, wobei das Verhältnis der beiden Bestandteile des Gemisches so abgestimmt wird, daß man je nach den vorliegenden Bedingungen unter Aufrechterhaltung der benötigten Temp. durch ihre Rk. mit dem Koks entweder Wärme gewinnen oder verbrauchen kann: CO<sub>2</sub> + 2C + O → 3CO — 9,72 cal oder CO<sub>2</sub> + 2O + 3C → 4CO + 19,44 cal. Durch das entstandene CO wird das Metall-oxyd red. (A. P. 1742750 vom 7/4. 1926, ausg. 7/1. 1930.) DREWS.

**Balz-Erzröstung G. m. b. H.**, Gleiwitz, *Röstgasführung in Röstöfen für Zinkblende und für andere schwefelhaltige Erze* mit mehreren übereinander liegenden Röstkammern, welche durch abwechselnd in der Mitte u. am äußeren Umfange befindliche Durchfallöffnungen miteinander verbunden sind, dad. gek., daß in denjenigen Röstkammern, in denen die Röstgase von der Mitte nach außen geführt werden, Kanäle oder Vertiefungen so angebracht werden, daß die in der Mitte des Röstkammergewölbes sich ansammelnden h. Röstgase, ihrem natürlichen Auftrieb folgend, unmittelbar in die Eintrittsöffnung für das Röstgut geführt werden. — Gasstauungen u. Überhitzungen der Röstkammergewölbe werden vermieden. (D. R. P. 489485 Kl. 40a vom 6/9. 1928, ausg. 22/1. 1930.) KÜHLING.

**Daikichi Saito und Hiroshi Sawamura**, Kioto, Japan, *Graphitisieren von weißem oder halbiertem Roheisen mittels Glühens*, dad. gek., daß vor dem an sich bekannten Glühen das Roheisen bis mindestens zu dem Umwandlungspunkt erhitzt u. dann abgeschreckt wird. — Zum Abschrecken dient W. oder Öl. (D. R. P. 490191 Kl. 18c vom 22/4. 1927, ausg. 23/1. 1930. Japan. Prior. 17/7. 1926.) KÜHLING.

**Friedrich Borggräfe**, Weidenau, *Herstellung von Preßmuttereisen u. dgl.*, dad. gek., daß im Kupolofen nach bekanntem Schmelzverf. ein siliciumreiches u. phosphorhaltiges Erzeugnis hergestellt wird, das darauf in einem sauer zugestellten Konverter, z. B. einer Kleinbessemerbirne, unter entsprechenden Zuschlägen an Desoxydationsmitteln verblasen wird. — Die Erzeugnisse besitzen gleichmäßige Beschaffenheit u. Zus. u. können leicht zu kleineren Blöcken vergossen werden. (D. R. P. 486236 Kl. 18b vom 30/8. 1928, ausg. 23/1. 1930.) KÜHLING.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Eisenlegierungen*. Gepulverte Mischungen von aus Eisen-carbonyl hergestelltem Fe oder Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder Fe u. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit reduzierbaren Verb. von Cr, W, Mn, Si o. dgl. werden bei 800—1000°, gegebenenfalls unter Druck, mit reduzierenden Mitteln, wie H<sub>2</sub>, behandelt. (E. P. 317998 vom 31/8. 1928, ausg. 19/9. 1929.) KÜHLING.

**Western Electric Co. Inc.**, New York, übert. von: **Charles Philip Beath**, La Grange, und **Bethel Jay Babbitt**, Riverside, V. St. A., *Magnetische Legierungen*. Die Legierungen enthalten neben Fe 5—50% Co, 1—12% W, 0—7% Mn, 3—5% C, 5—18% Ni u. 0—12% Cr. Nach Formung werden sie über den A<sup>2</sup>-Punkt erhitzt, 2—3 Stdn. bei etwa 840° erhalten u. abgeschreckt. Sie besitzen hohe Koerzitivkraft. (A. P. 1743309 vom 19/11. 1927, ausg. 14/1. 1930.) KÜHLING.

**American Steel Foundries**, übert. von: **Winfield C. Hamilton** und **Clarence E. Sims**, Chicago, V. St. A., *Stahllegierungen*. Die Legierungen enthalten neben Fe usw. 1—2,5% Mn u. 0,5—2% Cu. Sie sind besonders zur Herst. von Eisenbahnschienen geeignet. (A. P. 1742857 vom 3/12. 1927, ausg. 7/1. 1930.) KÜHLING.

**Granular Iron Co.**, Michigan, übert. von: **Joseph Kent Smith**, Detroit, V. St. A., *Stahlgewinnung*. Mit einer aus gemahlener bas. Schlacke, gemahlenem kohlenstoffhaltigem Stoff u. gemahlenem Kalkstein bestehenden Schutzschicht bedecktes, aus Erzen in festem ungeschmolzenem Zustande gewonnenes Fe wird im offenen Herdofen geschmolzen. (A. P. 1742487 vom 11/2. 1928, ausg. 7/1. 1930.) KÜHLING.

**A. Herbert**, Dunley Manor, und **A. H. Lloyd**, Coventry, England, *Härten von Stahlwerkzeugen*. Die aus Cr, W, V u. viel Co enthaltenden Stahllegierungen gefertigten Werkzeuge werden wiederholt bis dicht unterhalb der FF. der Legierungen erhitzt u. nach dem jedesmaligen Erhitzen im Luftstrom abgekühlt. Nach dem jedesmaligen oder nur dem letzten Abkühlen folgt ein etwa 1/2-st. Hitzebehandlung bei etwa 600°. (E. P. 318060 vom 28/11. 1928, ausg. 19/9. 1929.) KÜHLING.

**Fried. Krupp Akt.-Ges.** (Erfinder: **Adolf Fry**), Essen, *Verwendung an sich bekannter Chrom- und Chromnickelstahllegierungen als die katalytische Zersetzung des Nitriergases verhindernden Baustoff für Teile von Nitrierhärteöfen*, die mit den Nitriergasen in Berührung kommen. — Die Legierungen widerstehen dem Angriff der h. Gase. (D. R. P. 490017 Kl. 18c vom 5/9. 1925, ausg. 23/1. 1930.) KÜHLING.

**Siemens-Planiawerke Akt.-Ges. für Kohlefabrikate**, Berlin-Lichtenberg (Erfinder: Erich Birnbräuer, Neuenhagen, Ostbahn), *Herstellung von Formkörpern aus Eisen*. (D. R. P. 483 998 Kl. 12 n vom 6/8. 1922, ausg. 8/10. 1929. — C. 1928. I. 974 [Oc. P. 108 103].) DREWS.

**American Metal Co. Ltd.**, New York, übert. von: **Henry M. Schleicher**, Monterey, Mexiko, *Zinn Gewinnung*. Arsenfreies Sn wird aus Lsgg., welche Natriumarsenat u. -stannat enthalten, gewonnen, wenn die Lsgg. zuerst mit etwa der Hälfte der dem vorhandenen Sn äquivalenten Menge CaO versetzt, der entstandene Nd. abgetrennt u. das Filtrat mit der ganzen, dem ursprünglich vorhandenen Sn äquivalenten Menge CaO behandelt wird. (A. P. 1 742 284 vom 6/11. 1925, ausg. 7/1. 1930.) KÜHLING.

**Fairmont Mfg. Co.**, übert. von: **Robert J. Anderson**, Fairmont, V. St. A., *Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Aluminium und Aluminiumlegierungen*. Die geschmolzenen Legierungen werden mit gasförmigen Halogenen, Br<sub>2</sub>, F<sub>2</sub> oder, besonders, Cl<sub>2</sub> behandelt. (A. P. 1 743 515 vom 1/5. 1928, ausg. 14/1. 1930.) KÜHL.

**G. Bürg**, Berlin, *Edelmetalle aus Erzen*. Edelmetalle in kolloider Verteilung enthaltende Erze werden plötzlichen Erhitzungen, Abkühlungen, Drucken, Stößen, Zerrungen o. dgl. ausgesetzt u. dann nach bekannten Verff. aufgearbeitet. (E. P. 317 752 vom 26/9. 1928, ausg. 16/10. 1929.) KÜHLING.

**Borivoj Černik**, Pribram, *Anlage zur Gewinnung von im Meerwasser enthaltenen Stoffen*. (D. R. P. 490 207 Kl. 40a vom 29/6. 1926, ausg. 24/1. 1930. Schwz. Prior. 8/5. 1926. — C. 1928. I. 405.) KÜHLING.

**Frigidaire Corp.**, Delaware, übert. von: **Frank W. Andrews**, Dayton, V. St. A., *Legierungen*, bestehend aus 90—96 Teilen Pb, 1—3 Teilen Sn u. 2—4 Teilen Bi oder 90—96 Teilen Pb, 4—6 Teilen Sn u. je 1—3 Teilen Bi u. Sb. Die Legierungen eignen sich zu Verpackungszwecken. (A. P. 1 743 303 vom 28/4. 1927, ausg. 14/1. 1930.) KÜ.

**Westinghouse Electric & Mfg. Co.**, East Pittsburg, übert. von: **P. H. Brace**, Wilkensburg, V. St. A., *Legierungen*. Gemische eines oder mehrerer fein gepulverter hochschm. Metalle, wie Ni, Co, Fe, Ti u. einer geeigneten Verb. eines Alkali- oder Erdalkalimetalles, wie BaN<sub>3</sub>, werden zu Briketten geformt u. erhitzt. Die Legierungen eignen sich zur Herst. von Glühkathoden. (E. P. 317 785 vom 8/8. 1929, Auszug veröff. 16/10. 1929. Prior. 22/8. 1928.) KÜHLING.

**International Nickel Co. Inc.**, New York, *Gewinnung von Nickel- bzw. Nickel-Kupferlegierungen*. (D. R. P. 490 092 Kl. 40a vom 29/11. 1924, ausg. 23/1. 1930. — C. 1925. II. 1220.) KÜHLING.

**American Lurgi Corp.**, New York, übert. von: **Roland Sterner-Rainer**, Nekarsulm, *Aluminiumlegierungen*. Nicht mehr als etwa 10% Mg zweckmäßig etwas Sb, Bi oder Cd u. gegebenenfalls ein Metall der Eisengruppe, Mn oder Cr enthaltende Aluminiumlegierungen werden so lange auf etwa 420° erhitzt, bis sie vollständig in eine einheitlich kristallin. M. übergegangen sind. Die Legierungen sind sehr widerstandsfähig gegen zerstörende Einw. (A. P. 1 742 557 vom 24/2. 1926, ausg. 7/1. 1930. Schwz. Prior. 17/12. 1925.) KÜHLING.

**Rolls-Royce Ltd.**, England, *Aluminiumlegierungen*. Die Legierungen enthalten neben Al 0,2—1,5% Ni, 0,2—5% Mg, 0,5—2% Cu, 0,2—5% Si, 0,7—1,5% Fe u. bis 0,25% Mn u. Ti; sie sind durch Leichtigkeit u. Härte ausgezeichnet. (F. P. 670 818 vom 22/2. 1929, ausg. 5/12. 1929. E. Prior. 3/4. 1928.) KÜHLING.

**Metallgesellschaft Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Nach Patent 417 773 veredelte Legierungen des Aluminiums mit einem höheren Siliciumgehalt*, gek. durch solche Gehh. an einem oder mehreren der Metalle Cu, Zn, Sb, Cd, die eine Legierung ergeben, mit einer Dehnung über 3%, u. einer Festigkeit, die höher ist als die unveredelter binärer Al-Si-Legierungen. — Die Legierungen werden ein oder mehrere Male auf mehr als 100° erhitzt, jedesmal langsam oder plötzlich abgekühlt u. gegebenenfalls lagern gelassen. (D. R. P. 489 828 Kl. 40d vom 30/4. 1921, ausg. 20/1. 1930. Zus. zu D. R. P. 417 773; C. 1925. II. 329.) KÜHLING.

**R. T. Vanderbilt Co. Inc.**, New York, übert. von: **Albert A. Sommerville**, Flushing, V. St. A., *Hitzebehandlung von Metallen in Ölbädern*. Zwecks Vermeidung von Zers. der in den Bädern enthaltenen Öle werden in diesen geringe Mengen von Kondensationsprod. von organ. Carbonylverb. mit stickstoffhaltigen Basen gel., z. B. 0,5—1% des Kondensationsprod. von CH<sub>3</sub>CHO u. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH<sub>2</sub>. (A. P. 1 742 791 vom 15/7. 1926, ausg. 7/1. 1930.) KÜHLING.

**American Rolling Mill Co.**, übert. von: **John H. Nead**, Earl R. Wehr und **Carl C. Mahlie**, Middletown, V. St. A., *Lötverfahren*. Mit einer Legierung von Zn

u. Al bedeckte Metallstücke werden zunächst bei gewöhnlicher Temp. mit konz. alkal. Lsgg. behandelt u. dann in üblicher Weise verlötet. (A. P. 1 743 615 vom 25/2. 1927, ausg. 14/1. 1930.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Lötmittel*, besonders für Magnesiumlegierungen, bestehend aus Salzgemischen, welche Li u. K sowie F<sub>2</sub> u. Cl<sub>2</sub> oder Br<sub>2</sub> enthalten. (F. P. 671 501 vom 15/3. 1929, ausg. 13/12. 1929. D. Prior. 12/6. 1928.) KÜHLING.

Sondure Électrique Autogène (Soc. an.), Belgien, *Salzhaltige Beläge auf Lötstäben u. dgl.* Mittels Salze, Säuren o. dgl. werden kolloide Lsgg., vorzugsweise Lsgg. von Silicaten, von H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> o. dgl., gelatiniert, die abgeschiedenen Gele mit Salzen u. gegebenenfalls inerten unl. Stoffen beladen u. die Erzeugnisse auf die Lötstäbe u. dgl. aufgetragen. (F. P. 670 556 vom 26/6. 1928, ausg. 30/11. 1929.) KÜHLING.

Fried. Krupp Akt.-Ges., Deutschland, *Bogenlichtschweißung von Eisen und Eisenlegierungen*. Während des Schweißens soll die Schweißstelle durch einen von der Schweißelektrode entwickelten Dampf vor dem Luftsauerstoff geschützt sein. Man verwendet vorzugsweise eine Elektrode, welche in der ganzen M. oder an ihrer Oberfläche ein Metall, besonders Mn, enthält, welches flüchtiger ist als Fe. (F. P. 671 117 vom 8/3. 1929, ausg. 9/12. 1929. D. Prior. 11/6. 1928.) KÜHLING.

Grasselli Chemical Co., Cleveland, übert. von: Harry P. Corson, Lakewood, V. St. A., *Beizflüssigkeiten*. Den zum Beizen von Metallen dienenden Säuren werden geringe Mengen der Rohauszüge der Chinarinde, vorzugsweise die nach Abscheidung des Chinins verbleibenden Anteile dieser Auszüge zugesetzt. Der Zusatz verhindert bzw. verzögert den Angriff der Säure auf unoxydiertes Metall. (A. P. 1 742 986 vom 9/8. 1928, ausg. 7/1. 1930.) KÜHLING.

Luigi Taricco, Italien, *Schwärzen von Eisen und Stahl*. Die zu schwärzenden Gegenstände werden kurze Zeit in einer durch Erhitzen einer Cyanalkalilsg. mit einer alkal. Bleilsg. erhaltene kochende Lsg. von cyansaurem Alkali getaucht. (F. P. 671 226 vom 11/3. 1929, ausg. 10/12. 1929.) KÜHLING.

Dr. Otto Sprenger Patentverwertung Jirotko m. b. H., Vaduz, *Herstellung von Überzügen auf Leichtmetallen*, nach dem Zusatzpatent 488 554, dad. gek., daß die Permanganat enthaltenden Bäder statt mit HF, mit anderen anorgan. oder organ. Säuren angesäuert werden. — Z. B. erhält man gespenkelte Überzüge, wenn man ein Aluminiumblech in ein KMnO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, CdCl<sub>2</sub> u. Essigsäure enthaltendes Bad legt. (D. R. P. 489 974 Kl. 48d vom 8/10. 1927, ausg. 23/1. 1930. Zus. zu D. R. P. 488 554; C. 1930. I. 1535.) KÜHLING.

Max Schlötter, Deutschland, *Elektrolytische Herstellung von Metallbelägen*. Zur Elektrolyse werden Lsgg. der sulfonsauren, z. B. benzoldi- oder naphthalintetrasulfonsauren Salze der Belagmetalle verwendet, gegebenenfalls unter Mitverwendung anderer Salze dieser Metalle u. von Kolloiden. (F. P. 671 386 vom 13/3. 1929, ausg. 12/12. 1929.) KÜHLING.

Alfred Lévy, Frankreich, *Vernickeln*. Die zu vernickelnden Gegenstände werden zunächst vermessingt, dann verzinkt, wieder vermessingt u. schließlich vernickelt. (F. P. 670 927 vom 4/7. 1928, ausg. 6/12. 1929.) KÜHLING.

[russ.] W. F. Grossman, *Technologie der Metalle*. I. Teil. Moskau: Staatsverlag 1930. (46 S.) Rbl. 0.25.

## IX. Organische Präparate.

Ferd. Bornemann, *Naturcampher und synthetischer Campher*. I. Vf. bespricht vornehmlich auf Grund der Monographie von HANS MIESKE „Die Campherversorgung der Welt“ (1929) die Entw. der Industrie des synthet. Camphers auf Kosten des Naturprod. (Japancampher) u. zitiert nach Anführung statist. Daten die wichtigste Literatur über den synthet. Campher. (Chem.-Ztg. 54. 8—9. 1/1.) HERZOG.

Ferd. Bornemann, *Naturcampher und synthetischer Campher*. II. (I. vgl. vorst. Ref.) Es werden die, meist vom Terpentinöl ausgehenden Camphersynthesen, die Eigenschaft des synthet. Camphers für die Celluloidindustrie u. die Herst. von Arzneizubereitungen, sowie die wirtschaftliche Seite der synthet. Verff. kurz besprochen. Die Gefahr einer Auffindung eines vollwertigen Campherersatzmittels u. der Ausrottung der das Terpentinöl liefernden Waldbestände (statist. Tabellen) wird nur gering erachtet. (Chem.-Ztg. 54. 22—23. 4/1. Berlin-Friedenau.) HERZOG.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Verbessern der Beständigkeit von Diazverbindungen in Gegenwart von Eisen*. Man setzt den Lsgg. der Diazoverbb. Stoffe zu, die Ferroionen ohne Zers. der Diazoverb. in Ferroionen überzuführen vermögen z. B.  $\text{HNO}_2$ . (F. P. 666140 vom 20/12. 1928, ausg. 27/9. 1929. D. Prior. 24/12. 1927.)

FRANZ.

**Joseph Schumacher**, Berlin, *Herstellung von Vanadiumverbindungen aromatischer Arsenoverbindungen*. Hierzu vgl. E. P. 306 847; C. 1930. I. 286. Nachzutragen ist folgendes: Das Prod. aus *4,4'-Dioxy-3,3'-diaminoarsenobenzoldihydrochlorid* (I) u. *Na-Orikovanadat* (II) entsteht als grünlicher Nd. beim Vermischen wss. Lsgg. der Komponenten; es wird mit sd. W. ausgewaschen u. unter Luftabschluß im Vakuum getrocknet. Schwarzes Pulver, unl. in W., l. in NaOH, unl. in k. HCl, mit h. HCl zers., wird aus der alkal. Lsg. durch  $\text{CO}_2$  gefällt. — Wird der aus I u. II erhaltene Nd. in verd. HCl gel. u. die Lsg. in viel A.-Ä. gegossen, so erhält man ein nach Trocknen hellbraunes Prod., l. in W. — Verwendet man I u. II im Verhältnis 20:5, so entsteht eine *Mono-vanadiumverb.* von I, schwarzes Pulver, unl. in W. Löst man das Prod. in verd. NaOH u. behandelt bei W.-Badtemp. mit Eg.-Eg.-Anhydrid, so erhält man ein olivgrünes Pulver, unl. in W. oder verd. HCl, l. in NaOH. — Das Prod. aus 2 Teilen I u. 1 Teil II gibt bei der Einw. von  $\text{COCl}_2$  in alkal. Lsg. ein schwarzgrünes Pulver, unl. in W., HCl, l. in NaOH. — Durch Einw. von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  auf eine Lsg. von I u. II in Ggw. von verd. NaOH entsteht eine sehr luftempfindliche Verb., braunschwarzes Pulver, unl. in W., l. in NaOH. — Aus *Dioxydiaminoarsenobenzolmonomethylsulfoxyssäure* (Na-Salz) u. II u. nachfolgenden Zusatz von verd. HCl erhält man ein gelbbraunes, in W. unl., in NaOH l. Pulver. — *4-Oxy-3-aminobenzol-1-arsinsäure* (III) wird in verd. NaOH mit II behandelt u. das Rk.-Prod. mit HCl gefällt. Die erhaltene *Vanadinarsinsäure* ist ein schwarzes, in NaOH mit brauner Farbe, in übersättigter HCl mit tieferer Farbe l. Pulver. Das Na-Salz läßt sich mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  zur *Vanadinarsenoverb.* reduzieren. — Die Umsetzung von III gelingt auch mit *Ammoniummetavanadat* (IV). — Durch Erhitzen von *p-Aminophenol* mit IV im Ölbad auf  $220^\circ$  erhält man ein Prod., dessen Na-Salz eine graue Färbung besitzt. — Aus IV u. *Salicylsäure* durch Erhitzen auf  $220^\circ$  während 4 Stdn. entsteht ein nach Umfällen aus Eg. schokoladenbraunes Pulver. — Aus *Oxychinolin* u. IV entsteht ein grügefärbtes Prod. — *Anilin* liefert beim Erhitzen mit IV auf  $220^\circ$  während 3 Stdn. ein in W. u. Säuren unl. Prod. Ebenso läßt sich *Acetylsalicylsäure* mit IV umsetzen. — Aus *Phenol* u. IV wird ein schwarzgefärbtes Prod. erhalten. Ferner lassen sich umsetzen: *Atoxyl*, *4-Oxy-3-acetylaminobenzol-1-arsinsäure*, *Aminosalicylsäure*, *Phosphin 3 R*, *Trypafavin* (3,6-Diamino-10-methylacridiniumchlorid). (F. P. 670 201 vom 23/2. 1929, ausg. 26/11. 1929. D. Prior. 24/2., 14/11. u. 2/12. 1928.)

ALTPETER.

**Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering)**, übert. von: **Walter Schoeller Adolf Feldt, Max Gehrke und Erich Borgwardt**, Berlin, *Darstellung von N-Acylderivaten aromatischer Aminometallmercaptosäuren*. Hierzu vgl. E. P. 234 806; C. 1926. II. 1334. Nachzutragen ist folgendes: Die Benzoylverb. des Na-Salzes der *4-Amino-2-argentomercaptobenzol-1-sulfonsäure*  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{Na})^1(\text{SAG})^2(\text{NHCO}_6\text{H}_5)^4$  ist ein schwach gelbliches, in W. ll. Pulver. — Die Acetylverb. des Na-Salzes der *4-Amino-2-auromercaptobenzol-1-sulfonsäure* ist ein farbloses, in W. ll. Pulver. Durch Einw. von  $\text{CH}_3\text{COCl}$  auf eine Lsg. von *4-Amino-2-mercaptobenzol-1-sulfonsäure* in verd. NaOH wird die *Acetylaminoverb.* erhalten, welche mit *Kaliumaurobromid* in die Verb.  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{H})^1(\text{SAu})^2(\text{NHCOCH}_3)^4$  übergeführt wird. (A. P. 1 685 342 vom 9/5. 1925, ausg. 25/9. 1928. D. Prior. 2/6. 1924.)

ALTPETER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Gustav Reddelien und Werner Müller**, Leipzig), *Darstellung der N-Oxyäthylderivate des 4-Amino- und 2-Amino-1-oxybenzols*. (D. R. PP. 486 772 Kl. 12 q vom 24/5. 1927, ausg. 25/11. 1929 u. 487 445 Kl. 12 q vom 28/6. 1927, ausg. 7/12. 1929. Zus. zu D. R. P. 484 996; C. 1930. I. 586. — C. 1929. II. 123 [F. P. 649 761 usw.]

ALTPETER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Rudolf Berendes, Elberfeld-Sonnenborn, und Heinrich Klös, Elberfeld**), *Darstellung von Diphenolisatinen* durch Einw. von *Isatin* (I) oder dessen Substitutionsprodd. auf Phenole in Ggw. von Kondensationsmitteln, gek. durch die Verwendung von Eg. als Lösungsm. — Z. B. wird eine Suspension von I u. *Phenol* in Eg. langsam unter Rühren mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt. Nach einigen Stdn. gießt man in W. u. läßt über Nacht stehen. Der Nd. wird abfiltriert, in NaOH gel., mit Säure gefällt, das entstandene *Diphenolisatin* (95% Ausbeute) schm. bei  $256\text{--}258^\circ$ , nach Umkrystallisieren aus Ä. bei  $260^\circ$ . —

Aus I u. *m*-Kresol wird in gleicher Weise *Di-m*-kresolisatin, F. roh 235—238°, nach Umkrystallisieren aus Ä. 242—243°, — aus I u. *Guajacol* (II) das *Diguajacolisatin*, F. 240° erhalten. — Durch Umsetzung von *5,7*-Dichlorisatin mit II entsteht *Diguajacol-5,7-dichlorisatin*, wl. in Eg., F. 215—220°. (D. R. P. 488 760 Kl. 12 p vom 26/3. 1925, ausg. 10/1. 1930.)

ALTPETER.

I. G. **Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., Herstellung von *4*-Substitutionsprodukten des *Chinolins* durch Kondensation von  $\beta$ -Ketoalkoholen oder ungesätt. Ketonen mit prim. Aminolen der arom. Reihe in Ggw. dehydrierender oder oxydierender Mittel. — Z. B. wird ein Gemisch von *Anilin* (I),  $\beta$ -Ketobutanol (II) u. Nitroblz. unter Rühren mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt, wobei starke Erwärmung eintritt. Nach Erkalten verd. man mit W., dest. das Nitroblz. mit Dampf ab, übersättigt mit Alkali u. dest. das in 34% Ausbeute entstandene *Lepidin* mit Dampf. Die gleiche Verb. entsteht bei Anwesenheit von *Methylvinylketon* u. I in 24% Ausbeute. — Aus II u. *p*-Toluidin wird *6*-Methyllepidin (Ausbeute 10%), aus I u.  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -ketobutanol *3,4*-Dimethylchinolin (Ausbeute 16%) erhalten. (F. P. 671 877 vom 21/3. 1929, ausg. 19/12. 1929. D. Prior. 22/3. 1928.)

ALTPETER.

**Chemische Fabriken Dr. Joachim Wiernik & Co. A.-G.**, Berlin-Waidmannslust, Darstellung von Apoverbindungen aus Alkaloiden der *Morphinreihe* unter Verwendung von ZnCl<sub>2</sub> als W.-abspaltendes Mittel. — 1. dad. gek., daß man Alkaloide der Morphinreihe mit durch Alkyl geschützter phenol. OH-Gruppe mit einer ZnCl<sub>2</sub>-Lsg. behandelt, der zwecks Zurückdrängung der hydrolyt. Spaltung des ZnCl<sub>2</sub> l. Chloride, besonders Alkalichloride zugesetzt sind u. gegebenenfalls die rohe Apoverb. auf dem Wege über ein wl. Salz reinigt, — 2. daß man zur Trennung des Apocodeins von anhaftendem Apomorphin das Apocodein ab, welches aus der wss. Lsg. mit Chromat, Perchlorat, Phosphat ausfällt u. dann aus dem Salz wieder in Freiheit setzt. — Z. B. werden 30 Teile NaCl u. 100 Teile ZnCl<sub>2</sub> in soviel W. gel., daß der Kp. der Lsg. bei etwa 200° liegt u. in die Lsg. 15 Teile *Codeinhydrochlorid* eingetragen. Man erhitzt 1/2 Stde. auf 180°. Beim Abkühlen scheidet sich das *Apocodein* ab, welches aus der wss. Lsg. mit HClO<sub>4</sub> gefällt u. aus der verd. wss. Lsg. des Perchlorats mit Alkali gefällt wird. Ausbeute etwa 25%. — 20 Teile *Athylmorphinhydrochlorid* werden in eine Schmelze aus 600 Teilen ZnCl<sub>2</sub> u. 160 Teilen KCl u. 50 Teilen W. eingetragen, 1/2 Stde. auf 180—200° erhitzt. Die Ausbeute an *Apoverb.* beträgt etwa 2%. (D. R. P. 489 185 Kl. 12 p vom 15/4. 1925, ausg. 14/1. 1930.)

ALTPETER.

## X. Farben; Färberei; Druckerei.

**G. Raeman**, *Scharlachfarben für den Wollfärber*. Saure Farben für Flanell, Seide, Wolle, ferner für Baumwolle u. Jute sind angegeben. (Dyer Calico Printer 62. 707—08. 15/12. 1929.)

SÜVERN.

—, *Das Färben und Ausrüsten von Vistragarn und der daraus hergestellten Gewirke und Gewebe*. Geeignet sind substantive u. die für Kunstseide als geeignet bekannten Farbstoffe. Seidengriff erzielt man durch Behandeln der unter Zusatz von Seife gefärbten u. kurz gespülten Garne mit einem k. verd. Bade von Ameisen- oder Milchsäure. Bei Gewirken setzt man dem letzten Spülbad zur Erhöhung der Weichheit Monopolbrillantöl u. Glycerin zu. Appretiert wird auf Rollkalandern, Muldenpressen oder Filzkalandern. (Leipziger Monatsschr. Textil-Ind. 44. 315—16. Juli 1929.)

SÜV.

**T. C. Nichol**, *Naphthol AS-Farben auf Viscose. Substantivität der Brenthole*. (Chem. Age 22. Dyestuffs Monthly Supplement. 5. 11/1. — C. 1930. I. 895.)

SÜVERN.

—, *Eigenschaften und Verwendung von Thann-Weiß (Titanoxyd)*. Es wird die Herst. von Titanoxyd, TiO<sub>2</sub>, nach dem BLUMENFELD-Verf. der Socié des Produits Chimiques des Terres Rares beschrieben, das in den Keram. Werken in Thann u. Mühlhausen am Oberrhein angewendet wird. Die Eigg. u. die Verwendungsarten von TiO<sub>2</sub> werden erörtert. (Moniteur Produits chim. 12. Nr. 130. 7—8. 15/1. 1930.)

JUNG.

**L. J. Hooley**, *Technische Entwicklungen in Farbstoffen und im Färben 1929. I.* Arbeiten u. Patente über Anthrachinonderivv. u. -farben, Anthrachinone aus Benzoylbenzoesäuren, über Anthrachinonküpenfarbstoffe u. Benzanthronderivv., Perylenverbb., Indigo-, Wollküpen-, S- u. Azofarbstoffe, sowie über Farbstoffe für Haare, Felle oder andere tier. Prodd. sind besprochen. (Chem. Age 22. Dyestuffs Monthly Supplement. 3—4. 11/1.)

SÜVERN.

**Paul Ruggli**, *Die letzten Entwicklungen in indigoiden Farbstoffen*. Die neuesten Prodd. der schweizer. Farbstoffindustrie auf diesem Gebiete u. auf dem Gebiete der

Pflanzenfarbstoffe, Zwischenprodd. u. des Immungarns sind behandelt. (Dyer Calico Printer 62. 697—98. 15/12. 1929.)  
SÜVERN.

**Mellone & Habrant**, Nord-Frankreich, *Färben von Gegenständen aus Gips*. Man taucht Gegenstände aus Gips nach dem Abbürsten in eine Mischung von geschmolzenem Stearin, Paraffin u. Wachs u. bestreicht dann mit der Lsg. eines Farbstoffes u. erwärmt. (F. P. 664 314 vom 28/2. 1928, ausg. 2/9. 1929.) FRANZ.

**Karl Geisel**, Frankreich, Seine, *Herstellung von Abdrucken in plastischen Massen auf kaltem Wege*. Auf eine vollkommen glatte Fläche, z. B. Spiegelglas, wird ein Blatt der plast. M. befestigt, indem zuerst ein Lösungsm., z. B. A. oder Aceton, auf das Glas aufgebracht u. dann die transparente Folie mittels eines Rollers aufgebracht wird. Auf die Folie klebt man einen Abziehdruk mittels folgender Lsg.: 5 Tle. Aceton, 3,5 Tle. Essigäther u. 1,5 Tle. Gummilack. Nach dem Trocknen wird das Papier mit W. angefeuchtet u. abgezogen. Über dem Abdruck wird noch eine Schutzschicht aus Celluloid angebracht. Diese Drucke sollen sehr haltbar sein. (F. P. 672 722 vom 21/7. 1928, ausg. 6/1. 1930.) GROTE.

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, England, *Entwässern von Farbstoffen*. Die zu entwässernden Farbstoffe werden zwecks Ersatzes des W. durch eine wasserunl. Fl. (Bzl., Bzn., Terpentin, höhermolekulare Alkohole) oder eine nicht wss., wasserl. Fl. (A., CH<sub>3</sub>OH o. dgl.) unter Rühren mit einer oder mehreren wasserunl. oder einer Mischung einer wasserunl. u. einer nicht wss., wasserl. Fl. dest., die wasserärmere Schicht des Destillats in das Destilliergefäß zurückgeführt u. die Dest. bis zur völligen Abtreibung des W. wiederholt. Die Erzeugnisse verteilen sich sehr fein in Lsgg. von Celluloseestern. Zusatz von Emulgierungs- u. dgl. -mitteln, wie Resinate der Erdalkalien u. dgl. erhöht den Dispersitätsgrad der Farbstoffe. (F. P. 671 264 vom 9/3. 1929, ausg. 11/12. 1929. E. Prior. 9/3. 1928 u. 9/1. 1929.) KÜHLING.

**Titanium Pigment Comp.**, Amerika, *Pigmentfarbstoff für die Malerei*, bestehend aus einem Pigment, z. B. aus Titanoxid, einem ölhaltigen Trockenmittel u. Cellulosenitrat als Härtungsmittel. (F. P. 666 109 vom 20/12. 1928, ausg. 27/9. 1929.) ENGER.

**Rudolf Krauß**, Kamenz, *Verfahren zum kontinuierlichen Glühen von pulverförmigen Materialien*, Chemikalien, Farben o. dgl. in einer von außen auf Glühtemp. erhitzten, bewegten Muffel oder einem bewegten Rohr, dad. gek., daß diese Muffel oder das Rohr eine Schüttelbewegung in der Längsrichtung derart erhält, daß das in der Muffel oder dem Rohr eingeführte Gut eine Wurfbewegung erhält u. selbsttätig von dem einen Ende nach dem anderen Ende hindurchgeführt wird. — Das Verf. kann zum Rosten des Ultramarins zur Überführung in die blaue Modifikation oder zur Umwandlung von Massicot in Mennige Verwendung finden. (D. R. P. 486 967 Kl. 12g vom 6/4. 1927, ausg. 29/11. 1929.) HORN.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Farbstoffpräparaten zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser*. Man vermischt Nitrosamine mit Acetessigsäurederiv., neutralisiert den Alkaliüberschuß mittels schwacher Säuren u. bindet das W. durch Zusatz von hygroskop. Salzen. Die erhaltenen festen Präparate sind längere Zeit ohne Änderung in der Zus. haltbar. Man vermischt das Nitrosamin des 4-Chlor-2-anisidins mit Borsäure oder NaHCO<sub>3</sub>, wasserfreiem Glaubersalz u. Diacetessigsäuretolidinid. (F. P. 671 164 vom 9/3. 1929, ausg. 10/12. 1929. Prior. 10/3. 1928.) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser*. Man behandelt die mit der alkal. Lsg. von 2,3-Oxynaphthoesäurearylyden imprägnierte Faser vor dem Entwickeln mit den Diazoverbb. mit Neutralisationsmitteln, wie verd. Säuren, Lsgg. von sauren Salzen. (F. P. 664 075 vom 16/11. 1928, ausg. 29/8. 1929.) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Bedrucken der pflanzlichen Faser mit Chromverbindungen von Azofarbstoffen*. Man verwendet zum Drucken stark organ. saure Druckpasten u. fixiert durch Dämpfen. Man vermischt eine Paste aus der Cr-Verb. des o-Oxyfarbstoffes aus diazotiertem 5-Nitro-2-aminophenol u. 2-Aminonaphthalin-5-sulfosäure mit Thiodiglykol, Essigsäure, Cr-Acetat u. einem Verdickungsmittel aus Stärke, Tragant u. Essigsäure, nach dem Dämpfen wird gespült u. geseift. (F. P. 664 141 vom 19/11. 1928, ausg. 29/8. 1929. D. Prior. 28/11. 1927.) FRANZ.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, *Lichtechte Farbmassen*. Kalkempfindliche Farbstoffe werden mittels wl., alkal. reagierender Verb. des Mg, der Erdalkali-, Erd- oder Schwermetalle, mittels Mörtel, Grünerde, Ton, Calcium-



zeolithe o. dgl. gefällt. Die Erzeugnisse sind lichtecht u. z. B. zur Herst. von Bodenflächen von Tennisplätzen geeignet. (E. P. 317 763 vom 20/8. 1929. Auszug veröff. 16/10. 1929. Prior. 21/8. 1928.)

KÜHLING.

**Franz Taudien**, Erfurt, *Abdeckpapier für Schrift- und Ornamentmalerei, insbesondere für Schilder*, dad. gek., daß dasselbe in bekannter Weise mit *Leinölfirnis* durchscheinend gemacht u. anschließend mit Seifenlauge auf der aufzuklebenden glatten Seite überzogen wird. (D. R. P. 489 982 Kl. 75 c vom 21/3. 1928, ausg. 23/1. 1930.)

ENGEROFF.

**Carbide und Carbon Chemicals Corp.**, Amerika, *Flüssiger Überzug und Anstrichmittel* enthält *Nitrocellulose*, ein *Lackharz* u. ein Lösungsmittelgemisch, das aus *Äthylbenzol* besteht oder solches enthält. (F. P. 667 022 vom 7/1. 1929, ausg. 9/10. 1929. A. Prior. 27/1. 1928.)

ENGEROFF.

### XIII. Ätherische Öle; Riechstoffe.

**H. A. A. Aitken**, *Die ätherischen Öle von Podocarpus totara und Podocarpus dactyloides*. Diese Pflanzen sind in Neu-Seeland heim. Zweige u. Laubwerk von *P. totara* lieferten durch Dampfdest. 0,15% eines klaren, beweglichen, hellgelben Öls von  $D_{20}^{20}$  0,9156,  $n_D^{20} = 1,5011$ . Enthielt weniger als 1% Säuren, Phenole usw., keine Aldehyde, aber ziemlich reichlich Alkohole, da 12 Vol.-% in 80%ig. A. l. waren. Das Öl wurde unter 12 mm in 7 Fraktionen zerlegt. Nähere Unters. dieser ergab das Vorliegen von Terpenen, Sesquiterpenen, Terpen- u. Sesquiterpenalkoholen u. Diterpenen. In der Terpenfraktion wurde  $\alpha$ -*Pinen* nachgewiesen (Nitroschlorid, F. 103°), nach Füllen aus Chlf. mit A. F. 109°). Die Sesquiterpene konnten von den Alkoholen nicht völlig befreit werden. *Cadinen* scheint vorhanden zu sein. Die Eg.-Lsg. des Hauptsesquiterpens gab mit Br-Dampf purpurrote, später indigoblaue Färbung, mit  $H_3PO_4$  3 Farbbanden, purpur, rosa, orange. Aus der Diterpenfraktion wurde durch 10 Destst. über Na ein auf  $C_{20}H_{32}$  stimmendes Prod. von Kp.<sub>12</sub> 180°,  $D_{20}^{20}$  0,976,  $n_D^{20} = 1,5237$ ,  $[\alpha]_D^{15} = +20,2°$  isoliert, auch bei  $-49°$  u. Impfen mit bekannten Diterpenen nicht krystallisierend. Mit HCl-Gas in Ä. entstand das *Hydrochlorid*,  $C_{20}H_{33}Cl$ , Krystalle aus Ä. + A., F. 96°; lieferte mit h. A. ein Öl zurück, analog dem *Dacrenhydrochlorid* (vgl. C. 1928. II. 2197). Dieses zweifellos neue Diterpen nennt Vf. *Tctaren*. Ungefähre Zus. des äth. Öls in %: Alkohole 11, Terpene 30, Diterpene 45, Sesquiterpene (durch Differenz) 14. — Zweige u. Laubwerk von *P. dactyloides* lieferten durch Dampfdest. 0,11% eines klaren, beweglichen, hellgelben, grün fluoreszierenden Öls von  $D_{20}^{20}$  0,932,  $n_D^{20} = 1,5070$ . 11 Vol.-% l. in 80%ig. A. Das Öl wurde unter 7 mm in 5 Fraktionen zerlegt. In der Terpenfraktion wurde  $\alpha$ -*Pinen* nachgewiesen. Im übrigen konnte kein Bestandteil identifiziert werden. Ungefähre Zus. des äth. Öls in %: Ester (berechnet als  $C_{10}H_{17} \cdot OCOCH_3$ ) 4, Säuren, Phenole u. Aldehyde 3, Terpenalkohole 5, Sesquiterpenalkohole 9, Terpene 3, nicht flüchtige feste Prodd. 14, Sesquiterpene (durch Differenz) 62. Dieses Öl ist also wesentlich verschieden von dem vorigen. (Journ. Soc. chem. Ind. 48. Transact. 344—46. 15/11. 1929. Dunedin [Neu-Seeland], Otago-Univ.)

LINDENBAUM.

**Siegfried L. Malowan**, *Über schwefelhaltige ätherische Öle und deren Untersuchung*. Nachweis von  $CS_2$  in Senföl geschieht durch W.-Dampfdest. oder Durchleiten von Luft in eine Vorlage mit alkoh. KOH, so daß sich Xanthogenat bildet. Dieses ist selbst in kleinsten Mengen in saurer Fl. durch Zusatz von *Molybdänsäure* sichtbar zu machen. Es tritt sofort bleibende rot-veile Färbung auf. (Seifensieder-Ztg. 57. Der Parfümeur 4. 21—22. 9/1. Berlin, LEOPOLD LASERSON.)

H. HELLER.

**Otto Gerhardt**, *Zur Herstellung und Parfümierung der Puder*. Seit ca. 1919 ist der früher vorwiegend auf Basis von Stärkemehlen hergestellte Puder zu einer Art trockner Gesichtsschminke, also zu einem ausgesprochenen Kosmetikum auf mineral. Basis geworden. Die von SCHULZ (C. 1929. I. 868) angegebenen Tonmengen im Ansatz sind aber entschieden zu groß. Venezian. oder piemontes. Talkum bester Struktur dürfte die höchstwertige Pudergrundlage darstellen. Sehr zu beachten ist aber, daß Talkum die Duftnote der Parfümzusätze stark verschiebt. An drei Beispielen wird gezeigt, wie bestimmte Kompositionen für Extrakte usw. verändert werden müssen, um Talkumpuder die gleiche Note zu verleihen. (Seifensieder-Ztg. 56. Parfümeur 3. 119—20. 123. 12/12. 1929. Leipzig.)

H. HELLER.

**L. Givaudan & Co. A.-G.**, *Reinheitsbestimmung von Xylolmoschus*. (Riechstoff-ind. 4. 152. Sept. 1929. — C. 1929. II. 1981.)

ELLMER.

## XV. Gärungsgewerbe.

**P. Bettinger**, *Das Aluminium in der Brauerei*. Die Gefäße aus Aluminium bewähren sich ausgezeichnet, wenn das Metall einen Reinheitsgrad von über 99,5% hat, u. wenn die Aufstellung so erfolgt, daß keine Elektrolyse auftreten kann. (Bull. Assoc. Chimistes Sucr. Dist. 46. 481—85. Nov. 1929.) KOLBACH.

**Y. Nishiwaki**, *Zur Kenntnis der gärungsphysiologischen Eigenschaften des Saccharomyces Saké*. Nach dem LINDNERSchen Tröpfchenverf. reingezüchtete Sakéhefen „Kiku-Masamune“ u. „Hakuzuru“ wurden untersucht bzgl. der Abhängigkeit von Wachstum u. Gärung einerseits von der Temp., andererseits vom Extraktgeh. (Zuckerkonz.) der Gärfl. — Die Gärdauer ist um so kürzer, je höher die Temp., bei 43—44° 7 Tage, unter 18° 39 Tage. Für Gesamtmenge A, CO<sub>2</sub> u. Hefeernte ist 23,5—24° am günstigsten. Das Maximum für tägliche CO<sub>2</sub>-Erzeugung u. täglich vergorenen Extrakt liegt bei 33—34°. Die Acidität wird von der Temp. fast nicht beeinflusst. — Die reingezüchteten Sakéhefen werden bei 23—24° bei 9 Konz. des Kojiextrakts von 5 bis 45° Bé auf Verzuckerung u. Vergärung geprüft. Die optimale Gärungskonz. ist 15° Bé, optimale Wachstumskonz. bei 30° Bé; von 5 bis 35° Bé besteht kein erheblicher Unterschied im Verhältnis von vergorenem Extrakt zu CO<sub>2</sub> + A.-Ausbeute. — Vermehrung u. Gärung ist in Maische schneller u. vollständiger als in Kojiextrakt, wohl weil die Hefen im Kojiextrakt auf dem Gefäßboden liegen, während sie in der Maische in der Fl. verteilt sind; ferner wird in der Maische das Dextrin durch Diastase aufgespalten u. so auch vergärbar. — Die Säuremenge wird durch die Zuckerkonz. nicht beeinflusst. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. II. Abt. 79. 194—204. 21/10. 1929. Osaka, Japan, Techn. Hochsch., Zymomykolog. Lab.) ENGEL.

