Chemisches Zentralblatt.

1930 Band I. Nr. 26. 25. Juni.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

A_1. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

H. A. Kramers und **G. P. Ittmann**, *Zur Quantelung des asymmetrischen Kreisels.* II. (I. vgl. C. **1929**. I. 2614.) (Ztschr. Physik **58**. 217—31. 24/10. 1929. Utrecht.) LESZ.

H. A. Kramers und **G. P. Ittmann**, *Zur Quantelung des asymmetrischen Kreisels.* III. (II. vgl. vorst. Ref.) (Ztschr. Physik **60**. 663—81. 7/3. 1930. Utrecht.) LESZYNSKI.

E. Justi, *Zur Frage der Herstellung von reinem Parastickstoff.* Im Anschluß an die Veröffentlichung von HARTECK u. SCHMIDT (C. **1930**. I. 3149) wird bestätigt, daß der (C. **1930**. I. 1892) beschriebene Effekt nicht auftritt, wenn man den N_2 einer doppelten fraktionierten Dest. unterwirft. (Naturwiss. **18**. 393—94. 2/5. 1930. Berlin-Charlottenburg, Physikal.-Techn. Reichsanstalt.) LESZYNSKI.

F. Simon und **E. Vohsen**, *Notiz zur Arbeit von King „Die Krystallstruktur von Strontium".* (Vgl. C. **1928**. II. 1061 u. C. **1929**. II. 2972.) Die große Differenz zwischen dem Wert von KING u. dem der Vff. für die Gitterkonstante *a* des *Sr* läßt sich dadurch erklären, daß Vff. *a* bei der Temp. der fl. Luft bestimmt haben. Nach Umrechnung für Zimmertemp. würde der Wert 6,06 Å gegen 6,075 ± 0,004 Å nach KING u. 6,05 Å nach EBERT (C. **1929**. II. 6) betragen. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington **15**. 695. Sept. 1929.) KLEVER.

Gulbrand Lunde und **P. Rosbaud**, *Über die Krystallstruktur der Mischkrystallreihe CuJ-AgJ.* Der Vergleich von DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen von Mischkrystallpräparaten, die von BARTH u. LUNDE (C. **1926**. II. 2381) einerseits, von REICHEL (C. **1926**. I. 2558) andrerseits, hergestellt, ergab übereinstimmend eine lückenlose γ-Mischkrystallreihe, bestehend aus α-AgJ u. γ-CuJ. Die Annahme von REICHEL, daß noch eine zweite Mischkrystallreihe, bestehend aus β-AgJ u. β-CuJ bestünde, konnte nicht bestätigt werden. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. **6**. 115—17. Nov. 1929. Stavanger, Forschungslab. d. Norweg. Konservenind.) WAGNER.

Nobuyuki Katoh, *Röntgenographische Untersuchung von Kupferamalgamen.* Vf. wiederholt mit einer fokussierenden Kamera die Vermessung der Gitterkonstanten eines Kupferamalgams mit 27,1—29,9 Gewichtsprozenten Cu (vgl. C. **1930**. I. 1094) u. findet $a_w = 9{,}399$ Å. Der Messung zugrunde gelegt sind $a_{w\text{-NaCl}} = 5{,}6280$ Å u. die Wellenlängenwerte $CrK_\alpha = 2{,}2862$ Å, $CrK_\beta = 2{,}0805$ Å. (Bull. chem. Soc. Japan **5**. 13—16. Jan. 1930. Stockholm, Univ.) WAGNER.

P. Debye, *Röntgeninterferenzen und Atomgröße.* Entw. der Interferenztheorie der molekularen Streuung unter Berücksichtigung der Atomdimension auf Grund der THOMAS-FERMIschen Elektronenverteilung. Das vorliegende experimentelle Material (C. **1930**. I. 1744. 3400, ferner noch nicht abgeschlossene Unterss. von GAJEWSKI an O_2, Cl_2, CO_2 u. CS_2) bestätigt weitgehend die Theorie. (Physikal. Ztschr. **31**. 419—28. 1/5. 1930. Leipzig.) LESZYNSKI.

Otto Stelling, *Über das K-Röntgenabsorptionsspektrum von Chlor in raumisomeren organischen Verbindungen.* Vorl. Mitt. (Vgl. C. **1930**. I. 3152.) Im Anschluß an die Unters. des K-Absorptionsspektrums des Cl in komplexen anorgan. cis- u. trans-Verbb. (C. **1927**. I. 2392) werden folgende organ. Cl-Verbb. untersucht: *meso-*, *rac.-*, *d-* u. *l-Dichlorbernsteinsäure*, *Monochlorfumarsäure* u. *Monochlormaleinsäure*. Wie die anorgan. geben auch die organ. Cl-Verbb. zwei K-Absorptionskanten. Während bei den anorgan. aber die langwellige von der räumlichen Anordnung der Atome beeinflußt ist, ist bei den organ. Verbb. die kurzwellige diesem Einfluß unterworfen. Bei den Dichlorbernsteinsäuren geben die beiden akt. Formen u. die Racemverb. ident. Werte, während die meso-Verb. einen kleineren Wert für die kurzwellige Kante gibt. Analog gibt das Fumarsäurederiv. einen kleineren Wert als das Maleinsäurederiv. Bemerkenswert sind die Übereinstimmung zwischen der meso-Verb. u. der Chlorfumarsäure, sowie die Konstanz der Wellenlängenwerte für die weiche Wellenlänge aller Verbb.

(Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. **7**. 325—26. April 1930. Lund, Univ., Chem. Inst.) Leszynski.

J. Hargreaves, *Einfluß des Kerndralls auf optische Spektren.* II. (I. vgl. C. **1929**. II. 2638.) Ausdehnung der in I. für den Kerndrall $i = {}^1/_2$ ausgeführten Rechnungen auf die Fälle $i > {}^1/_2$, speziell $i = {}^3/_2$. Dieser letzte Fall wird gewählt wegen der Möglichkeit, theoret. Folgerungen am experimentellen Material von Back u. Goudsmit (C. **1928**. I. 2349) zu prüfen. Wegen der Kompliziertheit des Problems gelingt die allgemeine Lsg. noch nicht, es erweist sich aber als möglich, die Intensitätsverhältnisse für die Hyperfeinstrukturkomponenten der Linien $p_{3/2} \longrightarrow s_{1/2}$ u. $p_{1/2} \longrightarrow s_{1/2}$ theoret. abzuleiten, u. die Ergebnisse erweisen sich als übereinstimmend mit der Erfahrung. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. **127**. 141—54. 1/4. 1930. Cambridge, Clare Coll.) E. Rabinowitsch.

Carl Størmer, *Das Spektrum des sonnenbelichteten Nordlichts verglichen mit dem Spektrum des Nordlichts im Erdschatten.* Die spektrograph. Aufnahmen des Nordlichts am 15.—16. März 1929 haben eine Bestätigung der vom Vf. schon früher visuell beobachteten Erscheinung gebracht, daß im Nordlicht in den höheren, im Sonnenlicht liegenden Atmosphärenschichten die grüne Nordlichtlinie relativ zu den N^+-Linien 4728 u. 3914 Å auffallend schwach erscheint. Die gleiche Beobachtung konnte auch bei dem Nordlicht am 16.—17. April 1929 gemacht werden. In Übereinstimmung mit dieser spektralen Beobachtung steht die bläulichviolette Farbe solcher hohen Nordlichtstrahlen. (Nature **124**. 263—64. 17/8. 1929. Oslo.) E. Rabinowitsch.

L. Vegard, *Veränderungen der Intensitätsverteilung im Nordlichtspektrum und die Möglichkeit eines Einflusses der Sonnenstrahlung.* Vf. bemerkt, daß die von Størmer (vgl. vorst. Ref.) mitgeteilten Spektrogramme infolge der Verschiedenheit des Plattenmaterials, der Belichtung u. vor allem der Höhe über der Erdoberfläche nicht dazu ausreichen, um eine Verschiebung der Intensität im Nordlicht von der grünen Nordlichtlinie auf die N_2-Banden als Folge des Übergangs vom sonnenbestrahlten Gebiet in den Erdschatten anzusehen. (Nature **124**. 947—48. 21/12. 1929. Oslo.) E. Rabinowitsch.

Carl Størmer, *Spektrum der sonnenbelichteten Nordlichtstrahlen.* Antwort auf eine krit. Bemerkung von Vegard (vgl. vorst. Ref.). Es wird eine bessere Reproduktion der Vergleichsaufnahme der Spektren des Nordlichts im Erdschatten u. im Sonnenlicht u. eine Photometerkurve wiedergegeben, die die relative Schwäche der grünen Nordlichtlinie im Spektrum des sonnenbeleuchteten Nordlichts deutlicher erkennen lassen. (Nature **125**. 305. 1/3. 1930. Oslo.) E. Rabinowitsch.

M. Moraczewska, *Über eine neue Bandengruppe im ultravioletten Absorptionsspektrum des Selendampfes.* Die Vf. beobachtet im Absorptionsspektrum des Se-Dampfes eine neue Bandengruppe bei 2100—2300 Å; als Absorptionsgefäß dient ein 130 cm langes Quarzrohr, gefüllt mit bei 200—400° gesätt. Se-Dampf; als Lichtquelle ein H_2-Rohr. Die Banden sind nach Rot abschattiert; Feinstruktur ist nicht zu erkennen. Es werden die Wellenlängen von 12 Kanten angegeben; die Gruppe läßt sich durch die Gleichung $\nu = 43210 + 368\,n - 0{,}2\,n^2$ darstellen. Die Schwingungsquanten (ca. 365 cm^{-1}) sind bedeutend größer, als die des vorher bekannten Se_2-Quanten (200—250 cm^{-1}). (Bull. Int. Acad. Polon. Sciences Lettres Serie A. **1930**. 17—19. Jan./Febr.) E. Rabinowitsch

Suresh Chandra Deb, *Über das Spektrum des Broms in verschiedenen Ionisationsstufen.* Unter Benutzung des irregulären Dublettgesetzes u. der Methode des „horizontalen Vergleichs" der Elemente in einer Periode extrapoliert Vf. die Frequenzen der wichtigsten Elektronensprünge in den Ionen Br^+ bis Br^{4+} u. sucht dann in den Daten verschiedener Beobachtungen nach entsprechenden Linien; zum Teil werden auch eigene Neumessungen ausgeführt. Es werden 21 Linien im Br^+-Spektrum (4686 bis 4817 Å) eingeordnet; des weiteren ca. 150 Linien im Br^{++}-Spektrum (2326—6224 Å), 22 Linien im Br^{+++}-Spektrum (2366—3088 Å) u. 5 Linien des Br^{4+} (2437—2983 Å). Aus den berechneten Termen werden die Ionisierungsspannungen des Br^+ zu 15,1 u. des Br^{++} zu 25,7 Volt angenähert bestimmt. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. **127**. 197—217. 1/4. 1930. Allahabad, Univ.) E. Rabinowitsch.