**Carl Schuster**, *Studien über den Einfluß des Trubs auf Hefe und Gärung*. Der Trub wirkt in fester, grobflockiger Form fördernd auf die Gärung von Bierwürze. Bei zu großen Mengen besteht die Gefahr eines „Verschleimens“ der Hefe. Die „Trübung“ (vgl. F. WINDISCH, C. 1929. II. 2519) hat nur einen geringen Einfluß. Ungünstig wirken Teilchen, die der Größenordnung nach zwischen dem grobflockigen Trub u. der Trübung stehen. Das äußere Gärungsbild ist anormal, u. die Gärkraft der Hefe läßt von Führung zu Führung nach. (Wehschr. Brauerei 47. 1—2. 4/1. Leipzig, Riebeck-Brauerei.) KOLBACH.

**Armin Szilvinyi**, *Zur Kenntnis des Eiweißes der Gersten Österreichs und der Nachbarstaaten*. I. Unter Verwendung der Methodik von BISHOP (C. 1929. II. 1483) wurde das Eiweiß von Gersten verschiedener Provenienz differenziert in salzlösliches Eiweiß (Albumin, Globulin, Proteosen, Aminosäuren usw.), alkohollösliches Eiweiß (Hordein) u. nichtlösliches Eiweiß (Glutelin). Es ergaben sich große Unterschiede in der %-Zus. des Gesamtproteins. Die Gersten mit dem höchsten Geh. an salzlöslichem Eiweiß u. Hordein ließen sich am leichtesten vermälzen. (Wehschr. Brauerei 47. 3. 4/1.) KOLBACH.

**W. Windisch** und **P. Kolbach**, *Über die Verteilung des Gesamtstickstoffs, des löslichen Stickstoffs und des koagulierbaren Stickstoffs auf das Spitzen- und das Keimende des Gersten- und Malzkorns*. Die Unters. der getrennten Kornhälften von Gerste u. Malz wird erneut in Vorschlag gebracht u. die Brauchbarkeit dieser Unters.-Methode bei der Mälzereibetriebskontrolle diskutiert. — In Keim- u. Spitzenenden wurde der dauernd l. u. der koagulierbare Stickstoff bestimmt. Bei drei n., hellen Malzen ergab sich in den Keimenden eine 2,2—2,6-fach stärkere „Auflösung“ der Eiweißstoffe als in den Spitzen. (Wehschr. Brauerei 46. 459—63. 9/11. 1929. Berlin, Inst. f. Gärungsgewerbe.) KOLBACH.

**B. D. Hartong**, *Die Eiweißgerbstoff-Ausscheidung während des Würzekochens*. Nach der Methode des Vfs. (C. 1929. I. 2363) wurde der Gerbstoff in Würze, vor u. nach 3-std. Kochen mit u. ohne Hopfengerbstoff am Rückflußkühler, bestimmt. Die gleichzeitige Best. des KJELDAHL-Stickstoffs vor u. nach dem Kochen ermöglichte die Aufstellung einer Bilanz der Eiweißgerbstoffausscheidung. Im Gegensatz zum Malzgerbstoff wurde der Hopfengerbstoff vollständig (als Gerbstoff-Eiweißverb.) ausgefällt, woraus seine höhere Gerbkraft hervorgeht. Im Brauereivers. war die Hopfengerbstoffausscheidung unvollständig, was auf die, gegenüber dem Laboratoriumsvers., geringere Oxydation während des Kochens zurückgeführt wird. (Wehschr. Brauerei 46. 543—45. 28/12. 1929. Amersfoort, Phoenix-Brauerei.) KOLBACH.

**H. Netscher**, *Die Zufärbung der Würze und deren Ursachen*. Der Einfluß der Malzschorfheit, der Spelzenbestandteile, der Maischarbeit, der Nachgüsse, der

Art des Anwärmens, der Eiweißkoagulation u. des Luftsauerstoffs auf die Farbe der Würze wird erörtert u. teilweise durch Verss. belegt. (Schweizer Brauerei-Rdsch. 41. 2—6. 20/1. Versuchsstat. Schweizer. Brauereien.) KOLBACH.

C. Mariller, *Einfluß der Salze auf die Destillation der Alkoholgemische. Spezieller Fall der Chloride.* Die Löslichkeit von  $\text{CaCl}_2$  in 91—100-Vol.-%ig. A. u. der A.-Geh. der Dämpfe von wss.-alkoh.  $\text{CaCl}_2$ -Lsgg. wurde bestimmt. — Mit Hilfe eines verhältnismäßig einfachen Dest.-App. (Abbildung) erhält man in Ggw. von  $\text{CaCl}_2$  99,7—100% A. im Destillat. (Bull. Assoc. Chimistes Sucr. Dist. 46. 489—96. Nov. 1929.) KOLBACH.

C. Mariller, *Einige Bemerkungen zur Alkoholometrie.* Wiedergabe der von STASTNY u. RENZ (Prag) auf Grund der experimentellen Befunde von OSBORNE (Washington, Bureau of Standards) berechneten „Alkoholtafeln“ zur Ermittlung des A.-Geh. von A.-W.-Mischungen aus dem spezif. Gewicht u. Vergleich der Abweichungen zwischen diesen Tafeln u. den in U. S. A., Rußland, Deutschland, Deutsch-Österreich u. Frankreich gebräuchlichen. (Bull. Assoc. Chimistes Sucr. Dist. 46. 497—504. Nov. 1929.) KOLBACH.

J. de Clerck, *Über die titrimetrische Bestimmung der Kohlensäure im Bier.* (Wehschr. Brauerei 46. 262—63. 29/6. 1929. — C. 1930. I. 300.) KOLBACH.

Idoux, *Die Bestimmung der Bier- und Würzefarbe mit Hilfe von Jodlösungen.* Die Best. der Farbe mit 0,01-n. Jodlsg. von n. Jodidgh. gibt nicht bei allen Farbtiefen gleich gute Resultate. Die Übereinstimmung der Farbtöne von Jodlsg. u. Bier befriedigt am besten bei Farbtiefen entsprechend 8—10 ccm 0,01-n. Jod, aufgefüllt zu 100 ccm. Hellere Biere haben einen grünlichgelben, dunklere einen schwärzlichroten Farbton, welcher von dem der entsprechend konz. Jodlsg. abweicht. Vf. hat festgestellt, daß man diese Farbtöne reproduzieren kann, wenn man den Jodidgh. der Jodlsg. variiert. Bei hohem Jodidgh. erhält man den grünlichgelben, u. bei niedrigem den schwärzlichroten Ton. Dunklere Bierfarben als 19 ccm 0,01-n. Jod müssen, wegen der geringen Löslichkeit des Jods in W., mit Caramelfarbe nachgeahmt werden, deren Jodwert nach Verdünnung ermittelt wird. — Es wurde ein Colorimeter konstruiert, bei welchem die Jod- Jodid- u. die Caramelvergleichslsgg. durch entsprechend gefärbte Glasscheiben ersetzt sind. (Brasserie et Malterie 19. 325—28. 2/1.) KOLBACH.

Carl Engelhard, *Extraktbestimmung in Gerste.* (Wehschr. Brauerei 46. 463—65. 9/11. — C. 1929. II. 806.) KOLBACH.

Montan- und Industrialwerke Joh. Dav. Starck, *Darstellung von Citronensäure durch Gärung.* (Poln. P. 10 083 vom 2/3. 1928, ausg. 5/8. 1929. — C. 1926. I. 3284 [Oe. P. 101 009].) SCHÖNFELD.

Nouvelles Industries Chimiques, Soc. an., Brüssel, *Gewinnung von stickstoffhaltigen Produkten, insbesondere von Ammoniak und Aminen und von Aceton aus Schlempe.* (D. R. P. 489 848 Kl. 12k vom 2/9. 1927, ausg. 22/1. 1930. Belg. Prior. 21/9. 1926. — C. 1928. I. 600 [E. P. 277 932].) KÜHLING.

Alquier, *Valeur biologique et hygiénique du vin.* Paris: Le François 1930. (88 S.) Br.: 10 fr.

## XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

E. W. Lewis, *Weißblechbehälter für Nahrungsmittel.* Kurzer Bericht über die wichtigsten Ergebnisse chem.-techn. Unterss. der letzten Jahre über Korrosion der Sn-Schicht, im besonderen über Sn in Nahrungsmitteln, Sn-Fe-Legierungen, Dicke des Sn bei Sn-Platten, Korrosion, Oberflächenschutz durch Lackierung oder Emailierung, Katalysatoren. (Food Manufacture 5. 48—49. Febr.) GROSZFELD.

E. Berliner und R. Rüter, *Mehlmikroskopie.* (Vgl. C. 1930. I. 913.) Die LIESEGANGSche Ringbildg., die beim Zusammentreffen zweier sich gegenseitig ausfallender Körper in einem kolloiden Medium auftritt, ist in mkr. Mehlpräparaten in positivem  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Sol um Aleuronzellen u. deren Bestandteile ausgebildet. Die Rk. verläuft bei Mais, Reis, Roggen, Weizen, Hafer, Gerste gleich, die übrigen Kornbestandteile dieser Getreidearten reagieren mit dem  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  nicht. Die breiteren Ringzonen bestehen aus flockenartigen Teilchen ausgefallener Eisensalzverbb., die tiefbraun gefärbten, schmalen Zonen aus fein dispergiertem Material. Die Ringbildg. erfolgt prompt, einfach oder in Zwillingssystemen, je nach der Entfernung der Aleuronzellteilchen voneinander. Von den Mehlen sind es diejenigen der Leguminosen, Bohnen,

Linsen, Erbsen u. der Sojabohne, die den gleichen Effekt wie die Aleuronzellen obiger Fruchtarten zeigen. Ringbdg. geben auch trocken beigemischte Phosphate, Sulfate, Bromate u. Jodate.  $\text{Al}(\text{OH})_3$  gibt die gleiche, jedoch farblose Erscheinung,  $\text{HgNO}_3$  einen braunen, grobkörnigen Hof. Starke wss. Lsgg. von Nachtblau u. Berliner Blau geben flockige Ringfällungen nur um Aleuronzellen,  $\text{FeCl}_3$  mit Glykokoll wachsende Härchenbdg.

Ordnet man die erwähnten anorgan. Salze nach ihrer Fähigkeit, im positiv elektr. Eisenlös. Ringfällungen auszulösen, so findet man den Einfluß der Wertigkeit der Anionen, während im negativ geladenen Eisensol die Wertigkeit der Kationen maßgebend ist. Bei den Aleuronzellen ist als in Berührung mit W. elektropositive Sole kräftig fallendes Anion wahrscheinlich das P-haltige Phytin anzunehmen. Hülsenfrüchte, Trockenmilch, Casein, Blutalbumin, Eidotter zeigen wegen ihres Phosphorreichums gleiche Erscheinungen. Unbekannt sind die Ursachen, weshalb phosphorreiche Getreidekeimlinge keine LIESEGANGSchen Ringe geben.

Die von O. RAMMSTEDT (Ztschr. öffentl. Chem. 16 [1910]. 231) versuchte Ausmahlungsgradbest. der Mehle durch  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zers. auf Grund der Katalasewrkg. fanden Vff. auf die Aleuronzellen lokalisiert. Die Enzymatur der Aleuronzellkatalase erscheint unsicher, da das Enzymgift Formaldehyd u. Temp. über  $80^\circ$  die Zers.-Fähigkeit gegenüber  $\text{H}_2\text{O}_2$  nicht zerstören. Möglicherweise liegt hier eine rein katalyt. Erscheinung vor. (Ztschr. ges. Mühlenwesen 6. 160—64. Jan. Frankfurter Forsch.-Inst. f. Getreidechem.)

HAEVECKER.

—, *Die Kunst der Mehlerbereitung*. Kurze Beschreibung der Mühlenanlage der Messrs. MC DOUGALL Ltd. in Millwall Docks; Lichtbilder von den wichtigsten Einrichtungen, wie Walzenstühlen, Plansichtern, Reinigungs- u. Verpackungsmaschinen, Laboratoriumseinrichtungen u. Versuchsbackanlage. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 5. 413—17. Okt. 1929.)

GROSZFIELD.

K. Mohs und G. Mueller, *Seidengaze*. Histor. Überblick über Mehlsichtung. Mkr. Aufnahmen von Ganzgaze u. Halbgaze. Die mkr. Unterss. zeigen, daß mit steigender Qualität, d. h. größerer Fadenstärke, bei feineren Mehlgazen die lichte Maschenweite verkleinert u. durch Zickzacklauf der Fäden unregelmäßig gestaltet wird. Dehnungsverss. in Richtung des Schusses u. der Kette ergaben für Schweizer u. französ. Gaze prakt. die gleichen Werte. (Ztschr. ges. Getreidewesen 17. 1—11. Jan. Inst. f. Müllerei, Berlin.)

HAEVECKER.

—, *Vom Netzen des Getreides*. Kleinbetriebe ohne Weizenvorbereiter können die Abstezeit des gnetztes Getreides durch Temp.-Erhöhung abkürzen. Vorteilhaft geschieht dies in warmwasserbeheizter Paddelschnecke, wobei das Getreide auf 35 bis  $40^\circ$  zu erwärmen ist. (Mühle 67. 150—51. 6/2.)

HAEVECKER.

—, *Die Herstellung und Verwertung von Erzeugnissen aus Mais*. Zusammenhängende ausführliche Darst. So werden behandelt: Maistrocknung, Gewinnung der Stärke, deren verschiedene Sorten u. Verwendungsarten, besonders in der Textil- u. Papierindustrie (Klebemittel, Wellpappe), für Speisezwecke, Back- u. Eiersatzpulver (Custard Powder), l. Stärke, Dextrine, Maissirup, Maiszucker. Durch geeignete Gärung bzw. Verarbeitung erhältliche Lösungsm., wie A., n. u. Isobutylalkohol, Aceton, Methanol, deren Ester u. Derivv., im besonderen Mesityloxyd, Diacetonalkohol, Butylaldehyd, Butylstearat, Dibutylphthalat, n-Butylphthalat, schließlich Maiskeimmehl u. Maisöl. (Oil Colour Trades Journ. 76. 797—803. 883—84. 957—58. 1033—34. 1185 bis 1186. 1455—57. 1544—48. 1684—85. 29/11. 1929.)

GROSZFIELD.

W. H. E. Reid, *Die Ursachen der Sandigkeit von Eiscrem*. Die Sandigkeit wird durch die Ggw. größerer Mengen Milchzucker bedingt, als bei niedriger Temp. in Lsg. bleiben können; krit. Menge etwa 7%. Verhinderung durch Einhaltung eines Geh. an fettfreier Milchtrockenmasse von 12% oder weniger. Die Ggw. verschiedener Nußarten in Eiskrem kann Krystallisationskerne für die Bldg. von Milchzuckerkrystallen liefern, was vielleicht durch besondere Vorbehandlung der zuzusetzenden Nußstücken zu verhindern ist. (Ice Cream Trade Journ. 26. 60—64. Jan. Missouri, Univ.) Gd.

C. D. Dahle, *Was muß zur Vermeidung der Klumpenbildung des Fettes in Eiscrem geschehen?* Aus den Verss. ergibt sich, daß die Neigung zur Klumpenbdg. in umgekehrtem Verhältnis zum Geh. des Serums an Trockenmasse steht. Die Homogenisierungstemp. beeinflußt Klumpenbdg., Viscosität u. Steifigkeit. Faktoren, wie Alkalien, Na-Citrat, doppelte Homogenisierung verringern die Neigung zur Klumpenbdg. Gemische mit Buttergeh. ergeben größere Viscosität, mehr ausgesprochene Klumpenbdg. u. langsamere Schlagbarkeit als solche aus Rahm. Pasteurisierungstemp. von

160 bis 170° F. bewirken weniger Klumpen, kleinere Viscosität u. kürzere Schlagzeit. (Ice Cream Trade Journ. 26. 55—57. Jan. Pennsylvania, State Coll.) GROSZFELD.

**Artturi I. Virtanen**, *Die Zusammensetzung der Kuhmilch in Finnland*. Charakterist. ist der geringe Eiweiß- u. der hohe Milchzuckergeh. der finn. Milch, Jahresmittel 3,12 bzw. 4,94%. Die Zus. der Milch von Kühen verschiedener Rasse u. von verschiedenen Teilen des Landes ist prakt. dieselbe. Im Mai ist der Eiweißgeh. am niedrigsten (2,8—3,0%), im September/Oktober am höchsten (3,3—3,5%). Bei Zunahme des Eiweiß- u. Fettgeh. nimmt der Milchzuckergeh. ab u. umgekehrt. 2 Faktoren sind besonders von Einfluß: eine langdauernde, eiweiß-, phosphatid- u. vitaminarme Stallfütterung u. der Mangel an Bewegung während mehr als 8 Monaten. Ca- u. P-Geh. waren fast das ganze Jahr hindurch unverändert, gefunden an CaO 23,36 bis 25,13%, an P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 29,20—30,85% der Asche, im Mittel 24,28 bzw. 30,02%. (Milchwirtschaftl. Forsch. 9. 355—64. 28/1. Helsinki, Butterexportgesellschaft Valio m. b. H.) G.D.

**E. Mayr und K. Wurster**, *Zur Kenntnis der Milch stiersüchtiger Kühe*. Milchproben von 3 stiersüchtigen Kühen zeigten übereinstimmend einen charakterist., ekel-erregenden Geruch u. Geschmack, der besonders beim Erhitzen der Milch im Reagensglase hervortrat. Im übrigen waren D. n., aber Fettgeh. abnorm hoch (bis 4,9%). Aktuelle u. potentielle Acidität waren erhöht, die elektr. Leitfähigkeit mit 37,3—41,7·10<sup>-4</sup> reziproken Ohm sehr niedrig, die Brechung des Serums hoch. Die Leukocytenprobe ergab nur bei einer Kuh einen größeren Bodensatz von gelblicher Färbung (Reizsekretion), bei den anderen nicht, auch Katalaseprobe n. (Milchwirtschaftl. Forsch. 9. 335—38. 28/1. Hohenheim, Landwirtschaftl. Hochsch.) GROSZFELD.

**A. Eichstädt**, *Beiträge zum Emulsionsproblem*. I. Mitt. *Über die Bedingungen für die Entstehung verschiedener Emulsionstypen aus Fett und Magermilch und die Wirkung von Emulgierungsmitteln auf Milch-in-Fettemulsionen*. Der bei einer Emulgierung von Fett u. Milch entstehende Emulsionstyp ist vom angewendeten Mischungsverf. abhängig. Bei dem Verf. „erst Fett, dann Milch“ entsteht stets eine Emulsion von Milch in Fett, beim umgekehrten Verf. meistens eine rahmähnliche Emulsion, bei besonders schneller Zugabe des Fettes eine Doppelmulsion, letztere ebenfalls bei einem Mischverf., bei dem Fett u. Milch gleichzeitig in die Emulgiermaschine gegeben werden. Zur Herst. einer Margarineemulsion ist das Mischverf. „erst Fett, dann Milch“ das einzig Richtige. Von den erhaltenen „Milch-in-Fettemulsionen“ wiesen nur die unter Verwendung von Cocosfett u. gehärtetem Erdnußöl bereiteten eine größere Beständigkeit auf, die nicht mit der mkr. gefundenen Verteilung der Milchtröpfchen übereinstimmte. Durch Zusatz eines polymerisierten Öles, *Palsgaard-Emulsionsöl*, u. eines Eigelbprod., *Heliozitin*, als Emulgatoren, wurde die Beständigkeit der „Milch-in-Fettemulsion“ wesentlich erhöht. Die günstigsten Mengen für den Zusatz betragen bei *Palsgaard-Emulsionsöl* 0,5, bei *Heliozitin* 0,05%. (Milchwirtschaftl. Forsch. 9. 388—95. 28/1. Kiel, Preuß. Versuchs- u. Forschungsanst. f. Milchwirtschaft.) G.D.

**W. Mohr und A. Eichstädt**, *Beiträge zum Emulsionsproblem*. II. Mitt. *Die Beständigkeit von Emulsionen im Zusammenhang mit der Viscosität der Fette, der Oberflächenspannung und der Bildung von Adsorptionshäutchen*. (I. vgl. vorst. Ref.) Während die meisten Emulsionen mit verschiedenen Margarinefetten u. Magermilch innerhalb kurzer Zeit entmischt waren, waren die aus Cocosfett u. Magermilch relativ beständig. Die Unterschiede lassen sich nicht durch die Viscosität der Fette, die Grenzflächenspannung Fett/Magermilch bzw. die durch die Emulgierung erhaltene Größe der Milchtröpfchen oder durch die Differenz der D.D. erklären. Durch Zusatz von 0,5% *Palsgaard-Emulsionsöl* wird die Beständigkeit aller Emulsionen stark erhöht; die Zähigkeit der Fette wird dabei nicht beeinflusst, aber die Grenzflächenspannung Fett/Magermilch um 1—2 Dyn erniedrigt, was eine Verkleinerung der Milchtröpfchen zur Folge hat. Eine Erhöhung des Zusatzes an Emulsionsöl über 0,5—1% erwies sich als wirkungslos. Zusatz von NaCl oder W. zur Magermilch erhöht die Grenzflächenspannung etwas. Ferner wird der Nachweis geführt, daß die erhöhte Beständigkeit der Emulsionen nach Zusatz von Emulsionsöl u. die Beständigkeit der Emulsionen mit Cocosfett u. weich gehärtetem Erdnußöl mit der Bldg. eines Adsorptionshäutchens an der Grenzfläche Fett/Magermilch zusammenhängt. (Milchwirtschaftl. Forsch. 9. 396—408. 28/1. Kiel, Preuß. Versuchs- u. Forschungsanst. f. Milchwirtschaft.) GROSZFELD.

**Karl Wurster**, *Die Beziehungen des Kalkgehaltes der Allgäuer Böden zu dem Kalkgehalt und der Labfähigkeit der Milch*. Orientierende Unterss. an einer größeren Anzahl von Käsebetrieben im Allgäu, besondere Unterss. über die Beziehungen zwischen Boden, Futter u. Milch im Einzugsgebiet von Wangen, sowie ein über 10 Monate durch-

geführter Vergleich zwischen CaO-Geh. u. Labfähigkeit einer Sammelmilch ergaben das Fehlen bestimmter Beziehungen zwischen Bodenverhältnissen, CaO-Geh. u. Labfähigkeit. Die Labfähigkeit wies in den 10 Monaten nur geringe Schwankungen auf, Art der Fütterung u. Lactationsverhältnisse waren ohne nennenswerten Einfluß, während der CaO-Geh. beträchtlich schwankte. Der Einfluß der Futterart auf den CaO-Geh. war nicht oder nur sehr beschränkt festzustellen, Hauptregler dafür sind die Lactationsverhältnisse. Gegen Ende der Milchzeit steigt der CaO-Geh. fast regelmäßig an, während er zur Zeit der größten Lactation ein Mindestmaß erreicht. Bei Sekretionsstörungen durch Euterentzündungen ist CaO fast durchweg erniedrigt, nur anfangs unter Umständen erhöht. An mehreren labträgen Kühen konnte nachgewiesen werden, daß weder der CaO-Geh. der Milch, noch besondere Boden- u. Futterverhältnisse mit der verminderten Gerinnungsfähigkeit zusammenhängen. Von ausschlaggebender Bedeutung für den Labungsvorgang ist nicht der CaO-Geh., sondern die Bindungsform des Milch-CaO. (Milchwirtschaftl. Forsch. 9. 258—85. 28/1. Wangen i. Allgäu, Milchwirtschaftl. Forschungsinst.) GROSZFELD.

**H. Hartwig**, *Zur Untersuchung von Milch auf Proteolyse*. Zur objektiven Feststellung eingetretener oder drohender Fäulnis der pasteurisierten Milch ist die Feststellung der Zahl casolyt. Keime geeignet. Angabe der Arbeitsweise. Von Bedeutung ist auch die NH<sub>3</sub>-Best. mittels Dest. im Vakuum, doch sind die Verf. von UFFELMANN u. TRILLAT, sowie SAUTON für die Praxis ungeeignet. Peptone lassen sich leicht mittels der Biuretprobe von COLLWEL u. SHERMAN nachweisen u. zeigen eingetretene Proteolyse an. Tryptophane konnten nach FRAZIER u. RUPP in verdorbener, bis zu 7 Tage aufbewahrter Milch in keinem Falle nachgewiesen werden. Die Katalasewerte gingen nicht allenthalben der Zahl der Proteolyten parallel. Gewisse Anhaltspunkte gibt die Geschmacksprobe, unterstützt durch die Geruchsprobe, wobei ein säuerlicher, kratzend bitterer, mitunter auch fader Geschmack auf Verderbenheit hindeutet. (Milchwirtschaftl. Forsch. 9. 339—54. 28/1. Leipzig, Univ.) GROSZFELD.

**W. Henneberg**, *Untersuchungen über die Essigbakterien der Molkereien*. Essigbakterien können bei der Kefirbereitung, in der Buttereier u. besonders in der Harzkäserei schädlich werden, weil die Rotschmierebakterien gegen Säure empfindlich sind. Eingehende Unterss. von 7 Arten u. Besprechung von deren bakteriolog. Eigg., unter anderem Wachstumsoptimum bei 30°, Säuerungsoptimum bei 20°. Milchsuckerlsgg. werden nur spurenweise gesäuert; auf Milch fehlt stets die Hautbldg. Fettspaltung war nirgends nachzuweisen, trotzdem wurde Butter durch einen Stamm frühzeitig schlecht. Die 7 Stämme „schwach säuernde Molkereieisigbakterien“ gehören als Rassen in die Gruppe des Thermobacterium aceti ZEIDLER. (Milchwirtschaftl. Forsch. 9. 374—87. 28/1. Kiel, Preuß. Versuchs- u. Forschungsanst. f. Milchwirtschaft.) Gd.

**Werner Becker**, *Bakteriologische Studien über Molkereigebräuchswasser unter besonderer Berücksichtigung der Lebensfähigkeit einiger Bakterien im Wasser*. Unters. von 29 Wasserproben aus 15 verschiedenen Betrieben: W., direkt aus Tiefbrunnen, enthielt durchschnittlich weniger Keime u. Arten als aus Oberflächenbrunnen, dagegen mehr als doppelt so viel Kokken; typ. Coli u. typ. Fluorescenten waren in Oberflächenbrunnen fast doppelt soviel. Bei W., das Leitungen oder Bassins passiert hat, sind die Unterschiede zwischen Tief- u. Oberflächenwasser verwischt. Geschmacksfehler von Milch waren durch Verwandte des Bact. fluorescens liquefaciens (unter Umständen Bldg. von Himbeeraroma) oder alkalibildende Kurzstäbchen (in Beziehung zur Coli-aerogenes-Gruppe) verursacht; Hefen scheinen als Schädlinge aus W. in der Regel nicht in Frage zu kommen. Häufig gefundene Bakterien der Coli- oder Fluorescenzgruppe, aber von den typ. Arten durch Fehlen gewisser Eigg. unterschieden, erwiesen sich als harmlos. Es scheint sich um typ. Reinwasserpilze zu handeln. Aus W. isolierte Fluorescenten mit starker Farbstoffbldg. u. Coli mit starker Gasbldg. zeigten in Leitungswasser besseres Wachstum als ähnliche Stämme aus Milch u. Butter. Aus W. isolierte Coli mit schwacher Gasbldg. zeigten diese auch noch nach einem Wasseraufenthalt von 4½ Monaten; auch die Erreger von Geschmacksfehlern verloren ihre Eigg. bei Wasseraufenthalt nicht. Von 4 Colistämmen (aus Milch u. Butter) war nach 2½ Monaten noch keiner tot, einer hielt sich sogar 5 Monate. Bei Kultur in dest. W. verhielten sich einander im übrigen sehr ähnliche Stämme sehr verschieden, anscheinend spezif. Eig.; bei verschiedenem Fe-Geh. verhielten sich die einzelnen Stämme unregelmäßig, die Hälfte derselben zeigte bei 1 mg Fe/l ihr bestes Wachstum. Nach Verss. mit Milch-W.- u. Bouillon-W.-Mischungen spielte es für aus W. isolierte Bakterien bei ihrer Einw. auf Milch keine Rolle, ob sie vorher stufenweise an immer dichtere Medien gewöhnt

worden waren oder nicht; dagegen wuchsen aus Butter oder Milch isolierte Coli nach Gewöhnung an immer verdünnter Milch in einer Milch-W.-Mischung 1:1000 besser als ohne Gewöhnung. (Milchwirtschaftl. Forsch. 9. 286—334. 28/1. Magdeburg.) G.D.

**E. Belokopytowa** und **O. Lück-Smirnowa**, *Über die Mikroflora des Kumys*. Die Stutenmilch zur Bereitung von Kumys wird nicht steril gewonnen, deshalb sind die gefundenen Mikroorganismen wie auch die entstandenen Getränke nicht immer gleichartig. Regelmäßig fand sich hauptsächlich der sog. „Kumysbacillus“, ein unbewegl. Stäbchen, in Ketten angeordnet, in jüngeren Kulturen grampositiv, in älteren ungleichmäßig gramnegativ, gut färbbar nach GIEMSA, ZIEHL-NEELSEN, LÖFFLER, NEISZER. Ein günstiger Nährboden ist: Bouillonpepton nach HOTTINGER, Glucose oder Lactose, NaCl, Bierwürze u. Agar, pH = 6. Nach seinen Eigg. ist der „Kumysbacillus“ ident. mit *Bact. bulgaricum*. — „Natürlicher Kumys“ enthält nach den Unters. der Vff. hauptsächlich: *Bacterium bulgaricum*, *Torula* u. *Bacterium lactis acidii* LEICHMANN. Solcher Kumys ist von gutem Geschmack u. den gewünschten physikal.-chem. Eigg. Je unregelmäßiger die Gärung, um so mehr Mikroben wurden gefunden, um so schlechter war das Prod. — Der in Orenburg zubereitete Kumys der in der Konsistenz dünner, im Geschmack sehr fein ist, enthält statt LEICHMANN, ein *Bact. Orenburgii*, das ihm ähnlich, vielleicht stärker säurebildend ist. (Zrbl. Bakter., Parasitenk. II. Abt. 79. 185—94. 21/10. 1929. Saratow, Tuberkuloseinst.) ENG.

**E. Haglund**, **B. Platon**, **E. Waller** und **E. Söderberg**, *Untersuchungen über den Einfluß der Herstellungsweise auf die Haltbarkeit der Butter*. Die Haltbarkeit der Butter nimmt mit steigendem Säuregrad der Sahne ab, dagegen ist die titrierbare Säure des Butterwassers ohne Einfluß auf die Haltbarkeit. Die Menge dieser titrierbaren Säure nimmt beim Waschen der Butter ab. (Kungl. Landbruks-Akad. Handlingar Tidskr. 68. 46—68. 1/1. Stockholm, Zentralanst. f. d. landwirtschaftl. Versuchswesen, Meiereiabteilung.)

WILLSTAEDT.

**Hans Schmaluß** und **Helene Barthmeyer**, *Diacetyl als Aromabestandteil von Lebens- und Genußmitteln*. Unter Hinweis auf eine frühere Mitteilung der Vff. (C. 1927. I. 3183) wird bzgl. der erstmaligen Erkennung des Butteraromatträgers im Diacetyl gegenüber VAN NIEL, KLUYVER u. DEX (C. 1930. I. 913) Prioritätsanspruch erhoben, u. zu deren Ergänzung mitgeteilt, daß auch unter Ausschluß von O<sub>2</sub> aus Butter Diacetyl erhalten wurde. Es ist zugleich charakterist. Träger des Caramelgeruchs u. des Butterduftes; es ließ sich auch im Tabakrauch, in Aroma von gebranntem Kaffee, in Kakao u. Honig durch Geruch nachweisen. Es entstammt dem Methylacetylcarbinol. (Biochem. Ztschr. 216. 330—35. 20/12. 1929. Hamburg, Univ.)

GROSZFELD.

**W. Rimpau**, **K. J. Demeter** und **Fr. Pels Leusden**, *Das Verhalten von Paratyphusbakterien (Typ Breslau) im Camembertkäse*. Anschließend an einen tödlich verlaufenen Paratyphusvergiftungsfall angestellte nachträgliche Infektionsvers. an Camembertkäse zeigten, daß der benutzte Paratyphusstamm sich mindestens 3 Wochen im ausgereiften Camembertkäse, mindestens 3 Monate in unreifen Käseproben hielt; eine Ausbreitung von der infizierten Stelle aus in die Umgebung wurde nicht festgestellt. In Camembertkäse, der mit infizierter Milch hergestellt wurde, ergab nach 8 Tagen der direkte Ausstrich auf Malachit- u. Endoplatte fast nie mehr Paratyphusbakterien, die also stark abgenommen haben mußten. Auch das sichere Verf. der Gallenreicherung ergab gelegentlich keine Paratyphuskeime mehr. Bei wenigen Keimen in der Werkmilch ist n. mit deren Abnahme bis zur Unschädlichkeit zu rechnen, so daß Camembertkäse nur unter besonderen Verhältnissen zu einer Ansteckungsquelle werden kann. (Milchwirtschaftl. Forsch. 9. 365—73. 28/1. Weihenstephan, Süddtsch. Forschungsanst. f. Milchwirtschaft.)

GROSZFELD.

**Nils Hansson**, *Futterbereitung durch Gärung und Kraftfuttermittel. Kritische Prüfung des Biovitaverfahrens*. Nach den Vers. des Vf.s ist das Biovitaverf. nicht imstande, die Wrkg. von Kraftfuttermitteln zu erhöhen. (Kungl. Landbruks-Akad. Handlingar Tidskr. 68. 20—31. 1/1.)

WILLSTAEDT.

**M. Gerlach**, *Über die Prüfung des Fingerlingschen Verfahrens zur Einsäuerung grüner Futterpflanzen*. Das Verf., bestehend in einer Konservierung des Futters durch HCl bedurfte einiger mechan.-prakt. Abänderungen von der ursprünglichen Vorschrift. Wo es gelang, die Fl. gleichmäßig im Silo zu verteilen, ergab sich unter Vermeidung von Verlusten ein unverdorbenes Futter mit keiner oder nur Spuren von Buttersäure u. zulässigen Mengen Essigsäure, allerdings auch nur geringen Mengen Milchsäure. Der HCl-Geh. des Futters betrug 0,40—0,56%. Vers., durch Besprengen des Futters mit 0,2% ig. HCl beim Einfüllen eine unverdorbene, gehaltreiche Silage zu erhalten,

schlugen fehl. Die von FINGERLING vorgeschriebene Schicht von Maschinenöl zur oberen Abdichtung der Silage erwies sich als überflüssig u. unbequem. (Tierernährung 1. 179—93. Jan. Berlin, Preuß. Versuchs- u. Forschungsanst. f. Getreideverarbeitung u. Futterveredlung.) GROSZFELD.

F. Honcamp, C. Eichler, W. Helms und E. Reinmuth, *Herkunft, Zusammensetzung und Verdaulichkeit der Saflorkuchen und ihr Futterwert für Milchvieh*. Die beim Pressen der Saflorfrüchte (Urheimat wahrscheinlich Ostindien, angebaut hauptsächlich in Abessinien u. Ägypten) zwecks Ölgewinnung abfallenden Kuchen sind durch grün gelbe Färbung mit HCl beim Erwärmen besser mkr. gekennzeichnet. Die Zus. der Saflorrückstände ist, je nach Verarbeitung geschälter oder ungeschälter Samen, verschieden, etwa den Baumwollsaatmehlen entsprechend. Die Verdauungskoeffizienten liegen für Protein u. Fett sehr hoch; an verdaulichem Eiweiß stehen sie den eiweißreichsten Ölrückständen nicht nach, doch ist der Stärkewert etwas geringer. Die Saflorrückstände erwiesen sich aber gegenüber Erdnußkuchen u. einem Gemisch aus gleichen Teilen Sonnenblumenkuchen u. Sojaextraktionsmehl als ungünstiges Milchfutter, das ausnahmslos den prozentualen Milchfettgeh. u. die ermolkene Fettmenge deutlich herabdrückte. (Tierernährung 1. 3—29. Dez. 1929. Rostock, Landwirtschaftl. Versuchsstation.) GROSZFELD.

Émile F. Terroine, *Die Herstellung künstlicher Milch zur Viehaufzucht*. Folgende Zus. wird abgeleitet u. begründet: W. 11, Maniokmehl 112, Leguminosenmehl 75 (= 14 g Protein aus Erbsen oder 19 g aus Soja), Malzextrakt 13, Ca-Citrat 2, NaCl 1,10, NaHCO<sub>3</sub> 0,25 g. — Bericht über günstige Ernährungs- u. Wachstumsverss. damit bei Ferkeln u. einem Kalb, wenn nach näher angegebenen Schema Kuhmilch zugefüttert wurde. (Compt. rend. Acad. Sciences 189. 866—68. 18/11. 1929.) GROSZFELD.

G. Wakeham, *Eine schnelle, nephelometrische Methode für die angenäherte Bestimmung von Nicotin im Tabak*. 5 g trocknen, zerkleinerten Tabak bringt man in einen 1 l-Destillationskolben, gebe 250 ccm 1%ig. NaOH, etwas Mineralöl u. Tonscherben dazu u. leite W.-Dampf hindurch (unter Erhitzen des Kolbens). Das Destillat wird in einem Becherglas aufgefangen, in dem sich etwas 1%ig. HCl befindet. Man achte darauf, daß die Fl.-Menge im Destillierkolben ungefähr gleich bleibt. Wenn etwa 1/2 l Destillat übergegangen ist, prüfe man einige Tropfen mit *Siliciumwolframsäure* auf Nicotin. Falls sich keines mehr nachweisen läßt, unterbreche man die Destillation. Das Übergegangene wird dann auf soviel l verdünnt, wie voraussichtlich der Prozentgeh. des Tabaks an Nicotin ist (enthält z. B. der Tabak 2% Nicotin, so muß man auf 2 l verdünnen). Man nimmt dann je 18 ccm von dem Destillat u. von einer Standardlg. (0,541 g reinen, wasserfreien salicylsauren Nicotins in 1 l W.), fügt 1 ccm 1%ig. Siliciumwolframsäure u. 1 ccm 1% HCl zu, schüttelt gut durch u. vergleicht den Trübungsgrad mittels Nephelometer. (Chemist-Analyst 19. Nr. 1. 8—10. Jan. Colorado, Univ.) WINK.

M. C. C. Christen, *Eine fast ebenso schnelle und leichte Reaktion wie die Storchsche Reaktion zur Unterscheidung der Rohmilch von dauerpasteurisierter oder stassanisierter Milch*. Die Rk. besteht darin, daß in großen Reagensgläsern 30 ccm entrahmte Milch steril mit Lackmus gefärbt u. vom Gemisch 3 oder 10 ccm steril entnommen u. bei 37—40° (höchstens 45°) gehalten werden. Die anfangs blaue Milch wird im Falle von Rohmilch spätestens in 3 Stdn. völlig weiß, während pasteurisierte erst nach 6 Stdn. sich zu entfärben beginnt. Neben dieser Farbrk. beobachtet man bei Rohmilch in 3 Stdn. bei gleichen Tempp. starkes Ansteigen des Säuregrades um mehrere (7—8) Grade S. H., bei pasteurisierter Milch höchstens 0,7—0,8°. — Hierzu bemerkt Henri Stassano, daß man die Lackmusfärbung mit Vorteil durch Zusatz einiger Tropfen Methylenblausg. ersetzen kann; bei Rohmilch fand er oft schon nach 2 Stdn. Zunahmen der Säuregrade um 10—11°. (Lait 10. 32—34. Jan. Straßburg, Laiterie Centrale.) GROSZFELD.

E. Sandberg, E. Haglund und Chr. Barthel, *Untersuchung des Preßsaftes zur analytischen Bestimmung des Reifungsgrades von Käse*. Mit der von den Vff. angegebenen Methodik (vgl. C. 1929. II. 1606) ist es möglich, aus den meisten Käsesorten bis zu 15% des Gewichts an Preßsaft zu erhalten (Camembert liefert keinen Preßsaft). Die Analyse des Preßsaftes gestattet eine weit bessere Beurteilung des Reifungsgrades als die alte Methode der Extraktion mit W. Bei der Extraktion mit W. übt das Salz eine große Wrkg. aus u. man erhält in bezug auf den Einfluß des Salzes auf die Reifung völlig falsche Ergebnisse. Bei den in der M. gesalzenen Käsesorten zeigt sich der Einfluß des Salzes auf die Bakterienzahl auch im Abnehmen der N-Ziffer des Saftes. Bei den in der Lake gesalzenen Käsen übt das Salz auf die Reifung einen verzögernden



Einfluß aus. (Kungl. Landtbruks-Akad. Handlingar Tidskr. 68. 819—39. Lait 10. 1 bis 21. Jan. 1930. Stockholm, Zentralanst. f. landwirtschaftl. Versuchswesen, Bakteriolog. Abt.)

WILLSTAEDT.

**Karl Gneist**, *Ein Diagramm zur „Bestimmung der Säuren im Silofutter nach Wiegner“*. Ausgehend von der WIEGNERschen Arbeitsweise, bei der 200 cem Futterauszug (100 g Futter mit 1 l W. unter Zusatz von 5 cem konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) dreimal auf die Hälfte abdest., jedesmal nach einer Dest. der Rückstand wieder auf 200 cem gebracht u. die Destillate mit 0,05-n. NaOH gegen Phenolphthalein titriert werden, u. sich die Formeln

$$E = 3,9620 (D_2 + D_3) - 1,3724 D_1 \text{ bzw.}$$

$$B = -1,9920 (D_2 + D_3) + 2,0641 D_1$$

ergeben, wobei — alles in cem 0,05-n. —  $E$  die Gesamtessigsäure,  $B$  die gesamte Butter-säure,  $D_1$  Säure im 1.,  $D_2$  im 2. u.  $D_3$  im 3. Destillat bedeuten, wird ein verkleinertes Diagramm zur direkten Ablesung von  $E$  u.  $B$  mitgeteilt, das auch im Formate 25 × 35 cem von der Akademischen Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Schloßgasse 9, bezogen werden kann. (Tierernährung 1. 65—69. Dez. 1929. Leipzig-Möckern, Landwirtschaft. Versuchsstation.)

GROSZFELD.

**Holger Möllgaard**, *Über den Begriff des Nährwertes und dessen quantitative Bestimmung*. Die eindeutige Definition des Nährwertes für die einzelnen Futtermittel ist in vielen Fällen, in denen eine tier. Leistung mit einigermaßen beträchtlicher Proteinsynthese einhergeht, unmöglich, sie trifft nur für ein gemischtes Futter mit bestimmten gegenseitigen Verhältnissen zwischen den verschiedenen Aminosäuren u. zwischen den N-haltigen u. N-freien Nahrungsstoffen zu. Der Nährwert kann also nur bei der Fettproduktion eindeutig definiert werden, keinesfalls bei Milchproduktion oder Wachstum. Durch Umtauschverss. mittels des FJORDSchen Gruppenverf. lassen sich wohl Variationen des Nettoenergiegeh. nachweisen. Der Befund, daß 2 Futtermittel in gewissen Mengenverhältnissen im Futter einer milchenden Kuh ohne Änderung der Milchproduktionsgröße umgetauscht werden können, ist niemals ein Beweis dafür, daß diese Mengen denselben Nährwert besitzen. (Tierernährung 1. 44—64. Dez. 1929. Kopenhagen, Landwirtschaft. Versuchsstation.)

GROSZFELD.

**H. Thompson & Co's Idolic Specialities Ltd.** und **E. Y. Thompson**, Birmingham, *Nährpräparat*. Zwecks Herst. von Eiernkrem u. dgl. mischt man z. B. 5 Teile gepulverten *Akaziengummi* mit 4 Teilen *Eipulver* u. setzt 10 Teile *Mehl* u. 5 Teile *Sagomehl* hinzu. Nach weiterem Zusatz von 76 Teilen *Mehl* werden *Farbstoff*, *Vanillin*, *Citronensaft* oder gepulverte *Mandeln* darüber gestreut u. das Ganze in Tablettenform gebracht. Zwecks Herst. des Kreams werden dann die Tabletten mit Milch und Zucker verrührt. (E. P. 322 261 vom 15/9. 1928, ausg. 27/12. 1929.) SCHÜTZ.