Roger S. Estey, *Neue Messungen in der vierten positiven CO-Bande.* Vf. erzeugt CO-Banden bei 0,3 mm Druck in einer wassergekühlten Entladungsröhre mit großen Fe-Elektroden; CO wird aus CO_2 durch die Entladung selbst erzeugt. Es werden 57 Bandenköpfe (2799,7—1971,0 Å) ausgemessen; davon sind 16 neu. Schwingungsquantenzahlen werden nach Birge zugeordnet; die Kantenformel lautet nach den neuen Messungen $\nu = 64729{,}60 + (1497{,}63n' - 17{,}262n'^2) - (2149{,}08n'' - 12{,}761n''^2)$.

Zur Diskussion der Franck-Condonschen Intensitätsregeln zeichnet Vf. die Potentialkurven der Zustände $^1\Sigma$ (Grundzustand) u. $^1\Pi$ (oberer Zustand der 4. positiven Gruppe mit Hilfe der Formeln von Morse:

$$U = A + D e^{-2a(r-r_0)} - 2 D e^{-a(r-r_0)}$$

auf, wobei die Konstanten:

	A	D	a	r_0
$^1\Pi$	97500	32500	2,67	1,24
$^1\Sigma$	91394	91394	2,29	1,09
			oder	1,15

benutzt werden, wo D die Dissoziationsenergie bedeutet, $a = 0{,}2454 \sqrt{M \omega_0 x}$ ist (M = reduzierte M. in Molekulargewichtseinheiten, $\omega_0 x$ = Anharmonizitätsglied) u. r_0 den normalen Kernabstand darstellt (der r_0''-Wert ist noch unsicher). Auf Grund dieser Kurven wird die theoret. Intensitätskurve berechnet. Die mit $r_0'' = 1{,}15$ berechnete Intensitätsparabel gibt eine gute Übereinstimmung mit den empir. Intensitätswerten, wodurch der (aus Ultrarotmessungen entnommene) höhere Wert des Trägheitsmoments u. des Kernabstands bestätigt wird. — Isotopenbanden (an den für C (13), O (16) berechneten Stellen) konnten nicht aufgefunden werden. (Physical Rev. [2] **35**. 309—14. 15/2. 1930. New York Univ., Washington Square Coll.) E. Rab.

W. Weizel und **M. Kulp**, *Über die Bandensysteme der Alkalidämpfe.* Vff. ordnen die von Walter u. Barratt (C. **1928**. II. 324) ausgemessenen Banden der Moll. Na_2, K_2, Rb_2, Cs_2, LiK, LiRb, LiCs, NaK u. NaRb in Kantenschemata ein. *Na_2*: Die Banden bilden 5 Systeme: a) „$A \leftrightarrow B'''$", $\nu_0 = 29590$ cm^{-1}, $\omega''_0 = 158$ cm^{-1}, $\omega_0' = 115$ cm^{-1}. b) „$A \leftrightarrow C'''$"; $\nu_0 = 30432$ cm^{-1}, $\omega_0' = 103$ cm^{-1}; c) „$A \leftrightarrow D''$", $\nu_0 = 31329$ cm^{-1}, $\omega_0' = 95$ cm^{-1}; d) „$A \leftrightarrow B''''$", $\nu_0 = 33450$, $\omega_0' = 117$ cm^{-1}; e) „$A \leftrightarrow C''''$", $\nu_0 = 33900$, $\omega_0' = 106$ cm^{-1}; alle Systeme haben einen gemeinsamen unteren Term A, der mit dem bekannten Grundterm des Na_2 ident. ist. Die Terme B' u. B'' deuten die Vff. als höhere Serienglieder des bekannten Terms B, ebenso bilden die Terme C' u. C'' offenbar höhere Glieder einer Rydberg-Serie, die mit dem bekannt C-Term beginnt. Folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der bekannten Na_2-Terme:

Term	Wert cm^{-1}	Elektronen-konfiguration	Grund-schwingung	Dissoziations-prodd.
A	39 170	$3s\sigma\ ^1\Sigma$	157	$3s + 3s$
B	24 160	$4p\sigma\ ^1\Sigma$	116	$3s + 3p$
B′	10 580	$5p\sigma\ ^1\Sigma$	115	$3s + 4p$
B″	5 720	$6p\sigma\ ^1\Sigma$	117	$3s + 5p$
C	10 870	$3p\pi\ ^1\Pi$	124	$3s + 3p$
C′	8 740	$4p\pi\ ^1\Pi$	103	$3s + 4p$
C″	5 270	$5p\pi\ ^1\Pi$	106	$3s + 5p$
D	7 840	$4f\sigma\ ^1\Sigma\ \Pi$	95	$3s + ?$

K_2. Aus den Linien von Walter u. Barratt kann ein neues System zusammengestellt werden, welches eine Kombination des bekannten Grundterms „A" des K_2 mit einem neuen Term „D" darstellt. Der Elektronensprung ist $\nu_0 = 22936$ cm^{-1}, die Grundschwingung des D-Terms ω_e = ca. 60 cm^{-1}. *NaK*: Auch im Spektrum des NaK wird ein neues „$A \leftrightarrow D$"-System zusammengestellt; $\nu_0 = 26089$ cm^{-1}, ω_e (D-Term) = 82 cm^{-1}. *NaCs*: Ein neues System im Gelbgrün, mit „$A \leftrightarrow D$" bezeichnet; $\nu_0 = 18233$ cm^{-1}; ω_e (D-Term) = 65 cm^{-1}; die violetten NaCs-Banden scheinen mehreren Systemen anzugehören, von denen eines „$A \leftrightarrow E$" geordnet werden konnte; ω_0 (E-Term) = 62 cm^{-1}. *LiK, LiRb, LiCs, NaRb*: Es wird versuchsweise je ein Bandensystem (mit $A \leftrightarrow C$ bezeichnet) aus den Daten von Walter u. Barratt zusammengestellt. Daraus ergeben sich folgende Schwingungsquanten:

	LiK	LiRb	LiCs	NaRb
Grundzustand A	207	185	167	100
Angeregter Zustand C	126	81	77	62

Zum Schluß vergleichen Vff. die Schwingungsquanten aller Alkalimoll. u. zeigen ihre gesetzmäßige Abnahme etwa in der Reihe Li_2—LiNa—LiK—LiRb—LiCs. (Ann. Physik [5] **4**. 971—84. 15/4. 1930.) E. Rabinowitsch.

O. U. Vonwiller, *Intensitätsmessungen im Bogenspektrum des Thalliums.* Vf.

untersucht das Intensitätsverhältnis in dem Nebenseriendublett $2\,P_{1/2,\,3/2} - 2\,S$ u. in den Hauptseriendubletts $2\,S - m\,P_{1/2,\,3/2}$ ($m = 4$—7) in einem Bogen von 1,6 Amp. zwischen Elektroden, die aus einer Pb/Tl-Legierung bestehen, als Funktion des Tl-Gch. Das Intensitätsverhältnis im Nebenseriendublett (3576 u. 5350 Å) zeigt eine starke Abhängigkeit von der Tl-Konz. (0,093 bei 7,2% Tl bis 0,388 bei 0,024%). Das Intensitätsverhältnis in den Hauptseriendubletts ist 4,5; 5,7; 6,4 u. 7 für $m = 4$, 5, 6 u. 7; in dem engen untersuchten Bereich konnte keine Abhängigkeit dieses Verhältnisses vor der Tl-Konz. entdeckt werden. (Physical Rev. [2] **35**. 802—08. 1/4. 1930. Sydney, Australia, Univ., Dep. of Phys.) E. Rabinowitsch.

S. Goudsmit, *Voraussagen der Hyperfeinstruktur des Manganspektrums.* Auf Grund der von White (C. **1930**. I. 3008) veröffentlichten wenigen Meßdaten u. der theoret. Überlegungen von Goudsmit u. Bacher (C. **1930**. I. 3004) berechnet Vf. die Aufspaltungsfaktoren u. die Gesamtaufspaltungen für die Terme $3\,d^6\,4\,s\,{}^6D$, ${}^4D$ u. $3\,d^5\,4\,s\,5\,s\cdot{}^8S$ u. ${}^6S$ des Mangans. (Physical Rev. [2] **35**. 440. 15/2. 1930.) E. Rab.

G. Déjardin und **R. Ricard**, *Über das erste Funkenspektrum des Quecksilbers Hg II.* Ergänzung zu einer früheren Arbeit (C. **1930**. I. 2846). Vff. bemerken, daß die Linien, die sie dem Hg^+-Ion zuordneten, u. die in den ursprünglichen Paschenschen Tabellen des Hg^+-Spektrums fehlten, bei der Fortsetzung der Paschenschen Analyse durch Naudé (C. **1930**. I. 9) als Hg^+-Linien erkannt u. in ein besonderes (Quartett)-System eingeordnet wurden. Vff. bemerken aber, daß die Tabellen von Naudé daneben mehrere Linien (z. B. 1995 Å) enthalten, die ihrer Meinung nach den höheren Ionisierungsstufen entsprechen müssen. (Compt. rend. Acad. Sciences **190**. 634—35. 10/3. 1930.) E. Rabinowitsch.

Toshio Takamine und **Taro Suga**, *Nahe Ultrarotspektren von Helium und Quecksilber.* Teil II. (I. vgl. C. **1929**. II. 1894.) Fortsetzung der in I. beschriebenen Verss. mit größerer Dispersion. (36,8 Å/mm bei 7000 Å bis 81,5 Å/mm bei 9000 Å). Zur Erhöhung der Empfindlichkeit werden die Platten erwärmt; allerdings darf die Erwärmung nicht über 100° gesteigert werden, da sonst die Platten schleiern. *Helium*: Es wird eine Abbildung des Bandenspektrums im Gebiet 6500—9600 Å wiedergegeben. *Quecksilber.* Vff. geben zwei Tabellen von Hg-Linien a) 80 Linien 6890—10318 Å ausgemessen auf Neocyaninplatten, u. b) 17 Linien, 10140—15300 Å, phosphoroskop. bestimmt. Unter den vorher bestimmten Linien finden Vff. zwei neue Serien, $\nu = m^3\,S \longrightarrow x$ u. $\nu = m\,{}^3D \longrightarrow x$, mit einem gemeinsamen Endterm $x = 15299\ \mathrm{cm}^{-1}$, von noch unbekannter Natur. (Scient. Papers Inst. physical. chem. Res. **13**. 1—6. 20/3. 1930.) E. Rabinowitsch.

Takeo Hori, *Über das Bandenspektrum des ionisierten Quecksilberhydrids.* Ausführlichere Widergabe der C. **1930**. I. 1592 nach einer vorläufigen Mitt. referierten Arbeit. Die analysierten HgH^+-Banden liegen bei 2264, 2287, 2367, 2388, 2413, 2475 u. 2493 Å. Die Kantenformel ist:

$$\nu = 44300 + (1647\,n' - 69{,}5\,n'^2) - (2016 - 40{,}8n''^2 + 2{,}66n''^3 - 0{,}562\,n''^4).$$

Folgende Termkonstanten sind neu angegeben:

Grundschwingung	$\omega_e'' = 2016$	$\omega_e' = 1647\ \mathrm{cm}^{-1}$
Anharmonizitätsfaktor	$x'' = 0{,}020$	$x' = 0{,}04$
Dissoziationsenergie	$D'' = 1{,}49$	$D' = 1{,}21$ Volt.