**Aktiebolaget Baltic**, Stockholm, übert. von: **Gustav Wilhelm Ruda**, Soder-telje, Schweden, *Einrichtung zur Herabminderung der Schaumbildung bei Zentrifugen zum Trennen von Flüssigkeiten*, z. B. *Milch*. Die Fl. wird durch eine besondere Aus-bldg. von konzentr. angeordneten Kanälen am oberen Ende des nach oben zu kon-verlaufenden Trommeldeckels gezwungen, entgegengesetzt zur Umdrehungsrichtung der Trommel zu fließen u. dabei ihre Geschwindigkeit zu verlangsamen. (A. P. 1 718 081 vom 24/9. 1927, ausg. 18/6. 1929. Schwed. Prior. 25/8. 1927.)

KITTLER.

**Armand J. H. Houssa**, Physics and chemistry applied to flour milling. London: Arnold 1930. (208 S.) 8°. 6 s. net.

**Julius Kleberg** und **Hans Behrendt**, Die Nährpräparate. Mit bes. Berücks. d. Sauer-milch-arten. Stuttgart: F. Enke 1930. (VIII, 346 S.) 4°. M. 23.—; Lw. M. 25.—.

## XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

**J. Stewart Remington**, *Gekochtes Leinöl*. *Firnis*, *Dicköl*, *Standöl* sind hinsichtlich Darst. u. Eigg. auf Grund der Praxis des Vfs sowie der älteren Literatur beschrieben. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 5. 403—05. Okt. 1929.) H. HELLER.

**Yoshiyuki Toyama** und **Tomotaro Tsuchiya**, *Destillate von gehärteten Fisch- und Spermölen während der Vakuumdesodorisierung*. Eine Mischung von Sardinen-u. Heringsöl wurde bei 180° u. 5—6 at gehärtet u. das Prod. bei 200° u. 50 mm desodoriert. Im Oberflächenkondensator fand sich ein Fett mit SZ. 126, VZ. 139, Jodzahl 26, von strengem Duft. Die Fettsäuren erwiesen sich, als Methylester fraktioniert, aus C<sub>14</sub> bis C<sub>22</sub> bestehend. Das Unverseifbare wurde acetyliert u. unter 15 mm bis 200° dest.

Die gebrochene Dest. des gereinigten Unverseifbaren ergab als Bestandteile Paraffine u. Naphthene, hauptsächlich aber einen KW-stoff mit  $n_D^{15} = 1,4419$ , Kp. 167—70° (15 mm), E. — 11°, Mol.-Gew. in Bzl. 253, der Formel  $C_{18}H_{38}$  entsprechend, u. sehr wahrscheinlich ident. mit *Pristan*. Im Dest.-Rückstand wurde *Octadecanol* nachgewiesen. — Das bei der Desodorierung eines gehärteten Spermlös übergegangene Fett hatte SZ. 17, VZ. 96 u. Jodzahl 9,2. Auch aus ihm konnten die oben genannten Stoffe, vor allem wiederum *Pristan*, nachgewiesen u. isoliert werden. Dieser KW-stoff kommt also nicht nur im Haifischleberöl als Kennzeichen vor, sondern scheint in kleinen Mengen ein b. Bestandteil vieler Fischöle zu sein. Im Dest.-Rückstand wurde außer *Octadecanol* noch *Cetylalkohol* gefunden. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 32. 374 B—78. Dez. 1929. Yoyohata b. Tokio, Kaiserl. Industrie-Lab.) H. HELLER.

**Fr. Meisel, Halbkernseifen.** Ansatz u. Siedeweise einer solchen Seife aus Palmkernöl u. Harz mit 51% Fettsäuregeh. (Seifensieder-Ztg. 57. 15. 9/1.) H. HELLER.

**Fr. Meisel, Silberseifen aus Abdeckereifetten.** Weiße Seifen von gutem Duft lassen sich herstellen, wenn das Abdeckereifett zuvor mit schwachem Salzwasser ausgekocht u. dann bei 70° mit  $H_2O_2$  unter gutem Rühren gebleicht wird. Die freie Fettsäure wird neutralisiert, der hierbei gebildete Kern wird zu Oranienburger Seife verwendet. Ansatz u. Siedeweise einer reinen Abdeckereifettschmierseife. (Seifensieder-Ztg. 56. 443. 19/12. 1929.) H. HELLER.

**A. S. C. Lawrence, Über die Ausscheidung der Seifen, insbesondere der Stearolat, aus wäßrigen Lösungen.** Vf. diskutiert die Aggregationen von Seifen (Bldg. von monomolekularen Schichten bei Seifenblasen, Bldg. kolloider u. krystalliner Teilchen) auf Grund der dualen Natur des Fettsäuremoleküls. In wss. Lsg. ist die Carboxylgruppe lyophil, die KW-stoffkette hydrophob, in benzol. Lsg. kehren sich die Verhältnisse um. Bei benzol. Lsgg. freier Fettsäuren entstehen assoziierte Doppelmoleküle durch gegenseitige „Absättigung“ der lyophoben Carboxylgruppen. Mit zunehmender Kettenlänge nimmt die Assoziationsfähigkeit ab, da der Einfluß der KW-stoffkette überwiegt. Es wird im besonderen die Stearolinsäure u. deren Seifen untersucht. Die Seifen krystallisieren in dünnen Blättchen ähnlich wie Fettsäure aus  $CS_2$ -Lsgg., besonders gut die K- u.  $NH_4$ -Seife. Überschüssige Stearolinsäure erzeugt nichtkrystalline Ausscheidungsprod. (Seifenkern). Die Bldg. kolloider Teilchen überwiegt bei der Na-Seife. In der homologen Fettsäurereihe nimmt sie mit steigender Kettenlänge zu. Kolloide Teilchen treten erst von den Kaproaten an auf. Die 3-fache Bindung bei der Stearolinsäure begünstigt das regelmäßige Wachstum der Teilchen bei der Ausscheidung der Seife. Die Primärteilchen stellen ein Band dar, an dessen beiden Seiten die COOH-Gruppen regelmäßig angeordnet sind. Sie aggregieren sich weiter zu größeren Teilchen. Folgerungen dieser Auffassung sowie sonst vertretene Anschauungen werden kurz behandelt. Die Auflösung stellt eine Ablösung der KW-stoffketten voneinander dar. Eine Seitenfaser sollte deshalb zergehen bei der Schmelztemp. eines KW-stoffes von doppelter Kettenlänge. Es folgt eine kurze Betrachtung über den Schmelzvorgang, die Reinigung der Oleinate u. die sauren Seifen. Vf. betrachtet die lamellaren Ausscheidungsformen der Seifen als krystallin, die Kerne als nicht krystallin. (Kolloid-Ztschr. 50. 12—17. Jan. London.) LINDAU.

**Bert Thomas, Anlagen zur Herstellung von Waschpulver.** Krit. Betrachtung der prinzipiellen Grundlagen neuzeitlicher Waschpulverapparaturen. Nachteil des KRAUSE-Verf.: die Lösegeschwindigkeit der Einzelbestandteile ist zu unterschiedlich, weshalb man sich des D. R. P. 416 124 bedient. KÖRTINGS Raumsprühverf. ist teuer, vom Ansatz des Pulvers abhängig u. liefert zu feuchte Pulver. Vorzug verdient das Turmsprühverf., bei dem von unten eingeblasen wird. Die Förderung soll ausschließlich mittels Transportband oder pneumat. geschehen. Lagerung führt zu Selbsterhitzung u. Volumverminderung, daher stets sofortiges Abpacken geboten. (Seifensieder-Ztg. 57. 13—14. \*31—32. 9/1.) H. HELLER.

**Paul Villain, London, Verbesserungen bei der Herstellung von Feinseifen.** Die im Fettansatz üblicherweise zu verarbeitende Menge gewöhnlichen Harzes wird ersetzt durch ein Gemisch arom. harzartiger Stoffe. Man verwendet Mischungen von *Terpenen*, *Sesquiterpenen*, *Polyterpenen* mit künstlichen oder gewöhnlichen Harzen u. Rückständen der Blütenextraktion mit Fetten oder Lösungsm., also Stoffen, die als *Resinoide*, Blütenwaxse, arom. Harze bekannt sind. Die Gemische werden emulgiert unter Zuhilfenahme von Glycerin u. türkischrotölartigen Stoffen in Ggw. von Lösungsm. Man erhält Seifen erhöhter Geruchsfixierung u. gesteigerten Reini-

gungsvermögens. — Man kann während des Verseifungsvorganges an Stelle der gewöhnlichen Harze auch Stoffe, die medicin., antisept. oder desinfizierenden Wert haben, zufügen, z. B. *Steinkohlenderiv.*, *Jod* oder *Jodide*, *Schwefel*, *Formalin*, *Birkenteer*, *Ichthyol*. (E. P. 319 804 vom 26/4. 1928, ausg. 24/10. 1929. E. P. 319 832 vom 26/4. 1928, ausg. 24/10. 1929.)

ENGEROFF.

[russ.] M. P. Pjatnizki, Fettes Öl der Tabaksamen. Krasnodar: Ssewkawpolograph-trust 1929. (20 S.) Rbl. 0.30.

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

A. E. Woodhead, *Die technische Anwendung veresterter Fasern*. Immunisierte Baumwolle stellt man her durch Behandeln mercerisierter Baumwolle mit p-Toluolsulfochlorid. Passive Baumwolle besteht aus Mono- u. Diacetylcellulose. Das Verh. dieser Fasern beim Färben ist besprochen. Amidierte Baumwolle färbt sich wie Wolle mit den gewöhnlichen sauren Farbstoffen aus neutralem oder saurem Bade. (Chem. Age 22. Dyestuffs Monthly Supplement. 7. 11/1.)

SÜVERN.

I. A. Makrinow und A. M. Tschischowa, *Die biologische Röste des „Kendirs“ (Apocynum venetum) durch Reinkulturen*. Die in Rußland viel verwendete Bastpflanze „Kendir“ zeigt eine besondere Widerstandsfähigkeit gegen Mikroorganismen. Zur Erklärung dieser Tatsache machte B. W. Troitzky eine ausführliche Analyse, bei der viele Alkalien, wenig P u. N, sehr geringer Zuckergeh. (Glucosentypus) neben einer großen Menge wachsartiger, harziger u. kautschukähnlicher Stoffe gefunden wurden. T. W. Tschepkina bestätigte den Befund u. zeigte, daß die harzigen Stoffe in den Kanälen der elementaren Bastbündelfasern, in den Milchgefäßen u. in besonderen Zellen in der Nähe der Bastbündel enthalten sind. Diese sind wohl die Ursache der schweren Angreifbarkeit durch Mikroorganismen. Bei den Röstverss. wurde der Mangel an P u. N durch Zugabe von Kaliumdiphosphat u. Ammonphosphat behoben; dadurch wurde  $p_H = 7,4$ , was zur Verseifung der wachsartigen, harzigen u. kautschukähnlichen Stoffe nötig ist. In längstens 14 Tagen war die Gärung beendet, die Faser war gut vom Stengel u. von der Cuticula befreit; sie war weiß oder gelblich, sehr fest, zart u. zerfiel leicht in einzelne Fäserchen. Es gibt Sorten von Apocynum venetum, die spontan auch in Monaten nicht geröstet werden; bei Zugabe der Mikroflora gerösteten Kendirs gelang die Röste auch hier sehr schnell. Die Mikroflora besteht aus sporenbildenden u. aus sporenfreien aeroben Bakterien, von denen 5 beschrieben werden. Kombination des sporenfreien, ovalen  $\alpha$  mit dem Sporenstäbchen  $\beta$  gibt bei bester Faserqualität die rascheste Röste. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. II. Abt. 79. 177—82. 21/10. 1929. Staatl. Inst. f. experim. Med., Mikrobiol. Abt.)

ENGEL.

E. Duhem, *Wolle: Entkletten mittels Metallsalze*. Die Verwendung von  $AlCl_3$ ,  $MgCl_2$ , saurem Ca-Phosphat,  $ZnCl_2$ , Zn-Chlorosulfat,  $NaHSO_4$  u. gasförmiger HCl, sowie das Carbonisieren von Wollstoffen mit Baumwollkante ist beschrieben. (Rev. gén. Matières colorantes Teinture etc. 33. 461—63. Nov. 1929.)

SÜVERN.

Vladimir P. Lubovich und Margaret Mc C. Maltbie, *Lichtdurchlässigkeit paraffingetränkter Gewebe im Ultraviolett*. Weißes Gewebe, welches mit Paraffin getränkt ist, wird auf seine Lichtdurchlässigkeit im Ultraviolett untersucht. Das Material wird teilweise selbst hergestellt; außerdem gelangen die käuflichen Materialien „Flexoglass“, „Glass-Cloth A“ u. „Glass-Cloth B“ zur Untersuchung. Als Lichtquelle werden Kohle- u. Quecksilberbogen verwendet. Im Sichtbaren hat das Material eine Durchlässigkeit von ca. 10%. Diese bleibt im Ultraviolett bis ca. 2537 Å erhalten, bis 2300 Å ist das Material merklich durchlässig. Nachdem das Material 2 Wochen der freien Luft u. intensiver Sonnenstrahlung ausgesetzt worden war, hatte sich die Durchlässigkeit etwas verstärkt, vielleicht infolge geringer Verluste an Paraffin. (Journ. opt. Soc. America 19. 411—15. Dez. 1929. Boulder Colorado, Univ. of Colorado; Swarthmore, Pa., Swarthmore College.)

EISENSCHITZ.

T. Molin, *Wärmeverteilung bei der Herstellung von Sulfatzellstoff*. Auf Grund von bekannten Daten errechnet Vf. den Unterschied zwischen Dampfverbrauch für die Herst. von Kraftzellstoff u. der Dampfmenge, welche durch Verbrennung der Schwarzlauge gewonnen wird. Der Mehrverbrauch muß durch Zufuhr von Extrabrennstoff gedeckt werden. (Svensk Pappers-Tidning 32. 782—86. 30/11. 1929.)

MAYER.

—, *Kunstseide*. Mittels des von NIETHAMMER u. KÖNIG (C. 1930. I. 671) aus

Alkalicellulose u. Dinitrochlorbenzol u. Red. erhaltenen 2,4-Diaminophenylcelluloseäthers lassen sich durch Diazotieren u. Kuppeln verschiedene Färbungen erzielen. Acetatseide läßt sich mit Anilinschwarz nicht in der üblichen Weise färben. Nach dem E. P. 321 034 von A. J. HALL u. der Silver Springs Bleaching & Dyeing Co. Ltd. nimmt Celluloseacetatseide  $\alpha$ -Naphthylamin aus wss. Lsg. auf. Nachbehandeln mit einer Lsg. von  $\text{NaNO}_2$  u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  führt zu einer Oxydation, man erhält ein Schwarz. (Dyer Calico Printer 62. 719. 15/12. 1929.) SÜVERN.

Zaremba Co., übert. von: William H. Eggert, Buffalo, N. Y., *Behandeln von Mercerisierlösungen*. Ein Teil der zum Mercerisieren dienenden  $\text{NaOH}$ -Lsg. wird kontinuierlich aus dem Behälter abgezogen, durch Filter gereinigt, gekühlt u. schließlich in die Apparatur zurückgeleitet. (A. P. 1743 122 vom 12/10. 1927, ausg. 14/1. 1930.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Mottenschutzmittel*, bestehend aus solchen Arylmethanverb., in denen mindestens 2 Phenylgruppen u. mindestens 2 zu dem dem C-Atom des Methans benachbarten C-Atom in Orthostellung befindliche Hydroxylgruppen u. 2 zu den Hydroxylgruppen in Para-Stellung befindliche Halogenatome vorhanden sind, z. B. 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetrachlordiphenylmethan, 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetrachlor-2'-sulfo-triphenylmethan, 2,2'-Dioxy-4,4'-dimethyl-5,5'-dichlor-2'-sulfo-triphenylmethan, 2,6,2',6'-Tetraoxy-3,5,3',5'-tetrachlordiphenylmethan. Man taucht die zu schützenden Stoffe in wss. alkal. Lsgg. dieser Verb. (Schwz. P. 134 012 vom 16/3. 1928, ausg. 2/9. 1929. D. Prior. 25/3. 1927.) SARRE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Entbasten von Rohseide*. Man behandelt die Rohseide mit aktivierten Proteasen; zum Aktivieren verwendet man  $\text{HCN}$  oder  $\text{H}_2\text{S}$ , vorteilhaft unter Zusatz geringer Mengen eines Elektrolyten. Das Entbasten der Seide durch pflanzliche Proteasen wie Papain oder Bromelin oder die sie enthaltenden Säfte der Ananas oder des Kürbis, geht nur sehr langsam vor sich, nach Zusatz von  $\text{HCN}$  ist das Entbasten sehr rasch beendet. Man kann das Verf. auch auf Gewebe aus Rohseide oder auf gefärbte Rohseide anwenden, ohne daß die Färbung leidet. Die mit den aktivierten Proteasen behandelte Rohseide wird zur Entfernung des Bastes vorteilhaft mit verd. wss. Lsgg. von Elektrolyten behandelt; besonders vorteilhaft ist die Behandlung mit verd. Ameisensäure, weil hierdurch die Festigkeit des Fadens erhöht wird. (F. P. 667 785 vom 19/1. 1929, ausg. 21/10. 1929. D. Prior. 21/1. 1928 u. 5/3. 1928 u. 26/7. 1928.) FRANZ.

Ernst August Franz Zillessen, V. St. A., *Beschweren von Seide*. Man behandelt die Seide mit Metallsalzen organ. Säuren, die die Seide nicht schädigen, u. fixiert die Metalle in der üblichen Weise. Man verwendet z. B. die Acetate des Zn, Mg, Ca, Sr, Ba, Al für sich oder in Mischung mit einander oder mit  $\text{SnCl}_4$ . (F. P. 666 114 vom 20/12. 1928, ausg. 27/9. 1929.) FRANZ.

Ernst August Franz Zillessen, V. St. A., *Beschweren von Seide*. Man behandelt die entbastete Seide zuerst mit einer Lsg. von  $\text{SnCl}_4$  u.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  u. dann mit einer 60° warmen Lsg. von Zn-Acetat, nach dem Waschen behandelt man nochmals mit einer Lsg. von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , hierbei wird die Seide nicht angegriffen. (F. P. 666 115 vom 20/12. 1928, ausg. 27/9. 1929.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verbessern des Verfilzens von tierischen Haaren*. Man behandelt die Haare mit Lsgg. von HF oder  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  oder ihren Salzen. Vor dem Behandeln mit  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  hat diese Arbeitsweise den Vorteil der Ungiftigkeit, auch wird die Naturfärbung der Haare nicht geändert. Man bürstet ein Fell mit einer Lsg. von 4 g kieselfluorwasserstoffsäurem Ammonium in einem Liter W. u. trocknet dann bei 40°. (F. P. 666 631 vom 2/1. 1929, ausg. 3/10. 1929. D. Prior. 9/1. 1928.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Cellulosefett-säureestern in zwei Stufen*. Man esterifiziert zunächst mehr oder minder vollständig in Ggw. einer Fettsäure u. eines reichlichen Überschusses eines Fettsäureanhydrids u. etwas  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Danach fügt man  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erneut in größerer Menge (mehr als 1%) hinzu u. führt die Veresterung zu Ende in Ggw. von mehr als der doppelten Menge Fettsäureanhydrid, bezogen auf das Gewicht der Cellulose. (F. P. 664 214 vom 25/4. 1927, ausg. 30/8. 1929.) ENGEROFF.

Société des Usines Chimiques Rhone-Poulenc, Frankreich, *Celluloseester der Monochloressigsäure*. Man erhitzt Cellulose oder ihre nahen Umwandlungsprodd. (Oxy-cellulose, Hydrocellulose) mit dem Anhydrid der Monochloressigsäure in Ggw. eines

Veresterungskatalysators u. gegebenenfalls in Ggw. von Verdünnungsmitteln. Das Verf.-Prod. enthält 22,5% Cl u. ist acetonlöslich. (F. P. 672 220 vom 28/3. 1929, ausg. 24/12. 1929. E. Prior. 11/6. 1928.)  
 ENGEROFF.

**Gustave Convert**, Frankreich, *Herstellung von Celluloid* durch Schnellnitrierung von Holzzellstoff. Man läßt das Nitrirsäurebad bei einer Temp. von 15—25°, vorteilhaft zwischen 15 u. 20° auf den sehr fein verteilten Zellstoff einwirken, derart, daß er schnell von der Säure durchnäßt wird. Das Verf. eignet sich auch zur Herst. von Nitrocellulose für Lacke, Kunstseide, Pulver. (F. P. 670 566 vom 28/2. 1929, ausg. 30/11. 1929.)  
 ENGEROFF.

**Anton Weber, Heinrich Hoepfner und Hans Weich**, Deutschland, *Imprägnieren von Celluloid*. Man behandelt Celluloid mit einer Amylacetat enthaltenden Lsg. von Acetylcellulose in Aceton. Der Behandlungsf. kann man ferner noch eine alkoh. Harzlacklsg. zufügen, gegebenenfalls auch 3—6% Essigsäureanhydrid. (F. P. 665 597 vom 12/12. 1928, ausg. 20/9. 1929. D. Prior. 27/7. u. 14/9. 1929.)  
 ENGEROFF.

**Zellstoffabrik Waldhof und Theodor Wilhelm Pfirrmann**, Mannheim-Waldhof, *Verfahren zur Herstellung von Kunstfasern* durch Auspressen von Spinnlsgg. aus einem mit Düsen versehenen umlaufenden Behälter mittels Schleuderkraft, wobei die in Form feiner Strahlen aus den Düsen austretende Spinnlsg. in einen zweiten größeren, den Spinnlösungsbehälter umgebenden umlaufenden Behälter gelangt, in welchem die Spinnstrahlen von dem an der Innenwand des Außenbehälters vorbeiströmenden Fällbad aufgenommen u. verfestigt werden, 1. dad. gek., daß auf die aus der Innenschleuder austretenden Spinnstrahlen durch das mit der Außenschleuder umlaufende Fällbad starke Zugkräfte ausgeübt werden, durch welche die koagulierenden Spinnfäden aus ihrer Richtung abgelenkt u. vor der endgültigen Verfestigung in kurze Faserstücke zerlegt werden. — 2. dad. gek., daß durch Anwendung hoher Trommelgeschwindigkeiten u. großer Geschwindigkeitsdifferenzen zwischen den beiden Schleudertrommeln die entstehenden Fädchen vor dem Abreißen bis an die Grenze ihrer Dehnbarkeit gestreckt werden. (D. R. P. 439 481 Kl. 29 a vom 10/3. 1927, ausg. 16/1. 1930.)  
 ENGEROFF.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, übert. von: **Claus Heuck, Ludwigshafen und Paul Esselmann**, Premnitz, *Verringerung der Quellfähigkeit von Hydratcellulose*. Man behandelt die Hydratcellulose nach dem Fällen oder nach dem Trocknen mit sauren Lsgg. von Methylolharnstoffkondensationsprod., gegebenenfalls unter Zusatz von Lösungsm., Weichmachungs- u. Benetzungsmitteln. Das Verf. eignet sich insbesondere auch zum Behandeln von künstlicher Seide. (A. P. 1 737 760 vom 20/12. 1928, ausg. 3/12. 1929. D. Prior. 25/7. 1927.)  
 ENGEROFF.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Entfernung von Schwermetallverbindungen aus Viscosegebilden*. Man behandelt die Gebilde mit organ. Säuren (Oxalsäure, Weinsäure, Milchsäure, Citronensäure) oder deren Salzen, soweit diese mit den Metallen l. Verbb. liefern. (F. P. 670 747 vom 4/3. 1929, ausg. 4/12. 1929. D. Prior. 14/3. 1928.)  
 ENGEROFF.

**Du Pont Cellophane Co., Inc.**, Amerika, übert. von: **William Hale Charch und Karl Edwin Prindle**, Amerika, *Wasserdichte, durchsichtige Folien aus cellulosehaltigem Material*. Man behandelt die Gebilde mit einem Gemisch, das Cellulosederiv., insbesondere Nitrocellulose, Harze, Wachse (Paraffin) u. Weichmachungsmittel enthält. (A. P. 1 737 187 vom 3/1. 1927, ausg. 26/11. 1929.)  
 ENGEROFF.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Gefärbte Gebilde aus Celluloseestern*. Die mit bas. Farbstoffen zu färbenden Gebilde bestehen aus Chlorderiv. von Celluloseestern organ. Säuren oder enthalten solche Ester. (F. P. 669 178 vom 5/2. 1929, ausg. 13/11. 1929. D. Prior. 29/3. 1928.)  
 ENGEROFF.

**I. Michael Akt.-Ges. für Chemische und Metallurgische Industrie**, Deutschland, *Verfahren und Vorrichtung zur Geruchlosmachung von Folien und Filmen aus Cellulosederivaten*. Man behandelt die Folienmasse vor oder während der Verarbeitung mit W.-Dampf oder mit einem Gemisch von Luft oder Gas u. W.-Dampf. (F. P. 672 517 vom 14/1. 1929, ausg. 30/12. 1929. D. Prior. 11/12. 1928.)  
 ENGEROFF.

## XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

**Selman A. Waksman**, *Chemische Zusammensetzung des Torfes und die Rolle der Mikroorganismen für seine Bildung*. Zusammenstellung der Literatur u. eigener

Arbeiten (vgl. C. 1930. I. 1409 u. früher). (Amer. Journ. Science [SILLIMAN] [5] 19. 32—54. Jan. 1930.)

TRÉNEL.

**Paul Woog**, *Die Ausbreitung von Schmiermitteln auf festen Oberflächen. Molekulare Wirkungen. Einfluß photochemischer Zersetzung.* (Vgl. C. 1928. I. 1753.) Vf. stellt Beobachtungen an über die Geschwindigkeit, mit der sich Öle mit verschiedenen Zusätzen auf Platten aus Stahl oder Messing ausbreiten. Verss. mit einem Gemisch von Mineral- u. (neutralisiertem) Knochenöl unter Zusatz von Capryl-, Laurin-, Palmitin-, Öl-, Elaidin-, Stearin-, Cerotin-, Melissinsäure ergeben, daß bereits ein geringer Säurezusatz die Ausbreitung hemmt. Die Wrkg. ist an kleinen (0,0029 g) Tropfen stärker als an großen (0,0126 g). Bei Temp. bis zu 100° erweist sich die Stearinsäure wirksamer als Ölsäure. Ebenso hemmen Bernstein-, Sebacin-, o-Phthalsäure die Ausbreitung des Öles. Dagegen wird durch Benzoe-, Phenyllessig-, Zimt-, o-, m-, p-Toluylsäure die Ausbreitung gefördert. Bei Belichten eines Mineralöles durch Sonnenlicht wurde Säurebdg. nachgewiesen. Im Gemisch mit Knochenöl war erhöhte Ausbreitungsgeschwindigkeit zu beobachten. Die Wrkg. des Lichtes wird noch in einigen anderen Verss. beobachtet, in welchen Öltropfen auf Messing der Strahlung einer Quarzlampe ausgesetzt werden. (Compt. rend. Acad. Sciences 189. 977—79. 2/12. 1929.) EITZ.

**Earl Petty**, *Vakuumdestillation von Schmierölen.* Gleichgültig, welcher Natur die zu verarbeitenden Rückstandsöle sind, hält Vf. die Kombination von Röhrenkessel u. Vakuumanlage für eine Vorbedingung zur Herst. hochwertiger Schmieröle. Je nachdem, ob paraffinische oder asphaltische Rückstände verarbeitet werden, muß der Röhrenkessel mit Fraktionierungseinrichtungen ausgestattet sein, die es erlauben, eine oder mehrere Fraktionen abzunehmen. Vor allem müssen während der fraktionierten Kondensation die hochsd. asphaltischen Anteile herausgeschafft werden, wodurch die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Raffination der Vakuumfraktionen weitgehend erspart wird. Ebenso ist es nötig, die niedrigsd. Anteile von der eigentlichen Schmierölfraction zu trennen, da die Anwesenheit der ersteren die kristallisierte Ausscheidung des Paraffins begünstigt, u. daher den Stockpunkt erhöht. Die Apparatur wird beschrieben. (Oil Gas Journ. 28. Nr. 25. 98. 111. 7/11. 1929.)

FRIEDMANN.

**Earl Petty**, *Über die Anwendung von Vakuumdestillation zur Herstellung von Schmierölen.* (National Petroleum News 21. No. 45. 30—32. 89. 6/11. 1929.) KELLNER.

**M. J. Prelaz**, *Die Regeneration gebrauchter technischer Öle.* Die Regeneration bzw. Reinigung gebrauchter Öle umfaßt die Entfernung aller veränderten Ölkomponenten u. etwa hineingelangter Fremdkörper u. bezweckt, die Verwendbarkeit der Öle in ihrer ursprünglichen Funktion wieder zu erreichen. Es kommen folgende Wege in Betracht: Verschneiden der gebrauchten Öle mit Frischöl oder Verwendung des nach Abtrennung veränderter Bestandteile zurückbleibenden Öls für einen anderen Zweck. Hierbei ist von entscheidender Bedeutung, ob es sich um Schmieröle oder um Isolieröle handelt; der Gebrauch gereinigter Schmieröle als solcher allein ist nicht ratsam, weil ihre Schlüpfrieger gegenüber derjenigen der Frischöle stark herabgesetzt ist. Wohl aber stellen „Verschnittöle“ Schmiermittel dar, die nichts zu wünschen übrig lassen u. den Frischölen des Handels oft überlegen sind. Ihre chem. Beständigkeit ist sehr befriedigend. Die Ursache des Alterns der Öle im Gebrauch ist trotz zahlreicher Unters. in den letzten Jahren noch wenig geklärt. 100 Teile gebrauchtes Öl lieferten nach der ersten Reinigung 75 bis 80 Teile, nach der zweiten 50 Teile Regenerat; die Ausbeute nach weiterer Reinigung blieb prakt. ungenügend. Die üblichen Methoden gestatten wohl eine Wiederverwendung, aber keine vollkommene Reinigung gebrauchter Öle; nur die Raffination gibt befriedigende Resultate. Vf. zählt die wichtigsten Gesichtspunkte auf, unter denen die Raffination von Ölen zu erfolgen hat, beschreibt im besonderen die Raffination mit Schwefelsäure u. ihre Resultate u. stellt vergleichende Betrachtungen über das Verh. bzw. die Eigg. der einzelnen Öle (Transformatoren-, Verbrennungsmotoren-, Elektromotoren-, Dampfturbinen-, Schmieröle usw.) nach ihrer Reinigung bzw. Raffination an. (Science et Ind. 14. 10—13. Jan.) MICHEL.

**Walter Schneider**, *Das Beizen von Sperrholz.* Prakt. Angaben, besonders zur Anwendung der neueren Beizmittel. (Sperrholz 1930. 22—24. Jan. Berlin.) GD.

**S. Kyropoulos**, *Schmieröl und Klopfen im Explosionsmotor.* (Vgl. v. PHILIPPOVICH, C. 1929. II. 1882.) Auf Grund prakt. Verss. wurde festgestellt, daß zuweilen Klopfen auftrat, wenn stark verbrennende Schmieröle durch ein wesentlich hitzebeständigeres Öl ersetzt wurden. Das Klopfen verschwand bei reichlicher Einstellung des Brennstoffgemisches. Die Vakuumdest. des nichtklopfenden Öles u. des klopfenden ergab für ersteres ein viel ausgedehnteres Destillationsintervall u. einen sehr großen

Anteil relativ niedrig siedenden Öles, der einen abnorm großen Anteil zum Brennstoff beitrug. Diese Befunde weisen darauf hin, daß hier das Klopfen sekundär durch Verarmung des Brennstoffgemisches u. dadurch bedingte Überhitzung eintritt. Hieraus folgt, daß zwischen Ölqualität u. Klopfen kein direkter Zusammenhang besteht, da das Verh. des Öles durch seinen Dampfdruck bei der Betriebstemp. des Motors bedingt ist. (Automobiltechn. Ztschr. 32. 619. 10/10. 1929. Göttingen.) KYROPOULOS.

**Edmund Taylor und H. F. Johnstone**, *Bestimmung des Schwefelgehaltes der Abgase von Dampfkesseln*. Durch getrennte Aufnahme von SO<sub>2</sub> u. SO<sub>3</sub> konnte gezeigt werden, daß nur SO<sub>2</sub> vorliegt. Nur bei starker Abkühlung der Abgase kann SO<sub>3</sub> entstehen. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 1. 197—99. 15/10. 1929. Pittsburgh, Bureau of Mines u. Urbana, Ill. Univ.) SALMANG.

**F. J. Nellensteyn**, *Extraktionsapparat für bituminöse Wegdecken*. Das Gerät, zu beziehen von W. HEINZ in Stützerbach, Thüringen, nach der Art des SOXHLET-App., besitzt außerdem unteren Abfluß mit Hahn, nach dessen Schließen leicht an der Färbung der sich ansammelnden Fl. erkannt wird, ob die Extraktion beendet ist. Rückgewinnung des Lösungsm. durch Schließen des Hahnes u. weitere Dest. (Chem. Weekbl. 27. 19. 11/1. Delft, Rijkswegenbowlabor.) GROSZFELD.

**O. Vodrázka**, *Das Mikroskopieren von Holz in filtriertem Ultraviolettlicht*. Die Holzstücke (Quer- u. Längsschnitte) werden auf der Oberfläche glattgeschliffen u. mit filtriertem Licht einer Mikrobogenlampe (LEITZ) beleuchtet, u. zwar derart, daß auf einer möglichst kleinen Fläche sehr viel Licht konzentriert ist. Es wurden mit Vorliebe kleine Holzstücke gewählt, die Rinde u. einige Jahresringe aufwiesen. Die auftretende Fluoreszenzerscheinung wurde mittels Lupe oder Mkr. beobachtet. Zum Makro- u. Mikrophotographieren wurde ein besonders, festes Glasfilter konstruiert, um die ultravioletten Strahlen aufzufangen, die von der Oberfläche des fluoreszierenden Holzes nur reflektiert werden. Auf diese Weise gelangen auf die photograph. Platte nur die Strahlen, welche dem Auge sichtbare Fluorescenz des Holzes verursachen. Das Filter wurde angefertigt, indem reine, unbelichtete Platten fixiert, gewaschen, getrocknet, nach dem Trocknen  $\frac{1}{4}$  Stde. mit 10%ig. Cerammonnitratlsg. getränkt, kurz in W. abgewaschen u. nochmals getrocknet wurden; 2 von diesen Platten wurden mit den Schichtseiten gegeneinander geklebt u. vor die photograph. Platte in die Kasette des App. gelegt. — Es werden 44 Holzarten angeführt, an denen Fluorescenz festgestellt wurde. Von den bekannteren gehören dazu: *Prunus padus*, *Prunus avium*, *Ficus carica*, *Populus tremula*, *Betula alba*, *Platanus orientalis*, *Acer*, *Ulmus*, *Fraxinus*, *Sorbus*, *Quercus* u. a. Auch die Grünfäule des Holzes zeigt Fluorescenz. Für *Robinien*-, *Götterbaum*- u. *Sumachholz* wird eine ausführlichere Beschreibung der Fluoreszenzerscheinungen gegeben. (Ztschr. wiss. Mikroskopie 46. 497—505. Jan. Brünn, Hochschule für Bodenkultur.) WINKELMANN.

**Gewerkschaft M. Stinnes**, Essen, *Reinigen von Kohlegasen*. Die Gase werden durch Waschen mit Bzn. zunächst von Naphthalin befreit oder gemäß E. P. 311 326 mit einem C<sub>10</sub>H<sub>8</sub> lösenden Öl behandelt u. gekühlt u. sodann zwecks Rückgewinnung des mitgerissenen Bzn. mit einem hochsd. Öl gewaschen. Dieses Öl kann sodann mit dem in ihm enthaltenen Bzn. u. nach Zumischen von 20% eines leichter sd. Öls als Waschfl. für C<sub>10</sub>H<sub>8</sub> verwendet werden. Das Öl kann von C<sub>10</sub>H<sub>8</sub> gereinigt werden, indem man einen Gasstrom, der zweckmäßig frei von O<sub>2</sub> ist, z. B. Verbrennungsgase, bei höheren Temp. durch das Öl hindurchschickt. (E. P. 317 780 vom 25/7. 1929. Auszug veröff. 16/10. 1929. D. Prior. 22/8. 1928. Zus. zu E. P. 305 545; C. 1929. I. 2850.) HORN.

**Koppers Co.**, übert. von: **David L. Jacobson**, Pittsburgh, *Reinigung von Gasen*. H<sub>2</sub>S wird aus Gasen durch Waschen mit einer alkal. eine Mn-Verb. enthaltenen Lsg. entfernt. (Hierzu vgl. E. P. 299 765; C. 1929. I. 1646.) (A. P. 1 741 113 vom 11/1. 1927, ausg. 24/12. 1929.) DREWS.

**Merrill Co.**, San Francisco, übert. von: **Joye C. Haun**, Berkeley, V. St. A., *Blausäure aus Kohledestillationsgasen*. Die Destillationsgase werden reinem W. oder neutralen wss. Lsgg. im Gegenstrom entgegengeleitet. Die entstehenden Lsgg. werden in einem anschließenden Behälter, gegebenenfalls unter Wärmezufuhr u. Durchleiten von Luft o. dgl. bei vermindertem Druck fein verteilt. Hierbei entweichen die aus dem Destillationsgas aufgenommenen CNH u. H<sub>2</sub>S, sowie Wasserdampf. Bei der anschließenden Kondensation bei einer unterhalb des Kp. der CNH liegenden Temp.

verdichten sich im wesentlichen CNH u. W., H<sub>2</sub>S entweicht. (A. P. 1742 505 vom 23/3. 1927, ausg. 7/1. 1930.) KÜHLING.

**Alfred Curt Beckert und Wilhelm Bertelsmann**, Deutschland, *Gewinnung von Cyanwasserstoff, Ammoniak und Schwefelwasserstoff aus Gasen*. Die Gase werden mit Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthaltenden Lsgg. gewaschen, denen freies NH<sub>3</sub> zugesetzt ist. Das erforderliche NH<sub>3</sub> wird durch Erhitzen von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gewonnen, das gleichzeitig entstehende NH<sub>4</sub>·HSO<sub>4</sub> wird zum Ansäuern der Waschlauge auch Lsgg. benutzt. An Stelle von freiem NH<sub>3</sub> können der Waschlauge auch Lsgg. zugesetzt werden, die man beim Sättigen von Ammoniumsulfatlsgg. mit NH<sub>3</sub> u. Abfiltrieren des ausgeschiedenen (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhält. (F. P. 670668 vom 1/3. 1929, ausg. 2/12. 1929.) KÜHLING.

**Heliodor Rostin**, Charlottenburg, *Zersetzung und Rückgewinnung von Schwefelwasserstoff*. (Poln. P. 10 007 vom 29/2. 1928, ausg. 5/8. 1929. D. Prior. 1/3. 1927. — C. 1928. I. 3137 [E. P. 286 255].) SCHÖNFELD.

**Conservation Corporation of America**, Delaware, übert. von: **George Elton Rice**, Brooklyn, V. St. A., *Imprägnieren von Holz*. Man kocht Holz mit einer wss. Lsg., die invertierten Zucker enthält, z. B. eine beträchtliche Menge natürlicher u. aus Mais hergestellter Dextrose, z. B. in einer Lsg., die auf 1200 Teile W. 360 Teile Invertzucker enthält. (A. P. 1 732 419 vom 18/7. 1924, ausg. 22/10. 1929.) THIEL.

**Emile Dal**, Belgien, *Imprägnieren von Holz*. Man tränkt mit einer Fl., die bei 150° aus folgenden Komponenten zusammengerührt wird: Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 2,5%, Harzöl 2,0%, Bitumen 5,0%, Anthracen 5,0%, Teer 5,0%, Schwerbz. 20,0%, schweres Kreosotöl 40,5% u. 85%ig. Kresylsäure 20,0%. (F. P. 667 248 vom 11/1. 1929, ausg. 14/10. 1929. Blg. Prior. 29/9. 1928.) THIEL.

**Walter O. Snelling**, Allentown, V. St. A., *Imprägnieren von Holz*. Man erhitzt Petroleumrückstände, z. B. schweres mexikan. Öl im geschlossenen Behälter auf ca. 400—600° unter einem Druck von 400—800 Pfd./Zoll<sup>2</sup> u. tränkt mit diesen instabilen Prod. Holz, wobei sich in kurzer Zeit innerhalb der Zellen asphaltartige Ndd. bilden, die das Holz vorzüglich konservieren. (A. P. 1 723 384 vom 17/11. 1926, ausg. 6/8. 1929.) THIEL.

**Conservation Corporation of America**, Delaware, übert. von: **George Elton Rice**, Brooklyn, V. St. A., *Imprägnieren von Holz*. Man kocht Holz oder andere pflanzliche Fasern, wie z. B. Stroh, Hanf, Jute, Bagasse usw., mit einer Zuckerlsg., der zur Erhöhung des osmot. Druckes B(OH)<sub>3</sub> zugesetzt ist. Durch diesen Zusatz wird eine besonders schnelle Durchdringung der Zellwände erreicht. (A. P. 1 732 379 vom 3/3. 1926, ausg. 22/10. 1929.) THIEL.

**Conservation Corporation of America**, Delaware, übert. von: **George Elton Rice**, Brooklyn, V. St. A., *Imprägnieren von Holz*. Man tränkt Holz mit einer Lsg. von Zucker in Leinöl bei 100° oder darüber u. entfernt das Holz erst dann aus dem Bad, wenn dieses erkaltet ist. — Als Bad dient z. B. eine Lsg. von 150 Teilen Zucker, bestehend aus einem Gemisch von Maltose u. Melasse, 35 Teilen NaF u. 15 Teilen Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 1000 Teilen Leinöl. (A. P. 1 732 420 vom 8/4. 1925, ausg. 22/10. 1929.) SARRE.

**Peter C. Reilly**, übert. von: **Theodore W. Smith**, Indianapolis, V. St. A., *Verfahren zum Imprägnieren von Bauholz*. In das auf 100° erhitzte Imprägnierungsmittel taucht man Pfähle usw. ein u. zwar zunächst tiefer, als die eigentliche Tränkung vorgenommen werden soll, erhöht langsam die Temp. des Bades bis auf ca. 115°, um Gase u. Feuchtigkeit aus dem Holz zu vertreiben, u. läßt nunmehr die noch h. Fl. nach u. nach ab, so daß sich im Innern der ausgetauchten Holzteile ein Vakuum bildet, wodurch die Imprägnierung erfolgt. (A. P. 1 731 398 vom 21/6. 1927, ausg. 15/10. 1929.) THIEL.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Alwin Mittasch**, **Carl Müller**, Mannheim, und **Leo Schlecht**, Ludwigshafen a. Rh.), *Herstellung von Eisencarbonyl* nach D. R. P. 447 130, dad. gek., daß man das CO oder CO-reiche Gase unter gewöhnlichem oder schwach erhöhtem Druck u. gegebenenfalls bei Temp., die zwischen 15 u. 100° liegen, mit derart großer Strömungsgeschwindigkeit über das Fe leitet, daß das gebildete Carbonyl ganz oder größtenteils von den Gasen mitgeführt wird. (D. R. P. 485 886 Kl. 12 n vom 31/3. 1925, ausg. 11/11. 1929. Zus. zu D. R. P. 447 130; C. 1927. II. 1320.) DREWS.

G. Faccioni, Studi e ricerche per un carburante nazionale a base di alcool per motori a scoppio. Vicenza: off. tip. Vicentina 1929. (62 S.) 8°.

[russ.] L. F. Fokin, Synthese von Ammoniak und organischen Produkten aus Koks- und



Wassergas. Leningrad: Wissenschaftlicher, Chemisch-technischer Verlag 1930. (452 S.) Rbl. 8.—

[russ.] W. Koslow, Gegenwärtiger Stand der Theorie der Kohleverbrennung. Leningrad: Wissenschaftl. chem.-techn. Verlag 1929. (II, S. 5—101.) Rbl. 2.25.

Oskar Simmersbach, Grundlagen der Koks-Chemie. 3., völlig Neubearb. Aufl. von Gustav Schneider. Berlin: J. Springer 1930. (VI, 366 S.) gr. 8°. Lw. M. 29.—

## XX. Schieß- und Sprengstoffe; Zündwaren.

**Petits-Fils de François de Wendel et Cie.**, Frankreich, *Sprengstoff aus flüssiger Luft* oder fl. O<sub>2</sub>, dad. gek., daß als poröser Träger scharf getrocknetes cellulosehaltiges Material verwendet wird, dem getrocknetes Holzmehl, Kohle, Ruß, ferner Hochofengstaub u. Metallpulver zugesetzt sein können. Ein Zusatz von KW-stoffen erhöht die Brisanz, während ein solcher von Kalkstein usw. die Temp. der Explosion erniedrigt, ganz besonders aber ein Zusatz von etwas W., das man in die Mitte der Patrone einführt. (F. P. 666 403 vom 26/12. 1928, ausg. 1/10. 1929.) THEIL.