Aus dem D''-Wert zusammen mit der Dissoziationsenergie D_{HgH} u. der Ionisierungsarbeit J_{HgH} des neutralen HgH berechnet sich die Ionisierungsspannung J_{HgH^+} zu 9,26 Volt, in auffälliger Übereinstimmung mit der Ionisierungsspannung des Atoms Au (9,2 Volt). Wenn man annimmt, daß der Grundzustand ${}^1\Sigma$ des HgH^+ in Hg^+ (${}^2S$)-Grundzustand u. n. H dissoziiert, so findet man für die Dissoziationsprodd. des oberen HgH^+-Zustand (ebenfalls ${}^1\Sigma$) eine Anregungsenergie von ca. 5 Volt; dies scheint auf eine Dissoziation in n. H u. Hg^+ (${}^2D_{5/2}$) hinzuweisen. (Anregungsenergie des ${}^2D_{5/2}$-Terms beträgt 4,4 Volt). Zum Schluß weist der Vf. auf die Beobachtung hin, daß die Rayleighschen Hg_2-Banden in seiner Anordnung um so intensiver auftreten, je stärker auch die HgH-Banden sind. (Ztschr. Physik **61**. 481—89. Memoirs Ryojun College Engin. **2**. 305—14. 15/4. 1930. Port Arthur, Süd-Mandschurei, Techn. Hochsch., Phys. Inst.) E. Rabinowitsch.

W. F. Meggers und **A. G. Shenstone**, *Funkenspektrum des Rutheniums.* (Vorläufige Mitteilung.) Vff. geben als vorläufiges Ergebnis der Analyse des Ru^+-Spektrums die Termwerte von 5 tiefen Multiplettermen, die den Konfigurationen d^7 u. $d^6\,s$ entsprechen. Der tiefste Term ist $d^7\cdot{}^4F_{4\frac{1}{2}}$ (gleich Null gesetzt). Die Zeeman-Effektmessungen ergeben n. g-Werte. Die Terme gehören zu Sextett-, Quartett- u. Dublett-

systemen. Alle Terme sind invertiert, mit Ausnahme des „zweifach invertierten" Terms $d^{7\cdot 2}F$, bei dem die $^2F_{1/2}$-Komponente wieder die tiefere ist; dieses Verh. entspricht den Voraussagen der GOUDSMITschen Theorie. (Physical Rev. [2] **35**. 868. 1/4. 1930.) E. RABINOWITSCH.

J. W. Obreimow und **W. J. de Haas**, *Über das Absorptionsspektrum krystallisierten Azobenzols.* (Vgl. C. **1929**. II. 2862.) Vff. messen das Absorptionsspektrum von krystallisiertem *Azobenzol* (monokline Platten) mittels Gitterspektrographen aus. Die Krystalle sind dichrot.; gemessen wird die Absorption der Strahlung senkrecht zur Spiegelebene. Unterhalb 20° absol. tritt für den Lichtvektor parallel der b-Achse ein Linienspektrum auf. Aufnahmen werden bei 14° u. 4,22° absol. ausgeführt. Die Wellenlänge etwa der 20 stärksten Absorptionsstellen wird mitgeteilt. Es gelingt aber nicht, alle Teile des Spektrums auszumessen. Aus den Messungen ergibt sich eine Serienformel, die angenähert für die beiden Tempp. gilt; Vff. geben an, daß darin die richtigen Energieniveaus auftreten. Wenn der Lichtvektor senkrecht zur b-Achse steht, tritt kein Linienspektrum, sondern kontinuierliche Absorption auf. Ebensowenig wird im Dampf (bei 70° C gesätt.; bei 200 u. 300° verd.) eine diskontinuierliche Absorption gefunden. (Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proceedings **32**. 1324 bis 1328. 1929. Communication Phys. Lab. Leiden Nr. 204c.) EISENSCHITZ.

I. I. Iskoldski, *Über die Lichtdurchlässigkeit von Metallsulfaten.* Vf. untersuchte die Lichtdurchlässigkeit dünner Metallsulfatschichten u. bestimmte deren krit. Schichtendicke, d. h. die Dicke der Schicht, bei der das von der Oberfläche reflektierte Licht noch vom Auge wahrgenommen wird. Die Verss. ergaben, daß die leichtesten Metalle durchsichtiger sind als die schwereren. Für die 1. Gruppe des period. Systems ergibt sich ein allmählicher Übergang vom Li zum Rb. Eine Ausnahme bildet Cu. Diese Regelmäßigkeit der Durchlässigkeitsänderung ist von einer Untergruppe zur anderen verschieden. In der Mitte steht Gruppe IV (Ti, Zr, Ce, Th), die bei der gewählten Schichtendicke undurchsichtig war. Bi war dunkler als Sb. Am größten war der zwischen Sn u. Pb festgestellte Unterschied. Die gleiche Gesetzmäßigkeit zeigte sich bei der Unters. der Lichtdurchlässigkeit der *Metallhalogenide*, wobei nur die Fluoride sich abweichend verhielten. Innerhalb jeder Untergruppe nimmt die Lichtdurchlässigkeit mit steigendem At.-Gew. ab; sie nimmt ferner ab von der 1. zur 4. Gruppe des period. Systems. Das Verhältnis: krit. Schichtendicke/$\sqrt[3]{\text{g-Äquiv.}} = k$ beträgt für die meisten untersuchten Sulfate 0,12—0,13; eine Ausnahme bilden nur Li, Na, Mg u. Al. (Mineral. Rohstoffe [russ.: Mineralnoje Ssyrje] **5**. 96—99. 1930. Moskau, Inst. f. Metallurg. u. angew. Mineral.) SCHÖNFELD.

Guy Emschwiller, *Über die Photolyse organischer Jodide: die Lichtausbeute.* Vf. stellt nunmehr fest, daß das EINSTEINsche Äquivalenzgesetz bei der Photolyse organ. Jodide nicht gilt. Die Lichtausbeute hängt von der Temp., von dem untersuchten Jodid u. vielleicht von der Wellenlänge ab. Wenn die Ausbeute bei C_2H_5J in willkürlichen Einheiten 17 ist, dann ist sie 4 bei J-Bzl. u. unter 1 bei CH_3J. (Compt. rend. Acad. Sciences **190**. 741—44. 14/3. 1930.) LORENZ.

Fabry, L'absorption des radiations dans la haute atmosphère. Coll. Mémorial des sciences physiques. Fasc. 11. Paris: Gauthier-Villars e Cie. 1930. (64 S.) Br.: 15 fr.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

J. W. Westhaver und **A. Keith Brewer**, *Chemische Wirkung der Glimmentladung. III. Die Synthese von Stickstoffdioxyd.* (II. vgl. C. **1930**. I. 3648.) In gleicher Weise wie früher die NH_3-Synthese wird nunmehr die NO_2-Synthese in der Glimmentladung untersucht. Die Ergebnisse der Untersuchung sind denen der früheren sehr ähnlich. Das elektrochem. Äquivalenzgesetz $d\,p/d\,t = \alpha\,I$ gilt im gesamten untersuchten Bereich. Die Stromausbeute ist rund 1 Mol. NO_2/Elektron im äußeren Kreis. Überschuß von N_2 beschleunigt, Überschuß von O_2 verzögert die Rk., Zusatz von He ist ohne Einfluß, Zusatz von Ar verzögert die Rk. beträchtlich. — Die Verss. lassen sich wie früher bei NH_3 so deuten, daß die NO_2-Bldg. mit einer primären Entstehung von positiven Ionen in der Entladung einsetzt. Und zwar handelt es sich um N_2^+-Ionen, wie besonders die Verss. mit Ar u. He. zeigen. Das Ionisierungspotential des Ar liegt zwischen dem des O_2 u. dem des N_2; ein Ar^+-Ion kann also seine Energie im Stoß zweiter Art einem O_2-Mol., nicht aber einem N_2-Mol. übertragen. Das Verhältnis N_2^+-Ion zu O_2^+-Ion wird also bei Zusatz von Ar zur Mischung kleiner werden; die Abnahme der N_2^+-Ionenproduktion entspricht der beobachteten Abnahme der Rk.-Geschwindigkeit.

He dagegen kann seine Ionisierungsenergie im Stoß zweiter Art einem N_2-Mol., nicht aber einem O_2-Mol. übertragen. Die N_2^+-Ionenproduktion wird also durch He-Zusatz nicht geändert werden, während weniger O_2^+-Ionen gebildet werden. Da He die Rk.-Geschwindigkeit nicht beeinflußt, so ist die Annahme gerechtfertigt, daß für die Rk. die Bldg. von N_2^+-Ionen maßgeblich ist. — Als Mechanismus erscheint wahrscheinlich entweder:

1 a) $N_2^+ + O_2 = NO_2^+ + N$ b) $NO_2^+ + O_2 = NO_2 + O_2$ oder
2 b) $N_2^+ + 2\,O_2 = (N_2O_4)^+$ b) $(N_2O_4)^+ + e = 2\,NO_2$

1. gäbe eine Ausbeute von 1 NO_2 auf 1 N_2^+, 2. eine Ausbeute von 2 NO_2 für ein N_2^+. Die Anzahl von N_2^+-Ionen/Elektron ist nicht bekannt. Unter gewissen Annahmen erscheint aber die Ausbeute von 2 NO_2/1 N_2^+ möglich, so daß Mechanismus 2 wahrscheinlich ist. (Journ. physical Chem. **34**. 554—62. Washington, März 1930. Bureau of Chemistry and Soils.) Lorenz.

P. Kapitza, *Die Änderung des Widerstandes von Goldkrystallen bei Tieftemperatur in einem Magnetfeld und die Überleitfähigkeit.* Über die Abhängigkeit des Widerstandes von Metall-Ein- u. Polykrystallen stellt Vf. die Hypothese auf, daß die Fehler im Krystallbau ungeordneten Magnetfeldern äquivalent seien u. baut darauf eine Theorie. Die Messungen von Meiszner u. Scheffers an *Au* (vgl. C. **1930**. I. 2221) werden von diesem Standpunkt diskutiert. Die Verss. stimmen auf die Theorie des Vf.s besser als auf die von Meiszner u. Scheffers angewendete Formel. Die Frage der Überleitfähigkeit wird erörtert. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. **126**. 683—95. 3/3. 1930.) Eisenschitz.

M. Dobryszycki, *Polarographische Untersuchungen mit der Quecksilbertropfkathode. Teil IX. Die Abscheidung von Zink und Cadmium aus ammoniakalischen Lösungen.* (VIII. vgl. Varasova, C. **1930**. I. 3215.) Stromspannung-Kurven wss. ammoniakal. Lsgg. von $CdSO_4$ u. $ZnSO_4$ wurden polarograph. mit der Hg-Tropfkathode aufgenommen. Die Elektroabscheidung von Cd u. Zn geht reversibel vor sich, auch wenn nur Spuren dieser Metalle in Lsg. sind u. bei beliebigem Überschuß von NH_3. Das Abscheidungspotential von Cd in einer n. ammoniakal. Lsg. liegt bei ca. 0,20 V, das von Zn bei ca. 0,30 Volt. Aus den genauen Werten der Abscheidungspotentiale wurden die Konzz. der freien metall. Ionen berechnet, daraus ergab sich die Komplexkonstante $K_{Cd} = [Cd^{\cdot\cdot}]\cdot[NH_3]^n/[Cd(NH_3)_n] = 10^{-7}$ u. $K_{Zn} = 10^{-10}$ für $n = 4$. Abweichungen in konz. Lsgg. weisen darauf hin, daß die Koordinationszahl 4 nur ein Mittelwert ist. (Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **2**. 134—44. März 1930. Prag, Karls Univ.) Wre.

B. Gosman, *Polarographische Studien mit der Quecksilbertropfkathode. Teil X. Die Reduktion von schwefliger Säure.* (IX. vgl. vorst. Ref.) Lsgg. von H_2SO_3 u. Sulfiten wurden polarograph. untersucht. In Lsg. n. Sulfite findet keine Elektrored. statt bis hinauf zum Abscheidungspotential der Na-Ionen; in sauren Lsgg. werden undissoziierte Moll. von H_2SO_3 bei ca. —0,2 V reduziert, das Red.-Potential ist abhängig von der Konz. der H_2SO_3 u. der H-Ionen. Das Red.-Schema: $2\ominus + 2\,SO_2 \longrightarrow S_2O_4''$ wird aufgestellt, da $H_2S_2O_4$ entsteht. In neutralen Lsgg. wurde ein zweites Red.-Potential bei ca. —1,2 V beobachtet, wobei vermutlich $H_2S_2O_3$ entsteht. (Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **2**. 185—97. April. Prag, Karls Univ.) Wreschner.

W. H. Keesom, Sophus Weber und **G. Schmidt**, *Neue Messungen über die Dampfdruckkurve von flüssigem Helium.* II. (I. vgl. C. **1930**. I. 1440.) Die Dampfdruckmessungen an *He* werden bis zu Drucken von 0,005 cm Hg erstreckt. Es werden 3 Thermometer verschiedener Capillarweite verwendet. Die Anordnung ist die früher verwendete. Von besonderer Bedeutung ist die Korrektur für die Differenz des thermomolekularen Druckes zwischen fester u. fl. Phase; sie wird aus der kinet. Theorie errechnet. Die Messungsergebnisse sind in Tabellen mitgeteilt. (Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proceedings **32**. 1314—23. 1929. Communication No. 202c from the Physical Laboratory at Leiden.) Eisenschitz.

D. S. Davis, *Dampfdrucke und Verdampfungswärmen von Toluol.* Neue Angaben für den Dampfdruck nach Krase u. Goodman (C. **1930**. I. 3163) werden benutzt, daneben ältere Angaben von Barker (1910). $\log(41{,}6/p - 0{,}28) = 3{,}106\,(593{,}7/T - 0{,}08158)$. Die Verdampfungswärme beim Kp. berechnet sich nach Krase u. Goodman zu 7600 cal, nach Barker zu 8810, während Mathews 1926 7970 cal/Mol. fand. Die nach verschiedenen theoret. Formeln abgeleiteten Werte schwanken zwischen 7530 u. 9580 cal/Mol. (Ind. engin. Chem. **22**. 380—81. April 1930. Chillicotte, Ohio.) W. A. Roth.

W. A. Roth, *Zur Thermochemie des Chlors und der unterchlorigen Säure.* Neumann u. Müller geben (C. **1929**. II. 2163; Berichtigung C. **1930**. I. 3164) neue thermochem. Daten für Cl_2 u. HOCl, die Vf. zu neuen Rechnungen benutzt. Daneben gibt er unveröffentlichte Werte über die *Hydrolyse von Chlor und Brom* (mit E. Saltzmann 1923). Die von Jakowkin 1899 ermittelte Hydrolysenkonstante des Chlors läßt sich bei 0° viel einfacher aus *Gefrierpunktserniedrigungen* ableiten: bei 0° 1,5 bis $1,6 \cdot 10^{-4}$; während man beim Brom, wo mehr Nebenrkk. auftreten, nur die Größenordnung (10^{-9}) erhält, auch aus Leitvermögensverss. — Die *Lösungswärme des Chlors* ohne Hydrolyse schwankt nach den Literaturangaben zwischen $+6,5_2$ u. $7,4_2$ kcal. bei etwa 18°. Der Wert wird neu bestimmt. — Die von Neumann u. Müller beobachteten Verdünnungswärmen von HOCl sind positiv, obwohl bei der fortschreitenden Dissoziation Wärme verbraucht werden müßte (*Dissoziationswärme* —3,59 kcal.). Es superponiert sich Hydratationswärme ($Cl_2O + H_2O + aq = 2\,HOCl, aq$). Aus St. Goldschmidts (1919) Ausschüttelungsverss. mit CCl_4 bei 0° berechnet Vf. die *Hydratationskonstante* zu 282 ± 2, den *Verteilungskoeffizienten von Cl_2O zwischen CCl_4 u. W.* zu 2,22 : 1. Neumann u. Müllers Verdünnungswärmen von HOCl bei 19° werden für die Dissoziationswärme korrigiert u. durch Ausgleichsrechnung gefunden, daß die restierenden Hydratationswärmen beim Verdünnen am besten mit Hilfe einer Hydratationskonstante von etwa 120 u. einer Hydratationswärme von +8,3 kcal. darzustellen sind. Aus der Rk.-Isochore u. den K-Werten für 0 u. 19° folgt $Q = +7,1$ kcal. Der wahrscheinlichste Wert ist $K = 115$, $Q = 8,0$. Die Übereinstimmung ist, da es sich z. T. um recht konz. Lsgg. handelt, befriedigend. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. **145**. 289—97. 1929. Braunschweig, Techn. Hochsch.) Roth.

G. Devoto und **A. Guzzi**, *Freie Bildungsenergien bei geschmolzenen Salzen.* III. *Wismuthalogenide.* (II. vgl. C. **1930**. I. 2863) Messung der Zers.-Spannung von $BiCl_3$, $BiBr_3$ u. BiJ_3. F. von BiJ_3 408°. Die Differenz zwischen dem für $BiCl_3$ gefundenen Wert von E (1,09 Volt) u. dem aus therm. Daten berechneten (0,95 Volt) beruht wahrscheinlich auf der näherungsweisen Berechnung. (Gazz. chim. Ital. **59**. 708—12. Okt. 1929. Mailand, Univ.) Krüger.

F. J. W. Roughton, *Der Zeitverlauf von Hitzeeffekten in schnellen chemischen Reaktionen.* Teil I. *Apparatur und Methode.* Teil II. *Einige Reaktionen von Säuren, Basen, Aminosäuren und Proteinen.* Kurze Zusammenfassung der bereits referierten Veröffentlichungen (C. **1930**. I. 2854). (Proceed. Roy. Soc., London. Serie B. **106**. 251—52. 2/4. 1930. Cambridge, Trinity Coll.) Lorenz.

W. T. David, *Gasverbrennung.* In Beantwortung der Zuschrift von Bone (vgl. C. **1930**. I. 3016) erklärt Vf., daß er seine Hypothese weiter aufrecht erhält. Die Annahme eines zeitlich ausgedehnten sekundären Stadiums beim Verbrennungsprozeß erklärt die Leuchterscheinungen u. die Pt-Draht-Verss. des Vf. In einem großen Explosionsgefäß, das sich möglichst langsam abkühlte, war bei einem 30%ig. CO-Luftgemisch bei 3 at die Leuchterscheinung mindestens 14 Sek. lang nach dem Maximaldruck zu beobachten, das heißt, solange, bis die Temp. auf ca. 300° gefallen war. Bone verfügt über ein Hochdruck-Explosionsgefäß mit Quarzfenster, es wäre von großem Interesse, wenn er die Dauer der Leuchterscheinung bei Hochdruckexplosionen beobachten könnte u. die Temp. feststellen würde, bei der das Leuchten verschwindet. Man kann wohl annehmen, daß das sekundäre Stadium bei hohen Drucken abgekürzt wird, das Leuchten müßte dann schon bei Tempp. von über 300° aufhören. (Nature **125**. 409—10. 15/3. 1930. Leeds, Univ.) Wreschner.

A_3. Kolloidchemie. Capillarchemie.

Martin H. Fischer und **Marian O. Hooker**, *Über solvatisierte Kolloide.* (Vgl. C. **1929**. I. 2024.) Die Gele von Be-, Mg-, Ca-, Sr-, Ba-, Cd-, Al-, Zn- u. Hg-Stearat, sowie von Al-Myristat, -Palmitat, -Laurat werden dargestellt, indem verschiedene organ. Fll. als Dispersionsmittel dienen. Die Neigung zur Gelbbldg. ist bei den trockenen Metallseifen ungewöhnlich groß. Besonders gute Gelbildner sind Al u. Mg-Seifen. In bezug auf die Bldg. von Al-Stearat sind als Dispersionsmittel günstig Bzl., Toluol, Xylol, $CHCl_3$, CCl_4, Äthylenchlorid, Hexan, Heptan, Dekan, ungünstig dagegen Pentan, Anilin, Pyridin, Kresol, o-Toluidin, Benzylbenzoat. Aus ihren zahlreichen Verss., welche auch photograph. wiedergegeben werden, schließen Vff., daß das Gelbldgs.-Vermögen nicht mit dem Elektrolytcharakter der Systeme zusammenhängt u. weisen hin auf die Bedeutung der gegenseitigen Löslichkeit für das Verständnis der Natur

der lyophilen Kolloide u. für die Praxis der Fettverarbeitung. (Kolloid-Ztschr. **51**. 39—44. April 1930. Cincinnati, Univ., EICHBERG-Lab. f. Physiol.) GURIAN.

Nadine v. Weimarn, *Kolloide Lösungen von Naphthalin.* (Vgl. C. **1930**. I. 2249.) Die früheren Verss. werden fortgesetzt. Durch Erniedrigung der Temp. u. Verwendung eines viscosen Dispersionsmittels wurde in fl. Lsgg. kolloides Naphthalin erhalten von mehreren Stunden Lebensdauer. In zu Glas erstarrten Zuckerlsgg. wurden kolloide Naphthalinlsgg. erhalten, welche bei —80° 48 Stdn. beobachtet wurden u. wahrscheinlich sehr lange stabil bleiben. Auch bei tiefen Tempp. wurden Naphthalinlsgg. jeglichen Dispersitätsgrades erhalten. (Die Verss. bestätigen die v. WEIMARNschen Theorien) Nach denselben Methoden wurden kolloide Lsgg. von Papaverin, Campher, Salol u. Benzophenon hergestellt. Durch Eingießen von schwach alkoh. Lsgg. in W. wurden kolloide Lsgg. hergestellt: von Anthrazen (sehr stabil), Phenanthren (Lamellen kolloider Dicke, ebenso wie Anthrazen), Anthrachinon (größere Nadeln kolloider Dicke). (Kolloid-Ztschr. **51**. 100—104. April 1930. Osaka, Kolloidchem. Abt. d. Industrie-Forschungsinst.) GURIAN.