**Wilhelm Eschbach**, Deutschland, *Sprengkapseln aus Kupfer mit Bleiazidladung* sind gefährlich, da sich durch den CO<sub>2</sub>-Geh. der Luft das Pb(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> zersetzen u. Cu(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bilden kann. Man verhindert diese Umsetzung, indem man die Kapsel mit einer Vergußmasse luftdicht verschließt, deren Zus. jedoch nicht angegeben ist. (F. P. 666 382 vom 26/12. 1928, ausg. 1/10. 1929. D. Prior. 14/1. 1928.) THEIL.

**Remington Arms Co. Inc.**, Delaware, übert. von: **Stanley L. Willis** und **Watson H. Woodford**, Bridgeport, Connecticut, *Darstellung von wasserdichten Papierkartuschen* durch Behandlung der geleimten Hülsen mit einem polymerisierbaren Öl u. einem Trockenmittel, die in Ggw. eines flüchtigen Lösungsm. zusammen erhitzt worden sind. Z. B. wurden 37,5 Teile chines. Holzöl mit 1 Teil Mn-Resinat u. 8 Teilen PbO auf 220° erhitzt u. 95 Teile CCl<sub>4</sub> zugesetzt. Nach Zusatz einer weiteren geringen Menge Holzöl wird die M. abgekühlt u. zum Imprägnieren der Kartuschenhülsen benutzt. (A. P. 1 738 628 vom 12/5. 1925, ausg. 10/12. 1929.) M. F. MÜLLER.

## XXI. Leder; Gerbstoffe.

**Harvey A. Neville**, **Edwin R. Theis** und **R. B. K'Burg**, *Über einige Eigenschaften von Gelatine*. I. *Die Hydratation von Gelatine in Beziehung zur Schwellung*. Vff. beschreiben zur Messung der Hydratation u. Schwellung von Gelatine ein neues Dilatometer, bestehend aus einer Glasflasche (150 ccm Inhalt) mit kalibrierter Capillare in dem Schliffstopfen. Die Vol.-kontraktion bei der Quellung von Gelatine in W. ist in dem Bereich von 5—20 g proportional der Gelatinemenge. Zusätze von Säuren, Basen u. Salzen, sowie Temp.-Erhöhung erniedrigen diese. Beim Übergang der Sol- in die Gelform tritt keine merkliche Änderung der Hydratation auf. Kurven zeigen den Einfluß der Temp. mit der Zeit auf die Kontraktion. Die Resultate stimmen mit den rechner. aus dem spezif. Gewicht ermittelten Werten überein. Die Schwellung beim isoelekt. Punkt wird diskutiert, sie kann nicht dem osmot. Druck zugeschrieben werden, sondern ist auf Hydratation, die in dem Druck der Fl.-Hüllen auf die Partikelchen besteht, zurückzuführen u. zu einer Kontraktion des Systems führt. Die bei anderen pH-Werten auftretende Schwellung wird auch der Hydratation zugeschrieben. Kurven zeigen den Einfluß von HCl u. NaOH auf die Kontraktion, die nach der sauren Seite zu abfallen, ferner den der Gesamtschwellung u. Hydratation, aus denen hervorgeht, daß Hydratation u. Schwellung nicht dasselbe ist. Durch Zugabe vollständig hydratisierter Gelatine in Elektrolytsgg. von pH = 3 tritt weitere Quellung unter Vol.-Vermehrung ein, was durch Dehydratation erklärt wird. Weitere Verss. erstrecken sich auf Anwendung des Dilatometers (Abb. im Original) beim Weichen der tier. Haut, bei der man zwischen Schwellung (swelling) u. Quellung (plumbing) unterscheidet. Das bei der Hydratation durch osmot. Schwellung aufgenommene W. kann mechan. durch Pressen entfernt werden, während das hydratisierte, das die Vol.-Kontraktion bewirkt, fest gebunden ist. Der Weich- u. Kalkungsprozeß kann durch die Vol.-Änderung kontrolliert werden. Die Unterss. an frischen u. konservierten Häuten zeigen, daß beginnende bakterielle Zers. eine Vol.-Vermehrung hervorruft, die z. B. nach 6 Stdn. bei in W. oder verd. Säuren gewichteten schwach konservierten Hautstücken, dagegen erst z. T. nach 36 Stdn. bei südamerikan. eintrat. Der Kalkungsprozeß soll beendet werden, wenn das Maximum der Hydratation eingetreten

ist. In einer Kurve wird der Einfluß verschiedener Adstringentien auf konservierte u. gekälkte Haut gezeigt u. die Vol.-Änderungsmethode als Maßstab für die Stärke angegeben. (Ind. engin. Chem. 22. 57—60. Jan.) GOEBEL.

**Harvey A. Neville, Edwin R. Theis und C. T. Oswald,** *Über einige Eigenschaften von Gelatine. II. Eine Methode zur Bestimmung der Übergangstemperaturen von Gelen und Solen.* (I. vgl. vorst. Ref.) Vff. beschreiben (Abb. im Original) ein ungeändertes Dilatometer, bestehend aus einem U-förmigen Rohr mit Einfülltrichter, an dem anderen Ende aus einem dünnen spiralförmig gebogenen Pyrexglasrohr, das durch Stopfen mit einem kalibrierten Capillarrohr verbunden ist. In das U-Rohr wird die Gelatinesg. eingefüllt, auf der anderen Seite Öl, die Capillare aufgesetzt u. in den Thermostaten gesetzt. Durch Abkühlung der Badtemp. findet Vol.-Änderung statt, die sich an dem Ölstand der Capillare zeigt. Beim Gelatinierungspunkt tritt ein Knick der Kurve auf, da sich der Ölmeniskus nicht mehr ändert. Beim Schmelzen des Gels tritt ruckweises Ansteigen auf. Da bei dem Übergang von dem Sol- in die Gelform in der Vol.-Änderungskurve kein Knick auftritt, kann der E. u. F. genau bestimmt werden. Der F. liegt höher, als der E., was durch Hysteresis erklärt wird. Die Abkühlungskurve oberhalb der Gelatinierungstemp. besteht bei allen Verss. aus zwei prakt. geraden Linien mit einem Schnittpunkt bei 37° (Kurven im Original), was durch den Übergang der A-Form, stabil oberhalb 35°, in die B-Form, stabil unter 15° erklärt wird, wie sie von J. SMITH bei der Mutarotation (C. 1919. III. 691) angenommen wird. Da zur Koagulation der Gelatine bei Temp. unter 35° weniger Alkohol erforderlich ist, wird angenommen, daß die B-Form weniger hydratisiert ist als die A-Form u. daß die B-Form sich aus mehreren Anteilen der A-Form bildet u. bei der, bei niedrigen Temp. stabilen Form der Dispersitätsgrad abnimmt. C. E. DAVIS u. E. T. OAKES, C. 1922. I. 1201 nehmen die Übergangstemp. bei 38,03° an, da bei dieser Temp. die Viscosität durch Alterung keine Änderung mehr erleidet. Ferner wird gezeigt, daß zwischen der Bloom-Gallertfestigkeit, dem F. u. E. u. Übergangspunkt keine direkte Beziehung besteht, obwohl der F. bei hoher Bloom-G. F. auch höher liegt. Wiederholtes Schmelzen u. Erstarren verringert die Hysteresis u. bringt die Übergangstemp. näher zusammen. (Ind. engin. Chem. 22. 60—62. Jan. Bethlehem, Pa., Wm. H. CHANDLER chemical laboratory, Lehigh university.) GOEBEL.

**Edwin R. Theis und Harvey A. Neville,** *Die Hydratation der tierischen Haut nach der Volumänderungsmethode. II. Einfluß der Konservierung auf die Hydratation.* (I. vgl. C. 1929. II. 2855.) In der ersten Arbeit (I. c.) haben Vff. auf die Veränderung der Hydratation frischer u. konservierter Haut beim Weichen in W. hingewiesen. Schwellung u. Hydratation sind keine synonymen Bezeichnungen (vgl. vorst. Ref.), bisher ist nur die Schwellung ohne Berücksichtigung der Hydratation untersucht worden. Messung der Hydratation nach der Vol.-Änderungsmethode (vgl. vorst. Ref.). Weiche soll nur bis zum Maximum der Hydratation fortgesetzt werden, da weiteres Weichen Rückgang durch bakteriolog. Zers. hervorruft. Der Einfluß der Konservierung, Pickelung etc. wird an verschiedenen Häuten untersucht u. in Kurven gezeigt. Die weniger konservierten Häute zeigen ein schnelleres u. geringeres Hydratationsmaximum als die gut konservierten. Im Anfang trat Vol.-Kontraktion, dann je nach der Dehydratation Vol.-Zunahme ein. MC LAUGHLIN u. ROCKWELL (C. 1924. II. 1650) stellen eine Verzögerung der bakteriellen Einw. vor Auftreten der Zers. fest, diese ist nach den vorliegenden Unterss. von der Stärke des Konservierungsmittels abhängig. Die post mortem eintretende Veränderung der Haut wird untersucht u. in Kurven dargestellt. Während die frische Haut eine Vol.-Kontraktion von 60 mm zeigt, ist diese nach 40 Stdn. nur noch 10 mm, nach 96 Stdn. zeigt sich schon Dehydratation. Den größten Einfluß auf die Endhydratation zeigt KCl, den geringsten Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, während CaCl<sub>2</sub> nach anfänglicher Hydratation Dehydratation bewirkt. (Ind. engin. Chem. 22. 64—66. Jan.) GOEBEL.

**Edwin R. Theis und Harvey A. Neville,** *Die Hydratation der tierischen Haut nach der Volumänderungsmethode. III. Einfluß der Temperatur und Zeit auf die Hydratation der Haut während des Weich- und Kalkungsprozesses.* (II. vgl. vorst. Ref.) Die Hydratation der tier. Haut nimmt mit abnehmender Temp. zu, im Gegensatz zur Schwellung. Erhöhte Temp. begünstigt das Bakterienwachstum u. vermindert die Hydratation. Kurven zeigen diesen Einfluß. Beim Kalkungsprozeß bewirkt Temp.-Erhöhung Verminderung der Hydratation. Über 21° gekälkte Häute liefern nur schlaffes u. weiches Leder. Trotz Zunahme der Schwellung bei diesem Prozeß nimmt die Gesamthydratation ab, weshalb Vff. der Hydratation den Hauptwert bei-

legen. Bereits benutztes Weichwasser begünstigt das Bakterienwachstum u. die Dehydratation. Die Hydratation bei richtig geleiteter Weiche ist 100% größer als die der längeren Weiche bereits dehydrierter Häute. Die längere Weiche bewirkt keine Gewichtszunahme, sondern einen Verlust an hydrolysiertes Hautsubstanz. Bei einer 6 Tage durchgeführten Kalkung trat in den ersten 24 Stdn. 75% der Gesamthydratation auf, die dann langsam zunahm, im Gegensatz zur Schwellung. Kurven zeigen den p<sub>H</sub>-Einfluß auf die Hydratation u. Schwellung. MgO bewirkt Verminderung der Gesamthydratation im Verhältnis seines Geh. im Kalk. Der Säureeinfluß wird an Kurven gezeigt u. festgestellt, daß bestimmte Konz. die Hydratation verringern, was dadurch erklärt wird, daß die Proteinionen weniger weitgehend hydratisiert sind als die Proteinmoleküle. (Ind. engin. Chem. 22. 66—69. Jan. Bethlehem, Pa., Wm. CHANDLER chemical laboratory, Lehigh university.) GOEBEL.

Chas. R. Rice, *Die Lederfabrikation*. II, III, IV u. V. (I. vgl. C. 1929. I. 3164.) Allgemeine Beschreibung der Lederfabrikation: Rohhaut u. Konservierung, W., Weichen, Äschern, Entkalken, Pickeln u. vegetabil. Gerbung. (Leather Manufacturer 40. 121. 124. 149—50. 152. 237. 289. Nov. 1929.) STATHER.

Giuseppe Brotzu, *Die Entkeimung milzbrandiger Häute mit Schwefelnatrium und Natronlauge*. Na<sub>2</sub>S ist allein nicht imstande, Milzbrandsporen abzutöten. Dagegen kann man die Wrkg. durch Zusatz von K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2%) , durch NaCl (10%) , K<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> (1%) , As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (2%) , besonders gut durch den Zusatz des letzteren + NaCl (10%) merklich steigern. NaOH (0,5%ig.) ist gleichfalls in seiner Wrkg. durch Zusätze zu verbessern. Eine ganz sichere Sterilisierung erreicht man weder mit der einen, noch mit der anderen Methode, aber wohl stets eine die Infektionsmöglichkeit weitgehend verringende Keimverminderung. (Annali Igiene 39. 825—50. Nov. 1929. Bologna, Ist. d'Igiene.) SCHNITZER.

W. R. Atkin und F. C. Thompson, *Säure in vegetabilisch gegerbtem Leder*. (Hide and Leather 79. No. 2. 23—27. 11/1. — C. 1929. II. 3202.) STATHER.

Liboslav Masner, *Der Einfluß der Wasserwerkstatt auf die Chromgerbung*. (Cuir techn. 22. 514—15. Leather World 22. 41. 1/12. 1929. — C. 1930. I. 1256.) STATH.

A. Vlcek, *Die enzymatischen Beizen der Gerberei und ihre Bewertung*. (Cuir techn. 23. 20—25. 15/1. — C. 1930. I. 785.) STATHER.

Edwin R. Theis und Jerome M. Miller, *Kritische Studie zur Biochemie des Weichens und Äscherns*. IV. *Der Einfluß der umgebenden Gasatmosphäre auf das Äschern*. (III. vgl. C. 1929. II. 1117.) Vff. untersuchen den Einfluß verschiedener Gase auf das Äschern. Zahnhaut u. südamerikan. Haut wurden nach 24-std. Weichen bei Ggw. verschiedener Gase 5 Tage lang bei kontinuierlichem bzw. zeitweisem Durchleiten der gleichen Gase geäschert, die mit den Gasen entweichenden N-Substanzen aufgefangen u. bestimmt u. in den Restäscherbrühen NH<sub>3</sub>, Gesamt-N, gel. Proteinsubstanz, flüchtige Fettsäuren u. Gesamt-S ermittelt. Untersucht wurde der Einfluß von Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff, Luft auf den Äscherprozeß, sowie das Äschern unter Vakuum.

Beim Äschern in N-Atmosphäre entstehen beträchtlich mehr leichtflüchtige N-Substanzen als in Luft oder den anderen Gasen. Die in den Restäscherbrühen aufgefundene NH<sub>3</sub>-Menge beträgt durchschnittlich ca. 5% der gesamten flüchtigen N-Substanzen. Die Restbrühen enthalten nur Spuren von Aminen, trotzdem zeigten die Äscher in Wasserstoffatmosphäre, Stickstoffatmosphäre u. die öfters umgeschüttelten Äscher erhöhtes Haarlockerungsvermögen, während Durchleiten von Luft die Haarlockerung hemmte. — Die Menge des in den Restäscherbrühen gel. Gesamt-N ist beim Durchleiten von Gasen während des Äscherns im allgemeinen geringer als ohne Durchleiten, u. zwar besonders bei Sauerstoff, Wasserstoff u. Luft. Beim Durchleiten von Sauerstoff wird nur sehr wenig gel. Proteinsubstanz in den Restäscherbrühen gefunden. — Während beim Weichen u. Durchleiten verschiedener Gase verschieden starker Abbau von N-Substanz u. S-Substanz festgestellt wurde, sind diese beim Äschern etwa gleich. — Flüchtige Fettsäuren konnten in den Restäscherbrühen in nur sehr geringer Menge festgestellt werden. (Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. 25. 2—15. Jan. Bethlehem, Pa., Lehigh Univ. Dep. of Chemistry and Chemical Engineering.) STATHER.

Nirmul Sircus, *Indische Schlangenhäute und ihre Gerbung*. VI. zählt die verschiedenen in Indien vorkommenden Schlangensorten auf, beschreibt die Fangarten u. behandelt die Vorbereitung der Häute für die Gerbung, sowie die Gerbung selbst mit vegetabil. Gerbstoffen. Chromsalzen oder Formaldehyd. (Leather World 21. 1026. 12/12. 1929.) STATHER.

**U. J. Thuau**, *Die Widerstandsfähigkeit von Sohlleder*. (Leather World 22. 39—40. 16/1. — C. 1930. I. 318.) STATHER.

**Leopold Pollak**, *Versuche mit dem neuen Fixierungsmittel „Tannoderm“*. Das Fixierungsmittel „Tannoderm“ ist ein Pulver von der Farbe des Quebrachoextrakts, das sich in k. W. leicht u. vollkommen löst. Es verhält sich bei der Unters. wie ein Gerbextrakt u. zeigt nach der Filtermethode folgende Analyse: 33,2% Gerbstoff, 59,2% Nichtgerbstoffe, 0,0% Unl. u. 7,6% W. Die Tintometergrade nach LOVIBOND betragen: Rot 25,3%, Gelb 20,1%. Tannoderm enthält: 12,72% Asche, darin 6,56% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 2,00% Sulfate als SO<sub>3</sub> u. 0,27% Chloride als Cl. Der pH-Wert einer analyt. Lsg. beträgt 8,79. Die auf bekannte Weise bestimmte Formalddehydzahl beträgt 43,5, die wirkliche Formalddehydzahl 29,29. Bei Unters. der beiden Fällungsphasen des Tannoderms ergab sich, daß mit Oxalsäure etwa 39,5% des Tannoderms mit 50,8% Stickstoffsubstanz ausgefällt werden, daß dagegen bei der zweiten Fällung je nach der Verwendung verschiedener Gerbextrakte verschieden zusammengesetzte Ndd. erhalten werden. — Bei der vergleichenden Behandlung einer Lederhälfte mit u. ohne Tannoderm zeigte die mit Tannoderm nachbehandelte Hälfte folgende Analysenzahlen gegenüber der unbehandelten, gleich gegerbten Lederhälfte: 10,89% Auswaschbares gegen 21,46%, 37,3% Hautsubstanz gegen 31,5%, 32,3% gebundenen Gerbstoff gegen 27,0%. Die Farbe des mit Tannoderm nachbehandelten Leders war hell u. ließ keinen schädlichen Einfluß des Alkalis erkennen. (Gerber 55. 168—69. 10/9. 1929.) STATHER.

**Otto Zohlen**, *Die Pigmente und ihre Verwendung bei der Lederzuzichtung*. Vortragender behandelt die Zus. der verschiedenen Pigmentdeckfarben u. ihre Verwendung bei der Zubereitung von Leder. (Cuir techn. 23. 28—34. 15/1. Prag, Hauptvers. der I. S. L. T. C.) STATHER.

**V. Kubelka**, *Verwendung der Quarzlampe bei qualitativen Analysen, insbesondere zur Erkennung von Gerbstoffen*. In einem Vortrag werden Erzeugung u. analyt. Verwendung ultravioletter Strahlen zur Erkennung verschiedener anorgan. u. organ. Stoffe ausführlich behandelt. (Chemické Listy 23. 312—15. 337—47. 15/7. 1929.) MAUT.

**A. Dohogne**, *Die Filtration von analytischen Gerbstofflösungen*. Vf. beschreibt Filtrierverss. nach der intern. offiziellen Gerbstoffbestimmungsmethode an verschiedenen Extraktlsgg. mit verschiedenen Filtrierpapieren. Er verweist darauf, daß das vorgeschriebene Abhebern nach dem Sättigen des Kaolinfilters Fehler bedingt. (Halle aux Cuirs [Suppl. techn.] 1929. 367—71. 15/12.) STATHER.

## XXIV. Photographie.

**A. P. H. Trivelli** und **E. C. Jensen**, *Beziehungen zwischen den photographischen Charakteristiken im normalen und im solarisierten Gebiet der Exposition*. Eine statist. Unters. an 14 verschiedenen Handsemsulsionen zur Auffindung von Beziehungen zwischen charakterist. photograph. Größen im Gebiete der n. Exposition, des Schwärzungsmaximums u. der Solarisation. Die Unters. wird durch Best. der BRAVAIS-PEARSON-Koeffizienten u. des wahrscheinlichen Fehlers quantitativ durchgeführt. Die Ergebnisse werden vom Standpunkte der photoelektr. Theorie TRIVELLIS (C. 1929. II. 2137) diskutiert. Vff. nehmen an, daß nach der Koagulationstheorie der Solarisation eine Beziehung zwischen Solarisation u. Korngröße zu erwarten wäre; da diese nicht zu finden war, dagegen eine definierte Beziehung zum AgJ-Geh., schließen Vff., daß die statist. Ergebnisse für die Regressionstheorie sprechen. Die Ergebnisse von TAPPEN (Photogr. Korrespondenz 1903. 365) werden vollauf bestätigt. (Journ. Franklin Inst. 209. 37—81. Jan. Kodak Res. Lab., Comm.-No. 406.) LESZYNSKI.

**Hiromu Ishido**, *Kombinierte photographische Wirkung von Licht und  $\alpha$ -Strahlen oder Mesothoriumstrahlen*. Verss. über die photograph. Wrkg. einer aufeinanderfolgenden Bestrahlung mit Licht u. den Strahlen eines Ionium- u. Mesothoriumpräparates bzw. einer Bestrahlung in umgekehrter Reihenfolge. Die Gesamtwrkg. ist stets kleiner als die Summe der Einzelwrkkg.; wenn zuerst mit den Ra-Strahlen belichtet wird, werden dem Herscheleffekt analoge Erscheinungen beobachtet. (Bull. Inst. physical chem. Res. [Abstracts], Tokyo 2. 114. 12/12. 1929.) LESZYNSKI.

**Lüppo-Cramer**, *Zerstörung und Verstärkung des Bildes bei der Hellichtentwicklung*. (Vgl. C. 1930. I. 159.) Weitere Verss. über das Verh. mit desensibilisierenden Farbstoffen angefarbter, diffus vorbelichteter Platten bei roter Nachbelichtung (vgl.

C. 1928. I. 3143). Die stark ausbleichende Wrkg. des roten Lichtes ähnelt auch in ihren quantitativen Verhältnissen der analogen Wrkg. auf Cu-Salze enthaltende Gaslichtpapiere (C. 1928. II. 2215). Die beobachteten Erscheinungen werden zum Sterryeffekt in Beziehung gesetzt. Die mit Desensibilisatoren angefärbten Platten zeigen, wie unbehandelte Platten, eine Erhöhung der Schwärzung solarisierter Stellen bei Rotnachbelichtung. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 27. 305—11. Febr.) LESZ.