Rudolf Auerbach, *Zur Kenntnis der Stabilität technischer Emulsionen.* (Vgl. C. **1929**. I. 2151.) 126 Emulsionen verschiedener Zus. wurden dargestellt u. ihre Entmischung während 5 Monaten verfolgt. Eine Methode zur Herst. wird beschrieben u. durch Figuren erläutert. Sämtliche untersuchten Emulsionen waren vom Typus Öl- in W. (heller Fischtran, Soda als Stabilisator) u. zeigten eine maximale Stabilität bei mittleren Alkalikonzz., wobei diese optimalen Konzz. mit wachsender Ölkonz. der Emulsion stiegen. (Kolloid-Ztschr. **51**. 176—79. April 1930. Berlin.) GURIAN.

E. Wiegel, *Über Bildungsweise und Teilchenstruktur einer neuen Art Silbersole von ausgeprägtester Buntfarbigkeit.* II. (I. vgl. C. **1929**. I. 2957.) In Fortsetzung der Unterss. über seine neue Methode zur Darst. von Silbersolen mittels Dextrinsilbersolen u. H_2O_2 behandelt Vf. die Löslichkeitsmessungen von kolloidem Ag in H_2O_2 bei Ggw. von Alkali, die Bildungsweise der H_2O_2-Ag-Sole, den metall. Charakter u. die reguläre Krystallstruktur des verschieden gefärbten kolloiden Silbers. — Die Aufsichtsfarbe des hochdispersen Silbers gestattet einen makroskop. Ag-Nachweis in einer Konz. von $4{,}5 \cdot 10^{-8}$ g, während zum mikroskop. Nachweis als AgCl $100 \cdot 10^{-8}$ g u. zum spektralanalyt. Nachweis $50 \cdot 10^{-8}$ g erforderlich sind. — Die neue Methode ist eine Verstärkungsmethode, es findet eine Art OSWALD-Reifung statt, d. h. ein Wachstum einer gewissen Anzahl Teilchen auf Kosten der anderen. — Die Teilchengröße ist abhängig vom Verhältnis von echtgel. Ag zur Menge des als Keimsol dienenden nicht aufgel. dispersen Ag. Verwendet man nur wenig Keime, so erhält man makroskop. reguläre Ag-Krystalle. Ultramikroskop. Auszählungen u. Messungen der Sedimentationsgeschwindigkeit ergeben, daß mit zunehmender Teilchengröße eine Verschiebung der Durchsichtsfarbe von Gelb über Rot, Violett, Blau nach Grau u. der Aufsichtsfarbe von Blau über Grün, Olivgelb, Bräunlichrot, Grüngelb, milchig hell, Mattweiß, nach metallglänzend, stattfindet. Zur Erklärung der Vielfarbigkeit sind nicht verschiedene Ag-Modifikationen oder Ag-Verbb. anzunehmen. Es handelt sich stets um von kompaktem Metall erfüllte Ag-Krystallite, wobei diejenigen von submikroskop. Größenordnung blättchenförmige Anisotropie aufweisen (Strömungsdichroismus). Zum Schluß erfolgt ein Vergleich der eigenen Ergebnisse mit denjenigen von KOLLER-AEBY. In einer weiteren Arbeit will Vf. über Caramel-Silbersole berichten für deren Darst. ausschließlich reinste Ausgangssubstanzen ($AgNO_3$, NaOH, H_2O_2 u. Glucose) Verwendung finden. (Kolloid-Ztschr. **51**. 112—23. April 1930. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. phys. Chem.) GURIAN.

H. Schade und **H. Lohfert**, *Über den Ultraviolett-Tyndallkegel des reinen Wassers.* Die von SCHADE zur Diskussion gestellte „kolloidchem. Konstitutionstheorie" des W. (welche auf Grund der Tatsache, daß kolloidchem. Eigg. auch bei wss. Lsgg. u. sogar bei reinem W. auftreten, die Existenz von W.-Polymeren von Kolloidgröße annimmt) wird experimentell geprüft u. weitergefördert. Die Tyndallkegel wurden mit dem Licht einer Quarzquecksilberlampe erzeugt u. nach verschiedenen Methoden photograph. u. lichtelektr. gemessen. Die Gefäße aus Quarz erwiesen sich als unbrauchbar, dagegen konnte gut mit Jenaer Hartglaskolben gearbeitet werden. Es zeigte sich, daß der Endwert des Tyndallkegels nach mehrmaliger Dest. desselben W. konstant war, daß die Intensität des Kegels mit steigender Temp. abnimmt, wobei dieser Effekt unterhalb 20° besonders stark ist, daß die Änderungen der Intensität durch die Temp. reversibel sind u. ferner, daß geringe Elektrolytmengen eine Intensitätsabnahme des Ultraviolettkegels bewirken selbst dann, wenn das Auge eine Verstärkung des Tyndallkegels wahr-

zunehmen glaubt. Die Temp.-Abhängigkeitskurven der Viscosität u. des Ultraviolettkegels gehen überraschend gut zusammen. All diese Erscheinungen weisen darauf hin, daß es sich um Polymere der W.-Moll. handelt. Gegen die Annahme akzidenteller Verunreinigungen sprechen u. a. 7 von Vff. näher ausgeführte Gründe. (Kolloid-Ztschr. **51**. 65—71. April 1930. Kiel, Inst. f. Phys.-chem. Medizin d. Univ.) GURIAN.

H. R. Kruyt und **K. C. Winkler**, *Über den Einfluß hydratierter Kolloide auf die Gefrierpunktserniedrigung.* (Vgl. C. **1930**. I. 345.) GORTNER (Botanical Gazette **74** [1922]. 442) hat gefunden, daß in Anwesenheit mancher Kolloide die Gefrierpunktserniedrigung — etwa durch eine gewisse Menge Rohrzucker — größer ist als ohne Kolloid bei der gleichen W.-Menge. G. hat angenommen, daß ein Teil des W. vom Kolloid beansprucht wird u. daher für die Lsg. des Rohrzuckers nicht mehr verfügbar ist. Um die Richtigkeit dieser Erklärung des GORTNER-Effekts nachzuprüfen, wurde untersucht, ob er verschwindet, wenn man durch ein Dehydratationsmittel dem Kolloid seine Hydratation nimmt. Als gel. Stoff benutzten Vf. Rohrzucker, als Kolloid Stärke u. als Dehydratationsmittel Tannin. Zunächst wurde ohne Tannin der GORTNER-Effekt bestätigt. Mit geringen Tanninmengen trat keine Dehydratation ein, mit großen Entmischung. Nur in einem kleinen Konz.-Bereich (3—4% Tannin) ließ sich Dehydratation ohne Entmischung erzielen. Dabei verschwand der GORTNER-Effekt, wie die Theorie verlangt. — Berechnet man aus dem GORTNER-Effekt den Hydratationsgrad, so findet man, daß Stärke das 0,8-fache ihres Gewichts W. gebunden hat. Andererseits läßt sich aus *Viscositätsmessungen* der Hydratationsgrad berechnen. Aus Beststs. von η bei 0° ergab sich eine Hydratation der Stärke mit der 25-fachen W.-Menge. Dieser Unterschied wird so gedeutet, daß sich der GORTNER-Effekt auf den „konkreten" W.-Mantel bezieht (d. h. die erste Reihe gebundener W.-Moll.), die relative Viscosität dagegen auf den „diffusen", d. h. die lockerer gebundenen W.-Moll. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **188**. 200—04. 8/3. 1930. Utrecht, van t'Hoff Labor.) KLEMM.

H. R. Kruyt, *Über die sogenannte „langsame" Koagulation.* Mit Versuchen von **E. F. de Haan**. Bei der langsamen Koagulation wächst die Koagulationszeit während der Koagulation. Dieses widerspricht der Koagulationstheorie von v. SMOLUCHOWSKY u. scheint einer Verringerung der Haftwahrscheinlichkeit zu entsprechen. Beim Zusatz eines Elektrolyten findet keine gleichmäßige Entladung an der ganzen Oberfläche statt, indem die Ladung stellenweise behalten bleibt. Das Zusammentreten der Teilchen bei der Flockung geschieht an den ungeschützten Stellen, die geschützten bleiben also nach außen hin gewendet, so daß die Haftwahrscheinlichkeit der wachsenden Teilchen geringer wird, die Koagulationszeit also größer. Diese Hypothese scheint sich auch experimentell zu bewähren, indem bei der langsamen Koagulation von Se- u. AgJ-Solen die kataphoret. Wanderungsgeschwindigkeit während des Koagulationsvorganges wächst. Dieser Zuwachs bleibt aus bei der „äußerst" langsamen Koagulation (z. B. Sol ohne Elektrolytzusatz), was mit der Theorie des Vfs. gut übereinstimmt. (Kolloid-Ztschr. **51**. 61—65. April 1930. Utrecht, VAN'T HOFF-Lab. d. Univ.) GUR.

Herbert Freundlich, *Oberflächenkräfte und chemisches Gleichgewicht.* Vortrag. (Journ. chem. Soc., London **1930**. 164—79. Jan.) OSTERTAG.

W. B. Pietenpol und **H. H. Scott**, *Die Oberflächenspannung von geschmolzenem Glas bei Temperaturen nahe dem Schmelzpunkt.* Vff. bestimmen nach einer neuen Methode die Oberflächenspannung von Glas bei Tempp. bis zu 200° oberhalb des Erweichungspunktes. Die Oberflächenspannung verschiedener Glasarten ist von der Größe 250 bis 350 Dyn/cm. Der Temp.-Koeffizient ist klein. (Physical Rev. [2] **35**. 296. 1/2. 1930. Vortrag auf d. Tag. d. Amer. Physik. Ges. 30.—31/12. 1929. Univ. of Colorado.) LOR.