**E. R. Bullock**, *Änderungen der Empfindlichkeitsschwelle einer Emulsion mit dem Entwickler und den Entwicklungsbedingungen*. 3. Mitt. (Vgl. C. 1929. II. 3204.) Weitere Verss. über die Wrkg. einer Behandlung mit AgNO<sub>3</sub> u. Diskussion der Ergebnisse. (Science Ind. photographiques 9. Mem. orig. Trad. 29—30. Sept. 1929.) LESZ.

**Joh. Pinnow**, *Über das Verderben der Sulfid-Hydrochinonlösungen und die Wirkungsweise der gealterten Lösungen*. Es wird ein Schema für die Oxydation von Sulfidhydrochinonlsgg. durch molekulares O<sub>2</sub> bis zur Bldg. stark gefärbter Prodd. gegeben. Bei vorsichtiger Oxydation mit Permanganat in schwefelsaurer Lsg. in der Kälte geben  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Hydrochinondisulfonsäure Verb., die beim Kochen Oxalsäure u. reichliche Mengen SO<sub>2</sub> abspalten. Ein ähnlicher Verlauf der Oxydation von Lsgg., die Sulfid u. Hydrochinon bzw. die aus letzterem entstandenen Sulfonsäuren enthalten, durch Luftsauerstoff würde das Auftreten der von SCHILOW u. FEDOTOFF (Ztschr. Elektrochem. 18 [1912]. 938) beobachteten „Komplexverb.“ erklären. Diese Verb. wurde irrtümlich als Zwischenprod. aufgefaßt u. für das günstige Verh. gealterter Sulfidhydrochinonlsgg. verantwortlich gemacht, sie reichert sie erst in solchen Lsgg. an, die jede Entwicklungsfähigkeit eingebüßt haben. Für den Schutz von Sulfidlsgg. vor Oxydation ist dem Zusatz des Gemisches des  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Hydrochinondisulfonats vor dem des Hydrochinons weitaus der Vorzug gegeben; er wirkt energischer u. verursacht nicht, oder nicht nennenswert u. dauernd alkal. Rk. der Lsg., die die Oxydation fördern würde. Zusatz von Cu-Salz zur Sulfidhydrochinonlsg. (vgl. Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 11 [1912]. 289) drängt Hydrochinon zunehmend in die Rolle des Acceptors. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 27. 344—60. Febr.) LESZ.

**Emilio Viterbi**, *Feinkornentwickler und ihre Anwendung in der Spektrographie*. (Proceed. Seventh internat. Congress Photography 1928. 365—67. Padua, Chem. Inst. of the R. Univ. Sep. — C. 1929. I. 3168.) LESZYNSKI.

**J. I. Crabtree** und **H. A. Hartt**, *Eigenschaften von Fixierbädern*. (Vgl. C. 1930. I. 1086.) Unterrs. über die Zeit, die zum Ausfixieren photograph. Emulsionen nötig ist, u. über den Einfluß verschiedener Faktoren auf die Gerbung der Gelatine. Kürzeste Fixierdauer mit Bädern von 30 bis 40% Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; starke Beschleunigung durch erhöhte Temp. u. Reiben der Oberfläche der Schicht. Die Gerbung hängt vor allem vom Verhältnis von Alaun, Säure u. Sulfid ab. Die Haltbarkeit des Bades — bis zur Schwefelausscheidung — wird erhöht durch Sulfid, vermindert durch Säurezusatz. Weitere Verss. bestimmen die Aufnahmefähigkeit des Fixierbades für Entwickler bis zur Fällung von Aluminium. Sie wird herabgesetzt durch zu hohen Sulfidgeh., während mit zu wenig Sulfid Neigung zum Ausfallen von Schwefel besteht. Die günstigste Menge Sulfid hängt vom angewandten Entwickler ab. Verss. über die Ursache des Blasenziehens der Emulsion. (Brit. Journ. Photography 76. 758—61. 777—78. 20/12. 1929. Kodak-Lab.) LEISTNER.

**Karl Gundlach**, *Lichtfilter und ihre Herstellung*. Vf. bespricht eingehend die Eigg. von Lichtfiltern aus gefärbtem Glas, von Fl.-Filtern u. solchen aus gefärbten Kolloiden. Für die Herst. von Gelatinefiltern ist eine einfache Apparatur beschrieben, die ein gleichmäßiges, sauberes u. rasches Arbeiten ermöglicht. (Photogr. Industrie 28. 30—34. 8/1.) LEISTNER.

**Fritz Weigert** und **Franz Lühr**, *Metallisches Silber in unentwickelten photographischen Schichten*. I. Diskussion der Verss. von WEIGERT u. SCHOELLER (C. 1922. I. 4), SCHUBERT (Diss., Leipzig 1922) u. WEIGERT u. LÜHR (C. 1928. II. 2088), nach denen unbelichtete Halogensilberemulsionen bei der Analyse relativ hohe Silberwerte ergeben, die eine charakterist. Abhängigkeit von der Natur des Systems u. von der Reifungszeit zeigen. Vf. weisen die Einwände zurück, die gegen die Identifizierung dieser Silberwerte mit metall. Silber („Ursilber“) erhoben wurden, insbesondere gegen die Auffassung, daß es sich um Reste von Silberthiosulfat u. Schwefelsilber handeln soll (vgl. KIESER, C. 1929. I. 3284). Es wurde ein neues Fixierverf. ausgearbeitet, durch welches die letzten Spuren Silberthiosulfat prakt. vollkommen aus der Schicht entfernt werden können. Dieses Fixierverf. besteht in zweimaligem Fixieren unter Einschaltung einer mehrstd. Zwischenwässerung. Nach diesem Verf. ergaben sich

zwar etwas niedrigere Silberwerte als früher, es wurden aber die wesentlichen Erscheinungen voll bestätigt. Durch Behandlung mit Persulfat wurde festgestellt, daß der in den fixierten Platten gefundene Silberwert wirklich durch metall. Silber u. nicht durch Sulfid verursacht ist. Auf die Bedeutung der Ergebnisse für die Theorie des latenten Bildes wird kurz hingewiesen. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 27. 312—37. Febr. Leipzig.) LESZYNSKI.

**Josef Maria Eder**, *Die Aktinität und die Farbtemperatur des an der Luft brennenden Magnesiumbandes und des Magnesiumblitzlichtes.* (Vgl. C. 1929. II. 2138.) Die Aktinität von 1 mg an der Luft brennendem Mg in bezug auf Bromsilbergelatine wurde neu zu 413 M.S.K. bestimmt. Der von BECK u. EGGERT (C. 1927. II. 1323) angegebene Wert 48 M.S.K. ist zu niedrig. Blitzlichtpulvergemische von Mg mit Nitraten haben eine geringere Aktinität (etwa 200—300 M.S.K.), als reines Mg-Licht. Das in reinem O<sub>2</sub> verbrennende Mg erreicht eine etwa doppelt so hohe Aktinität als beim Verbrennen an Luft. Die Angaben von ARENS u. EGGERT (C. 1928. II. 2695), daß die Farbtemp. des an der Luft brennenden Mg-Bandes höher ist als die des Agfa-Blitzpulvers mit Thoriumnitrat, stimmen mit den Aktinitätsmessungen des Vfs. überein. Die Farbtemp. des in reinem O<sub>2</sub> brennenden Mg nähert sich dem Wert von 4000° absol. Die Farbtemp. des Agfa-Blitzpulvers wurde mittels eines EDER-HECHT-Graukeils mit geeichten Farbskalen neu zu 3000—3100° absol. bestimmt (gegenüber dem Wert 2900° von ARENS u. EGGERT. An dem von DZIOBECK (C. 1928. I. 2847) angegebenen Wert der Farbtemp. des an der Luft brennenden Mg (3700° absol.) wurde festgehalten, da er sich allen Aktinitätsmessungen u. Farbtemp.-Bestst. des Vfs. zwanglos einfügt. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 27. 337—43. Febr. Wien.) LESZYNSKI.

**Gustav Kögel**, Karlsruhe i. B., *Herstellung photographischer Bilder in mit lichtempfindlichen organischen Farbstoffen und mit Sensibilisatoren durchsetzten Kolloidschichten*, dad. gek., daß nach dem Belichten die geerbten Stellen durch Anfärben, Auswaschen, durch Behandlung mit fetter Farbe oder Einstäuben zu einem Negativ bzw. Positiv entwickelt werden. — Durch Einw. des Lichts auf derartige Schichten tritt eine Veränderung des Kolloids infolge Fällung der Substanzen oder durch Gerbrwrg. u. dgl. ein. Beispiel: 3,5 Teile Gelatine, 0,05 Teile Eosin, 2 Teile Thiosinamin u. 100 Teile W. werden zu einer Emulsion verarbeitet u. in dünnen Schichten auf passende Träger gegossen. Nach dem Trocknen der Schicht belichtet man, wäscht mit w. W. aus u. färbt an. (D. R. P. 490 319 Kl. 57b vom 3/12. 1926, ausg. 28/1. 1930.) GROTE.

**Albert Giebmanns**, Deutschland, *Vermeidung der elektrischen Aufladung bei der Herstellung von Häutchen, Folien, Filmen.* Man fügt zu der auf die Gebilde zu verarbeitenden Lsg. Glycerin oder Formalin hinzu. (F. P. 670 190 vom 23/2. 1929, ausg. 26/11. 1929.) ENGEROFF.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Für Röntgenstrahlen undurchlässiger Stoff und Packung für Röntgenplatten und -filme.* Das Verpackungsmaterial enthält entweder in der M. oder in einem Aufstrich Pb-Verbb. in fein verteilter Form. — Es wird beispielsweise eine Holzplatte mit einer Lsg. von 3 g Gelatine, 15 cm W. u. 50 g bas. Pb-Carbonat bestrichen oder es wird um einen Karton ein Papierstreifen geklebt, der mit einer Lösung von 50 g Bleiglätte u. 15 cm Glycerin imprägniert ist. Noch besser werden auf die Packung Zeichen mittels Pb-Verbb. enthaltender Farben aufgedruckt. (Hierzu vgl. auch D. R. P. 477 729, C. 1930. I. 931.) (F. P. 663 811 vom 2/11. 1928, ausg. 20/8. 1929. D. Prior. 3/2. 1928.) GROTE.

**Johann Rabel und Friedrich Lichtenstein**, Wien, *Verstärkung und Abschwächung von photographischen Aufnahmen*, Pausoriginalen u. dgl., dad. gek., daß man auf Filme mit einer lichtempfindlichen Schicht, die nach der Belichtung nach einem Trockenverf. entwickelt werden können, je nachdem man eine Verstärkung oder Abschwächung der Aufnahmen o. dgl. wünscht, positive oder negative Kopien herstellt u. diese Filmkopien, mit den Originalaufnahmen, Originalpausen o. dgl. übereinandergelegt, genau zur Deckung bringt u. dann das Kopieren vornimmt. — 2. dad. gek., daß zur Ausführung des Verf. Filme verwendet werden, die nach den Oe. PP. 97 932 u. 104 149 hergestellt sind, die unter den Namen „Ozolid“ u. „Ozolid TS schwarz“ im Handel erhältlich sind u. die nach einem Trockenverf., z. B. in NH<sub>3</sub>-Dämpfen, entwickelt werden können. — 5. dad. gek., daß an Stelle von Filmen gebräuchlicher Art Häutchen aus Gelatine, Kollodium o. dgl. verwendet werden, denen das licht-

empfindliche Reagens aufgetragen oder einverleibt wurde. — 6. dad. gek., daß an Stelle von Filmen Pauspapier oder Pausleinen o. dgl. verwendet wird, auf welche die lichtempfindliche Schicht aufgetragen ist. (D. R. P. 490 149 Kl. 57b vom 23/1. 1929, ausg. 30/1. 1930. Oc. Prior. 18/9. 1928.) GROTE.

**Louis Dufay** und **Société Anonyme dite: Cie. d'Exploitation des Procédés de Photographie en couleurs Louis Dufay**, Versailles, Frankreich, *Herstellung von Platten oder Filmen für farbenphotographische Durchsichts- und Aufsichtsbilder*. Zu dem Ref. nach E. P. 262 386; C. 1927. I. 1652 ist nachzutragen, daß der Raster-schicht chem. wirkungslose weiße Pulver, wie BaSO<sub>4</sub>, Kaolin u. dgl., zugesetzt werden, wodurch der Farbraster reflektierend gemacht wird. (D. R. P. 490 388 Kl. 57b vom 25/7. 1926, ausg. 27/1. 1930.) GROTE.

**Rudolf Ruth**, Schwedt a. O., *Photographische Farbrasterplatte oder -film*, 1. dad. gek., daß sie auf der dem Raster abgewendeten Fläche gleichfalls eine lichtempfindliche Schicht haben. — 2. dad. gek., daß die auf der dem Raster abgewendeten Fläche aufgetragene Schicht panchromat., aber von entsprechend abgestimmter Empfindlichkeit ist. — 3. Behandlung der lichtempfindlichen Schicht, dad. gek., daß sie in bekannter Weise mit einem Mattierungsmittel versehen wird. — In dem fertigen Bilde ist so der Mosaikcharakter des Rasters etwas unterdrückt. (D. R. P. 489 794 Kl. 57 b vom 16/10. 1927, ausg. 20/1. 1930.) GROTE.

**Sächsisches Serumwerk Akt.-Ges.**, Deutschland, *Herstellung von Druckformen*. Auf eine Glasplatte wird eine Gelatineschicht aufgetragen, darüber ein galvan. Cu-Überzug u. hierauf eine lichtempfindliche Bichromatkolloidschicht. Dann wird unter einer Vorlage belichtet, mit w. W. entwickelt u. geätzt, so daß die nicht belichteten Stellen bis auf die Gelatineschicht freigelegt werden. Nach Anfeuchten der Gelatineschicht wird mit Druckfarbe eingewalzt, die nur von den nicht herausgeätzten Stellen angenommen wird. Da die Grundplatte aus Glas ist, kann man nach dem Ätzen die Bildstellen in der Durchsicht kontrollieren: (F. P. 674 288 vom 30/4. 1929, ausg. 27/1. 1930.) GROTE.

**Wilfred Trevor Leigh Becker** und **Leslie Walter Oliver**, London, *Herstellung photographischer Bilder auf durchsichtigen Häutchen*. Ein Häutchen poröser Art z. B. aus Cellophan, wird lichtempfindlich gemacht, durch Anfeuchten ausgedehnt, auf eine feste Unterlage aufgezogen u. getrocknet. Das Häutchen kann auch vor dem Trocknen mit der Lsg. eines inerten Füllstoffes, z. B. Zucker, getränkt werden, damit es sich bis zu einem bestimmten Ausdehnungszustand zusammenzieht. Hierdurch wird mit Sicherheit eine bestimmte Bildgröße erreicht, was vor allem für die Herst. subtraktiver Mehrfarbenbilder wichtig ist. (E. P. 317 909 vom 26/5. 1928, ausg. 26/8. 1929. F. P. 673 816 vom 20/4. 1929, ausg. 20/1. 1930. E. Prior. 26/5. 1928.) GROTE.

**Henry L. Krebs**, Chicago, Illinois, *Übertragung von photographischen Bildern oder Zeichnungen auf Metallflächen*. Ein photographischer Bromsilberdruck wird mit K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>-Lsg. gebleicht u. auf die Metallfläche, z. B. Zn, aufgepreßt. Durch Anfeuchten der Rückseite des Druckes mit einem Lösungsm., das mit Zn reagiert, z. B. NH<sub>3</sub> oder einer konz. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg., wird das Papier abgezogen, u. es steht ein braunes Bild auf der Zn-Fläche. (A. P. 1742 710 vom 29/3. 1928, ausg. 7/1. 1930.) GROTE.

**Lucien Pierre Demoulin**, Frankreich, Seine, *Übertragung von Bildern, Zeichnungen o. dgl. auf plastische Massen*. Das zu übertragende Bild wird auf die M., z. B. Celluloid o. dgl., auf photograph. Wege oder durch Umdruck aufgebracht, so daß es in Form einer dem Lösungsm. der M. widerstehenden Schicht auf der M. steht. Dann werden mit dem Lösungsm., z. B. A. oder Aceton, die bildfreien Stellen geätzt. Das Bild wird dadurch fixiert, daß dem Lösungsm. ein Farbstoff zugesetzt wird oder die durch das Lösungsm. angegriffenen Stellen mit einem Farbpulver bedeckt werden. (F. P. 672 705 vom 19/7. 1928, ausg. 6/1. 1930.) GROTE.

**Masa G. m. b. H.** zur *Herstellung künstlicher Oberflächen*, Berlin (Erfinder: **Otto Albrecht Graf von Mandelsloh**, Berlin), *Herstellung photographischer Vorlagen für Druckformen zur Wiedergabe von Holzmaserungen o. dgl.*, 1. dad. gek., daß auf der Oberfläche des Holzes durch dafür bekannte chem. oder mechan. Einww. die weicherer Teile des Holzes beseitigt werden, worauf das Muster auf einer photograph. Platte festgehalten wird. — 2. dad. gek., daß die Oberfläche des Holzusters mit einem Sandstrahlgebläse bearbeitet wird. — 3. dad. gek., daß die Oberfläche des Holzusters mit einer ätzenden oder auflösenden Fl. behandelt wird. — 4. dad. gek., daß als Ätzfl.

NaOH verwendet wird. — 5. dad. gek., daß die vorbehandelte Holzplatte unter Anwendung von ultraviolettem Licht, insbesondere Quarzlicht o. dgl., photographiert wird. — 6. dad. gek., daß die vorbereitete Holzplatte auf einer unmittelbar aufgelegten lichtempfindlichen Unterlage unter Anwendung von Röntgenlicht festgehalten wird. (D. R. P. 480 840 Kl. 57d vom 23/3. 1928, ausg. 9/8. 1929.) GROTE.

**Masa G. m. b. H. zur Herstellung künstlicher Oberflächen, Berlin (Erfinder: Otto Albrecht Graf von Mandelsloh, Berlin), Gewinnung einer Vorlage für die Nachbildung eines Holzusters, 1. dad. gek., daß die nachzubildende Holzplatte mit einem zweckmäßig leicht fl. gel. Farbstoff überzogen oder getränkt wird, worauf ein angefeuchtetes Gelatinepapier aufgelegt u. nach einiger Zeit abgezogen wird, so daß anschließend nach dem negativen Abbild in bekannter Weise Druckplatten hergestellt werden können. — 2. dad. gek., daß das Holzmuster mit Anilinfarbe getränkt oder überzogen wird. — 3. dad. gek., daß als Gelatinepapier ausfiziertes AgBr-Papier verwendet wird. (D. R. P. 489 154 Kl. 57d vom 23/3. 1928, ausg. 14/1. 1930.) GROTE.**

**Masa G. m. b. H. zur Herstellung künstlicher Oberflächen, Berlin (Erfinder: Otto Albrecht Graf von Mandelsloh), Herstellung eines Abdrucks einer Holzmaserung o. dgl. auf einer lichtempfindlichen Platte, 1. dad. gek., daß die lichtempfindliche Platte unmittelbar auf das nachzubildende Muster aufgelegt u. durch Licht- oder chem. Einflüsse verändert wird. — 2. dad. gek., daß die Belichtung der lichtempfindlichen Platte mittels Bogenlichts, ultravioletten oder Röntgenlichts erfolgt. — 3. dad. gek., daß das nachzubildende Holzmuster vor der Belichtung mit einer Ba-Salzlsg., darauf mit einer schwefelhaltigen Salzlsg. getränkt u. nach Auflegen einer lichtempfindlichen Platte mit Röntgenstrahlen durchleuchtet wird. — 4. dad. gek., daß das nachzubildende Holzmuster mit einer phosphoreszierenden Substanz eingerieben u. so dann längere Zeit dem Sonnenlicht ausgesetzt wird, so daß nach Auflegen einer lichtempfindlichen Platte auf dieser das Muster ohne weitere Belichtung abgebildet wird. — 5. dad. gek., daß das nachzubildende Muster mit einer Pt-Cyanür-lsg. getränkt u. sodann längere Zeit dem Röntgenlicht ausgesetzt wird, so daß nach Auflegen einer lichtempfindlichen Platte auf dieser das Muster ohne weitere Belichtung abgebildet wird. (D. R. P. 490 458 Kl. 57d vom 23/3. 1928, ausg. 29/1. 1930.) GROTE.**

**Masa G. m. b. H. zur Herstellung künstlicher Oberflächen, Berlin, Herstellung von Druckformen zur Nachahmung von Oberflächenmustern, wie Holzmaserungen o. dgl. Zu den vorst. Ref. nach D. R. PP. 480 840, 489 154 u. 490 458 ist nachzutragen, daß zur Kontrasterhöhung die Holzplatte mit besonderen lichtbrechenden Fil., z. B. KW-stoffen, oder einem durchsichtigen Lack überzogen wird, oder daß das von der Holzplatte aufgenommene Negativ verstärkt bzw. abgeschwächt wird. (F. P. 671 922 vom 22/3. 1929, ausg. 20/12. 1929. D. Prior. 22/3. u. 12/12. 1928.) GROTE.**

**Masa G. m. b. H. zur Herstellung künstlicher Oberflächen, Deutschland, Herstellung künstlicher Marmorierungen. Von der abzubildenden Marmorfläche wird ein photograph. Positiv u. Negativ angefertigt, u. von diesen eine negative u. positive Druckform, mit denen in zwei verschiedenen Farben auf die zu marmorierende Fläche gedruckt wird, so daß auf dieser die verschieden gefärbten Aderungen sichtbar sind. (F. P. 671 793 vom 20/3. 1929, ausg. 18/12. 1929. A. Prior. 21/3. 1928.) GROTE.**

**Masa G. m. b. H. zur Herstellung künstlicher Oberflächen, Deutschland, Nachahmung von Holzmaserungen u. dgl. Auf die zu verzierende Oberfläche wird zunächst eine Schicht von der Grundfarbe des nachzubildenden Holzusters aufgebracht. Auf diese wird die nach einem photograph. Verf. hergestellte Druckform der Maserung aufgedruckt. Schließlich wird die Oberfläche noch mit einer farbigen Lackschicht überzogen. (F. P. 672 152 vom 27/3. 1929, ausg. 24/12. 1929. A. Prior. 28/3. 1928.) GROTE.**

**Masa G. m. b. H. zur Herstellung künstlicher Oberflächen, Deutschland, Herstellung künstlicher Oberflächen auf Platten aus plastischen Massen, wie Gips Asbest o. dgl. Mittels einer Druckform oder -walze werden auf die Oberfläche Furchen eingedrückt, welche mit einer gefärbten M. ausgefüllt werden, so daß sie sich kontrastreich von der übrigen Fläche abheben. Nach dem Glätten der Oberfläche wird diese noch mit einem transparenten Schutzlack überzogen. (F. P. 672 153 vom 27/3. 1929, ausg. 24/12. 1929.) GROTE.**