A. v. Buzágh, *Über die Haftfähigkeit mikroskopischer Teilchen an Wänden von gleicher Beschaffenheit.* I. (Vgl. C. **1929**. I. 2958.) Vf. beschreibt die Versuchsmethodik zur Feststellung der Haftzahl, d. h. der Zahl mikroskop. Teilchen eines festen Körpers, die an einer festen Wand von der gleichen stofflichen Zus. unter vergleichbaren Bedingungen haften bleiben. Enge Beziehungen existieren zwischen Haftfähigkeit u. Teilchengröße. Die Anziehungskraft zwischen den Teilchen beruht auf Oberflächenwrkg. Entgegen dieser Anziehungskraft wirkt außer der Schwerkraft auch die BROWNsche Bewegung. (Auch die kleinsten Teilchen fallen herunter.) Die Verss. wurden ausgeführt, mit Quarzpulver verschiedener Dispersität, in einer Kammer, welche oben u. unten mit Quarz bzw. Glasplatten verschlossen war. Es zeigte sich, daß die Haftzahl für eine gewisse Dispersität ein Maximum aufweist (Quarzteilchen von 3 μ Größe in dest. W. zeigen 100%ig. Haftzahl). — Schätzungsweise beträgt die Anziehungs-

kraft zwischen Teilchen u. Wand bei Quarz 0,3 Dyn je qcm. Die Unters. der Wrkg. der BROWNschen Bewegung auf die Haftfähigkeit führt zu dem Ergebnis, daß die kleinsten Teilchen um so intensiver haften, je länger sie die Adhäsionsoberfläche berühren, woraus auf eine Solvathülle von merklicher Größe gefolgert wird. Die Ergebnisse sprechen für die Richtigkeit der FREUNDLICHschen Annahme von wirksamen Stößen bei der langsamen Koagulation. (Kolloid-Ztschr. **51**. 105—12. April 1930. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilh.-Inst. f. physik. Chem.) GURIAN.

Nathaniel Thon, *Zur Frage der Einheitlichkeit des elektrokinetischen Potentials.* (Vgl. C. **1929**. I. 1315.) Es wird auf Grund der Verschiedenheit der Lagen der Maxima u. Minima des ζ-Potentials bei Kataphorese u. Strömungspotential die Frage aufgeworfen, ob die elektrokinet. Potentiale in beiden Fällen ident. sind. Zur endgültigen Entscheidung erscheint das vorliegende Material noch nicht hinreichend. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. **147**. 147—50. April 1930. Jerusalem.) WRESCHNER.

A. Lottermoser und **Walter Riedel**, *Über die Ladung von Kolloidteilchen und ihre Beeinflussung.* Vff. besprechen die Schwierigkeiten der Aufstellung einer die gesamten Phänomene erklärenden Theorie über das Zustandekommen der elektr. Ladung an Kolloidteilchen u. die Unvollkommenheit der Theorien von PERRIN, COEHN, MICHAELIS, sowie die Bestimmungsmethoden des elektrokinet. Potentials. Die Verss., wurden nach der mikroskop. Methode unter Anwendung der offenen Küvette nach TUORILLA ausgeführt. Verdünnt man die in W. positiv geladenen Phasen Cr, Fe_2O_3, Al_2O_3 u. ThO_2, so erhalten dieselben eine negative Ladung, welche durch weiteres Verdünnen bis zu einem konstanten negativen Höchstwert ansteigt. Dieser wird als Eigenpotential definiert. Für seine Best. wurde eine Methode ausgearbeitet. Der Einfluß von OH'-, Cl'-, SO_4''- u. Citrat'''-Ionen wurde verfolgt. Bei kleinen Konzz. werden die aufladenden Kationen durch die mehrwertigen Anionen bis zum Eigenpotential neutralisiert (nur OH' kann das Cr negativ aufladen), bei höheren Ionenkonzz. wirken die Kationen wieder aufladend u. verschieben das Potential nach der positiven Seite. Messungen des elektrokinet. Potentials ergaben, daß es nicht gleichgültig ist, ob zum Sol eine bestimmte Menge eines Elektrolyten auf einmal oder in mehreren Portionen hinzugefügt wird (Gewöhnungserscheinungen), sowie ferner, daß O_2 eine erhebliche Erhöhung der Leitfähigkeit des Cr-Sols bewirkt u. das Potential der Cr-Teilchen nach der negativen Seite verschiebt. (Kolloid-Ztschr. **51**. 30—39. April 1930. Dresden, Labor. f. Koll. Chem. d. T. H.) GURIAN.

Tetsuya Ishikawa, *Eine Viscositätsformel für binäre Mischungen, unter Berücksichtigung der Assoziationsgrade der Bestandteile.* V. (IV. vgl. C. **1930**. I. 3018.) Die von Vf. in früheren Veröffentlichungen mitgeteilte Viscositätsformel für binäre Gemische wird für die Zwecke der Behandlung von Lsgg. fester Stoffe umgeformt u. an Literaturwerten geprüft. (Bull. chem. Soc. Japan **5**. 47—54. Febr. 1930. Tokyo, Inst. f. physikal. u. chem. Unterss.) LORENZ.

W. B. Hardy, *Statische Reibung und Adsorption.* Jede Theorie über die Beziehungen zwischen Reibung u. Adsorption muß sowohl die verschiedene Adsorptionsfähigkeit der im Öl vorhandenen Molekülarten, als auch die verschieden leichte Zugänglichkeit der Moleküle zu den Adsorptionsschichten berücksichtigen. Wird ein Öl mit einer festen Oberfläche in Berührung gebracht, z. B. durch Filtration über Glasperlen, so ergibt es eine einfachere Reibungs-Temp.-Kurve, welche in Temp.-abhängige u. Temp.-unabhängige Abschnitte eingeteilt werden kann. Nach mehrfacher Filtration verläuft die Kurve horizontal u. die Reibung ist im gemessenen Bereich von 15—115° vollständig temperaturunabhängig. Dieselbe Änderung der Kurvenform erfolgt auch, wenn das Öl mit Aceton extrahiert worden ist. In beiden Fällen werden die polaren Moleküle aus dem Öl entfernt u. nach Entfernung dieser akt. Stoffe (von denen in den handelsüblichen Schmierölen etwa 5% beigemengt sind) haben wir es mit einem „Adsorptionsindividuum" zu tun, das aber nicht immer gleichzeitig ein chem. Individuum zu sein braucht. — Beim horizontalen Kurvenverlauf wird das Öl als Ganzes adsorbiert oder aber es „dominiert" eine bestimmte Molekülart, so z. B. folgt aus der Reibungsisotherme der Undecan-Caprylsäure-Mischungen, daß die Reibung der Mischungen stets gleich der Reibung der reinen Säure ist, bis die Säurekonz. unter 0,7% sinkt. Erst hier treten die unpolaren Paraffinmoll. in die Adsorptionsschicht. — Setzt man dem „Adsorptionsindividuum" „medicinal oil", dessen Koeffizient der stat. Reibung für Stahl auf Stahl temperaturunabhängig ist u. 0,228 beträgt, Paraffinwachs hinzu, so hat dieser von 18—46° u. von 62° ab keinen Einfluß auf die stat. Reibung.

Der Kurvenanstieg zwischen 46 u. 62° hängt mit dem bei 54—57° liegenden F. des Wachses zusammen, dessen Temp.-unabhängiger Reibungskoeffizient 0,275 beträgt. Erst in der Nähe des F. werden die Wachsmoleküle adsorptionsfähig, erst da können sie in die Adsorptionsschicht gelangen. Alle festgestellten Zusammenhänge zwischen Reibung u. Temp. scheinen zusammen mit den Prinzipien des „Dominierens", der Adsorptionsfähigkeit u. der Zugänglichkeit eine Adsorptionshypothese erklären zu können. Merkwürdig erscheint es Vf., daß die latente Periode, welche nur bei polaren Substanzen zu beobachten ist, u. nichts anderes als die Orientierungsdauer der polaren Moll. in der Adsorptionsschicht sein kann, um so kürzer ist, je geringer die Zahl der polaren Moll. ist, woraus zu schließen wäre, daß die Anhäufung der polaren Moll. in der Oberfläche die Orientierung verzögert. Paradox erscheint ihm weiterhin, daß trotzdem bei der Messung der Adhäsion (n. Widerstand gegen einen Zug) der Bruch immer an der Grenzfläche Adsorptionsschicht/übrige Substanz eintritt, die Adhäsionskurve nicht mit der Adsorptionskurve, sondern mit der F.-Kurve im Zusammenhange steht, während die stat. Reibung (tangentialer Widerstand gegen einen Zug) einer Adsorptionskurve folgt. (Kolloid-Ztschr. **51**. 6—9. April 1930. Cambridge.) Gur.

A. Frumkin, *Über die Adsorption von Elektrolyten durch aktivierte Kohle.* Übersicht über die im eigenen Laboratorium ausgeführten Verss. über Rkk. an der Oberfläche von akt. Kohle unter Beteiligung von adsorbierten Gasen, welche nach Vf. das Adsorptionsverh. der Kohle bestimmen. Besprochen werden die entgaste Kohle, Adsorptionsvorgänge in Ggw. von O_2, solche in Ggw. von H_2 u. die Stabilität von Kohlesuspensionen, wobei Einzelergebnisse von noch unveröffentlichten Arbeiten von Burstein, Bruns u. A. Pilojan, S. Wassiljew, Gorodtzkaja, O. Zarubina, Bach-Nikolajewa vorausgenommen werden. — Während bei 1000° im Hochvakuum 48 Stdn. erhitzte Kohle in 0,01 n. HCl u. NaOH-Lsgg. keine Elektrolyte mehr adsorbiert, wird durch Luftzufuhr das ursprüngliche Adsorptionsvermögen der Kohle gegen Säuren wieder hergestellt. Der Vorgang kann durch ein ähnliches Schema dargestellt werden, wie es von Naray-Szabo zur Deutung des Mechanismus der elektromotor. Betätigung von Kohleelektroden angewandt wurde. — Bei Auffassung der aktivierten Kohle als O_2-Elektrode darf nicht vergessen werden, daß es sich um eine irreversible O_2-Elektrode handelt, wofür experimentelle Gründe sprechen. — Zusatz von $HgCl_2$ zu platinierter Kohle bewirkt Vergiftung der Pt-Zentren u. Rückgang des Adsorptionsvermögens. — Bei Einw. von H_2 zeigt Pt-Kohle auch bei Zimmertemp. einen vollständigen Ladungswechsel, während nicht platinierte Kohle durch H_2 unbeeinflußt bleibt. Die notwendigen Pt-Mengen bedecken nur einen verschwindenden Anteil der Kohlenoberfläche, trotzdem hat die Oberfläche an allen Stellen das gleiche Potential. — Die Stabilität einer O_2-beladenen Kohlesuspension ist in saurer Lsg. viel größer als in alkal. Lsg., bei H_2 beladenen Kohlesuspensionen ist es umgekehrt, was mit den Vorstellungen des Vfs. übereinstimmt. O_2-Pt-Kohlesuspensionen werden von mehrwertigen Anionen koaguliert, von mehrwertigen Kationen stabilisiert, bei H_2-Pt-Kohle gilt das Umgekehrte. Entgaste Kohle gibt nur sehr instabile Suspensionen (Haltbarkeit 1—2 Stdn., gegen Tage bei gashaltiger Kohle). — Alle Verss. werden fortgesetzt. (Kolloid-Ztschr. **51**. 123—29. April 1930. Moskau, Lab. f. phys. Chem., Karpow Inst. f. Chem.) Gurian.

B. Anorganische Chemie.

Rudolf Schenck, H. Franz und **H. Willeke**, *Gleichgewichtsuntersuchungen über die Reduktions-, Oxydations- und Kohlungsvorgänge beim Eisen.* IX. *10. Der Einfluß fremder Oxyde auf die Gleichgewichtslagen.* (VIII. vgl. C. **1930**. I. 3422.) Nach einer früher beschriebenen Methode (C. **1928**. I. 1515) werden Mischungen von Fe_2O_3 mit MnO, CaO, Al_2O_3, BeO u. ZnO unter Konstanthaltung der Vers.-Temp. mit CO reduktiv abgebaut u. der Verlauf der Sauerstoffentziehung festgestellt. Vff. kommen auf Grund umfangreicher Messungen bei Tempp. von 700—1050° zu dem Ergebnis, daß die bei der Eisenred. auftretenden Gasgleichgewichte durch die Anwesenheit fremder Oxyde beeinflußt werden, selbst wenn diese von dem Red.-Mittel nicht angegriffen werden, u. zwar ist Beeinflussung vorhanden: 1. wenn die Fremdoxyde mit den Eisenoxyden Mischkrystalle bilden (Al_2O_3 mit Fe_2O_3, MgO u. MnO mit FeO), 2. wenn die Fremdoxyde mit den Eisenoxyden chem. Verbb. eingehen können (Bldg. von $FeO \cdot Al_2O_3$, $MgO \cdot Fe_2O_3$, $MnO \cdot Fe_2O_3$, $ZnO \cdot Fe_2O_3$, $CaO \cdot Fe_2O_3$, $2\,CaO \cdot Fe_2O_3$ u. $CaO \cdot FeO \cdot Fe_2O_3$). Die Gasgleichgewichte werden nicht gestört durch Oxyde, die mit Eisenoxyden weder

Mischkrystalle noch Verbb. liefern (BeO u. ZnO). (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **184**. 1—38. 7/11. 1929. Münster i. W.) Düsing.

Rudolf Schenck und **H. Wesselkock**, *Über die Aktivierung der Metalle durch fremde Zusätze.* Vff. stellen im Zusammenhang mit früheren Arbeiten (vgl. vorst. Ref.) experimentell fest, daß die Oxydierbarkeit der Metalle Fe, Co u. Ni durch CO_2 im Kontakt mit MgO, MnO, CaO u. Al_2O_3 größer ist als die der reinen Metalle. Dieses unedlere Verh. bei Anwesenheit der genannten Oxyde ist nicht als eine Folge der feinen Verteilung der Metalle anzusehen, denn Präparate von ebenso fein verteiltem Fe u. BeO zeigen das gleiche Verh. gegenüber CO_2 wie reines Fe. Eine Erhöhung der Aktivität von Fe, Co u. Ni wird nur durch Beimengung solcher Oxyde erreicht, die mit den Oxyden der zu aktivierenden Metalle Mischkrystalle bilden oder Verbb. eingehen können. Vff. zeigen zunächst in Tabellen u. im Diagramm die Lage der Gleichgewichtskurven für die beiden Systeme: $Ni + CO_2 \rightleftharpoons NiO + CO$ u. $Co + CO_2 \rightleftharpoons CoO + CO$ in Abwesenheit von Zusätzen bei 900°. Bei 600° zeigt sich noch keine meßbare Einw. des CO_2, doch durch Zusatz von MgO (Co + 10 MgO bzw. Ni + 10 MgO) ließ sich bei dieser Temp. eine gut beobachtbare Gleichgewichtsverschiebung herbeiführen. Bei 900° ist diese Verschiebung recht kräftig, wie Verss. an Ni bzw. Co + 10 MnO zeigen. Da die Verbb. CaO, MgO, MnO den gleichen Gittertyp besitzen wie NiO u. CoO, wurde jedes der drei erstgenannten mit jedem der zuletzt genannten Oxyde im Verhältnis 1 : 10 kombiniert, um festzustellen, ob die Größe der Gleichgewichtsverschiebung abhängig ist von der Differenz der Gitterkonstanten der isomorphen Oxyde. Es ergab sich, daß die bei 900° gemessenen Ablenkungen den bei Zimmertemp. gemessenen Differenzen der Gitterkonstanten nicht parallel gehen. Ferner wird der Einfluß von Al_2O_3 auf die Aktivität von Co u. Ni studiert. Die Erhöhung der Aktivität erklärt sich in diesem Fall aus dem Vermögen des Al_2O_3 mit NiO u. CoO spinellartige Verbb. einzugehen. Da nun verschiedene Spinelle imstande sind, untereinander Mischkrystalle zu bilden, wurde durch Überlagerung dieser beiden Aktivierungseffekte (Verbindungs- u. Mischkrystallbldg.) die Aktivität des Co u. Fe noch mehr gesteigert. Gemische von CoO bzw. FeO + 10 Al_2O_3 + 2 MgO, die mit H_2 reduziert worden waren, zeigen erhebliche Verstärkung des Aktivierungseffektes. Die Sauerstofftension des zusatzlosen CoO-Co verhält sich zur Sauerstofftension des Systems Al_2O_3-MgO-CoO-Co wie 55 030 : 1. Zementierungsverss. an Fe mit CH_4 zeigen, daß durch Fremdoxydzusatz keine Aktivierung eintritt, wohl aber, wenn die Zementierung mit CO durchgeführt wird. Zum Schluß folgen theoret. Erörterungen über die Möglichkeit der Aktivierung von Metallen gegenüber anderen Elementen als dem Sauerstoff. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **184**. 39—57. 7/11. 1929. Münster i. W., Chem. Inst. d. Univ.) Düsing.

P. A. Thiessen und **R. Köppen**, *Ferrioxydhydrate definierter Zusammensetzung.* Die Vorbedingungen für den Nachweis stöchiometr. zusammengesetzter, reiner Oxydhydrate des Fe^{III} werden erörtert u. verwirklicht, ein Verf. zur Aufnahme von zusammenhängenden Dampfspannungs-W.-Gehalts-Isothermen (p—x-Kurven) bei höheren Tempp. wird beschrieben. Die Existenz folgender definierten Ferrioxydhydrate wird bewiesen: $Fe_2O_3 \cdot 4\,H_2O$, $2\,Fe_2O_3 \cdot 7\,H_2O$, $Fe_2O_3 \cdot 3\,H_2O$, $2\,Fe_2O_3 \cdot 5\,H_2O$, $Fe_2O_3 \cdot 2\,H_2O$, $2\,Fe_2O_3 \cdot 3\,H_2O$, $Fe_2O_3 \cdot 1\,H_2O$, $2\,Fe_2O_3 \cdot 1\,H_2O$. Die Existenz der beiden Hydrate $2\,Fe_2O_3 \cdot 9\,H_2O$ u. $Fe_2O_3 \cdot 5\,H_2O$ ist nach Ansicht der Vff. sehr wahrscheinlich. Die Bedingungen für die Gewinnung der einzelnen Ferrioxydhydrate von bestimmter Zus. werden erörtert u. verwirklicht. Der Abbau des natürlichen Goethits u. des Limonits geht über das Hydrat $2\,Fe_2O_3 \cdot 1\,H_2O$. Ein von den Vff. untersuchter Limonit hatte nicht die Zus. $2\,Fe_2O_3 \cdot 3\,H_2O$, sondern erwies sich als ein Goethit mit Adsorptionswasser. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **189**. 113—36. 25/3. 1930. Göttingen, Inst. f. anorg. Chemie d. Univ.) Aschermann.

L. Cambi und **A. Cagnasso**, *Die Reaktionen zwischen Ferroverbindungen und Stickoxyd.* II. (I. vgl. C. **1929**. II. 404; ferner vgl. C. **1930**. I. 1609.) Es wird die Einw. von NO auf $FeCO_3$, $FeHPO_4$ u. $Fe^{\cdot\cdot}$-Acetat untersucht u. die Ergebnisse tabellar. dargestellt. Die leicht oxydierbaren $Fe^{\cdot\cdot}$-Salze bilden zunächst Nitrosalze mit NO'-Gruppen, die keine Hyponitrite darstellen, sich aber in solche umwandeln bei der Zers. mit Ag-Salzen in neutralem oder schwach saurem Medium oder bei Erhöhung des p_H (z. B. durch Zugabe eines Alkalisalzes derselben Säure im Überschuß) nach der Gleichung

$$>Fe^{II}\ldots NO \underset{H^{\cdot}}{\overset{OH'}{\rightleftharpoons}} >Fe^{III}—NO \xrightarrow{OH'} >Fe^{III}—ON{=}NO—Fe^{III}<$$

$$>Fe_2N_2O_2 \xrightarrow{H^{\cdot}} \begin{cases} 2Fe^{\cdot\cdot\cdot} + {}^1/_2N_2 + NO \\ 2Fe^{\cdot\cdot\cdot} + {}^4/_5N_2 + {}^2/_5HNO_3 \end{cases}$$

(Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] **11**. 133—39. 19/1. 1930. Mailand, Univ., Inst. f. techn. Chemie.) R. K. MÜLLER.

L. A. Tschugajew und **J. J. Tschernjajew**, *Über Oxydationsreaktionen von Komplexverbindungen des Platins.* II. *Oxydation durch Persulfate und freien Sauerstoff.* (Ann. Inst. Platine [russ.] **1929**. Lief. 7. 124—37. — C. **1930**. I. 1916.) KLEVER.

L. A. Tschugajew und **B. P. Orelkin**, *Über einige komplexe Verbindungen des Platinchlorürs mit Aminoacetal.* (Ann. Inst. Platine [russ.] **1929**. Lief. 7. 118—23. — C. **1930**. I. 1916.) KLEVER.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

J. Nothhaft und **H. Steinmetz**, *Über die Verteilung von Fremdsubstanzen in Krystallen.* Primäre Fremdstoffeinlagerungen in Krystallen zeigen eigentümliche Verteilung, die als Spur des Wachstumsvorgangs aufzufassen ist. Derartige, durch Färbungen erkennbare Inhomogenitäten sind an Fluoriten u. anderen kub. Krystallen gut zu beobachten, ebenfalls an Quarz u. Baryt. Die Richtung der kleinsten Verschiebungsgeschwindigkeit begünstigt die Aufnahme der Fremdsubstanz. (Chemie d. Erde **5**. Linck-Festschrift 225—32. 1930. München, Techn. Hochsch.) TRÖMEL.

K. Knoch, *Schneekrystallformen.* Teilweise Wiedergabe von Mikrophotographien von W. A. BENTLEY, die die innere Struktur der Krystalle gut erkennen lassen. Besprechung der Erklärungen für die verschiedenartige Formenentw. (Naturwiss. **18**. 244—46. 14/3. 1930. Berlin.) TRÖMEL.

—, *Der krystallinische Graphit.* Die mineralog. Graphitvarietäten, seine Lagerstätten u. deren Entstehung, Raffination u. Mahlung, physikal. u. chem. Eigg. u. verschiedene Verwendungsarten des Graphits. (Rassegna mineraria metallurg. Italiana **70**. 32—35. März 1930.) R. K. MÜLLER.

W. Noll, *Zur Kenntnis des Nontronits.* Nontronit zeigt in seiner Zus. u. im Verh. beim Entwässern starke Abweichungen von der Auffassung als „Eisenkaolin". Das W. ist zeolith. gebunden. Pulveraufnahmen bestätigen die Verschiedenheit gegenüber dem Kaolin. (Chemie d. Erde **5**. Linck-Festschrift 373—83. 1930. Jena, Univ.) TRÖMEL.

H. Jung und **E. Köhler**, *Untersuchungen über den Thuringit von Schmiedefeld in Thüringen.* Ableitung einer Konst.-Formel für Thuringit aus Analysen u. chem. Verh. Die Entwässerungsverss. zeigen Ähnlichkeit mit dem Abbau des Kaolins, fast alles W. entweicht sprunghaft bei 420°. Abwesenheit von Quarz u. Magnetit wird aus Vergleich der Pulverdiagramme erkannt. Das Kaolindiagramm zeigt Ähnlichkeit mit dem des Thuringits. (Chemie d. Erde **5**. Linck-Festschrift 182—200. 1930. Jena, Univ.) TRÖMEL.

Arnold Cissarz, *Quantitativ-spektralanalytische Untersuchung eines Mansfelder Kupferschieferprofils.* Ausführliche Mitt. über die in C. **1930**. I. 2533 ref. Unterss. (Chemie d. Erde **5**. Linck-Festschrift 48—75. 1930. Freiburg i. Br., Univ.) TRÖMEL.

Anton Gray und **R. J. Parker**, *Die Kupfervorkommen im nördlichen Rhodesien.* Weitere sehr ausführliche Eingehung auf die dortigen geolog. Verhältnisse. (Engin. Mining Journ. **128**. 429—34. 1930. Rhodesian Sect. Trust, Ltd.) WILKE.

A. Tornquist, *Alpine Beryllium erzlagerstätten.* I. Mitt. Man würde eine gute Preisbasis bei der Gewinnung von Berylliumerz aus verkehrstechn. günstig gelegenen infiltrierten Lagerstätten schaffen. Konzentrate mit 7—8% BeO aus Erzen solcher Lagerstätten müssen ungefähr die Basis bilden. Unter diesen Gesichtspunkten wurden Be-verdächtige Lagerstätten der Ostalpen untersucht. Die Be-Pegmatite der Ostalpen bestehen aus feldspat- (mikrolin-) reichen, von zahlreichen dunkelblauen bis blaugrauen Quarzzügen durchsetzten u. Muscovit führenden Gesteinen, in denen in Zügen schwarzer Turmalin u. seltener öligblauer Beryll vorkommen. Be ist eines jener Elemente, das getarnt bei der Verwitterung das Gestein bald verläßt, da es ll. Verbb. bildet. Bestimmte Turmalin führende Züge von 0,3 bis 0,5 m Breite weisen inmitten der bis 100 m u. mehr breiten Pegmatitgänge teilweise einen BeO-Geh. von bis zu 3% auf. (Metall u. Erz **27**. 177—79. April 1930. Graz, Techn. Hochsch.) WILKE.

S. di Franco, *Die Lava der Ätnaeruption von 1928.* (Vgl. C. **1929**. II. 1147.) Die Lava der Ätnaeruption von Nov. 1928 stellt einen andesin. Basalt dar. Vf. gibt die mineralog. u. chem. Analyse, magmat. Formel nach LOEWINSON-LESSING,

Osann-Parameter u. Niggli-Diagramm u. vergleicht diese Daten mit den an der Lava der Ätnaausbrüche von 1669 u. 1910 gewonnenen. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6]. **11**. 212—18. 19/1. 1930. Catania, Univ., Inst. f. Mineralogie.) R. K. Mü.

H. Bechhold, *Zur Vorgeschichte der Kolloid-Meteorologie.* Die histor. Bemerkungen von Wigand (C. **1930**. I. 3167) werden durch die Feststellung ergänzt, daß der erste Hinweis auf eine Kolloidmeteorologie (Bldg. von Regen aus Nebel, Ztschr. physikal. Chem. **48** [1904]. 385) vom Vf. herrührt. (Naturwiss. **18**. 369. 25/4. 1930. Frankfurt a. M.) Leszynski.

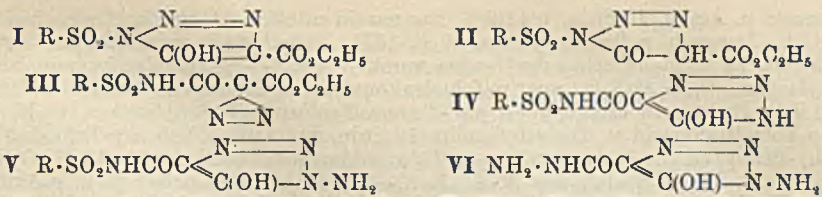
D. Organische Chemie.

E. J. Lush, *Hydrierung organischer Verbindungen.* Vf. bespricht die verschiedenen Theorien der katalyt. Hydrierung (Hydridbldg., Adsorption, Strahlung, Zwischenverbb.), den Einfluß des Druckes u. der Natur der zu hydrierenden Substanz auf die Hydrierungsgeschwindigkeit; besonders berücksichtigt wird die orientierte Adsorption, z. B. in fl. u. Gasphase. (Ind. Chemist chem. Manufacturer **6**. 142—44. April 1930.) R. K. M.

E. N. Hague und **R. V. Wheeler**, *Die Hitzezersetzung von Paraffinen.* (Vgl. C. **1929**. II. 157.) Die Hitzezers. des *Methans, Äthans, Propans, n-Butans, n-Pentans* u. *n-Hexans* wurde unter folgenden drei Bedingungen untersucht: 1. Prüfung der Änderung in der Zus. der Gase, wenn diese bei verschiedenen, bestimmten Tempp. bestimmte Zeitspannen gehalten werden; 2. Unters. der Wrkg. einer Zirkulation des Gases durch eine erhitzte Röhre *n* in einem Zirkulationsapparat, u. 3. Prüfung der Rk.-Prodd. größerer Gasmengen nach dem Durchleiten durch ein erhitztes Rohr. Die Apparaturen u. Versuchstechnik werden genau beschrieben u. die Ergebnisse in zahlreichen Kurven ausgewertet. Die theoret. Folgerungen decken sich mit der oben zitierten Arbeit. (Fuel **8**. 560—87. Dez. 1929.) Taube.

S. W. Lebedew und **G. G. Kobljanski**, *Untersuchungen über Polymerisation.* XII. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] **61**. 2175—87. 1929. — C. **1930**. I. 1117.) Taube.

Theodor Curtius, *Die Umsetzungen der Sulfonazide.* I.—VIII. Mitt. Vf. untersucht zusammen mit einer Reihe von Mitarbeitern die Umsetzungen aromat. KW-stoffe mit folgenden Arylsulfonaziden: *Benzol-, p-Toluol-, p-Chlorbenzol-* u. *Benzylsulfonazid, Acetylsulfanilsäureazid, Sulfanilsäureazid, m-Benzoldisulfonazid, α-* u. *β-Naphthalinsulfonazid, 1,5-Naphthalindisulfonazid* u. *β-Anthrachinonsulfonazid.* Es zeigte sich, daß in allen Fällen nach Abgabe eines Mols N_2 u. Bldg. sogenannter „starrer" Reste: $R \cdot SO_2 \cdot N<$ diese mit den KW-stoffen zu sehr beständigen *Sulfonaniliden* zusammentreten, die mit Alkalien geschmolzen werden konnten, von Säuren aber zu Sulfosäuren u. Aminen aufgespalten wurden. — Die Anlagerung der starren Reste erfolgt stets an den Kern, u. zwar in überwiegendem Maße in o-, seltener in p-, nie in m-Stellung. Auch bei der Umsetzung mit aromat. Aminen tritt der starre Rest stets an den Kern. Nie erfolgt Bldg. eines Hydrazinderiv. — In beiden Fällen tritt stets folgende Nebenrk. ein: Der starre Rest entreißt dem KW-stoff oder Amin 2 Atome H unter Bldg. eines Sulfonamids (vgl. Curtius u. Darapski, Journ. prakt. Chem. [2] **63**. [1901] 63). Das dehydrierte Prod. verharzt. *Mono-* u. *Dimethylanilin* gaben als Nebenprodd. *p,p'-Dimethyl-* u. *p,p'-Tetramethyldiaminodiphenylmethan*, deren Entstehung auf Oxydations- u. Red.-Prozesse zurückzuführen ist. Letztere werden durch die Bldg. von *β-Dinaphthylsulfid* aus *β-Naphthalindisulfonazid* bewiesen. *Anilin* spaltet bei der Rk. mit Sulfonazid N_3H ab unter Bldg. desselben *Sulfonanilids* wie aus dem starren Rest u. C_6H_6, das durch W. aus Nebenrkk. auch zu sulfonsaurem Anilin verseift werden kann. *Benzolsulfonamid* spaltet bei der Umsetzung mit *Anilin* oder *Dimethylanilin* zunächst N_3H u. SO_2 ab zu einem starren Rest $C_6H_5 \cdot CH<$, der mit den Aminen unter weiterer Abspaltung von 2 H-Atomen zu *p,p-Diaminotriphenylmethan* bzw. *Leukomalachitgrün* zusammentritt. — Aus den Umsetzungen von *Sulfonaziden* mit *Chinolin, Nitrobenzol* u. *Benzaldehyd* konnte außer Harzen nur *Sulfonamid* isoliert werden. — Mit Malonester sollte *Benzolsulfonaminomalonester* gebildet werden. Bei gewöhnlichem Druck erfolgt diese Rk. in sehr geringem Maße, unter vermindertem Druck erfolgt, meist nur in Ggw. von $NaOC_2H_5$ oder verd. NaOH, Aufrollung der Azidogruppe u. Bldg. eines *Triazolderiv.*, des Na-Salzes des *1-Arylsulfon-4-carbonsäureester-5-oxytriazols* (I); beim Ansäuern lagert sich das freie Oxytriazol in das *5-Triazolon* (II) oder die isomere *Diazoverb.* (III) um. III gibt mit NH_3 das Salz des *4-Arylsulfonamidocarbon-5-oxytriazols* (IV); durch Hydrazin kann dieses über das Bisdiammoniumsalz des *1-Amino-4-arylsulfonamidocarbon-5-oxytriazols* (V) in das Diammoniumsalz des *1-Amino-4-hydrazidocarbon-5-oxytriazols* (VI) übergeführt werden.



Versuche. (Gemeinsam mit **Hans Bottler, Hans Derlon, Georg Hasse, Georg Krämer, Henry Meier, Wilhelm Raudenbusch, Johannes Risson, Reinhold Tüxen** und **Karl Vorbach.**) *Benzolsulfonazid*, $C_6H_5O_2N_3S$, aus Benzolsulfochlorid u. NaN_3 in wenig verd. A. Dest. mit W.-Dampf. — *Benzolsulfonanilid*, $C_{12}H_{11}O_2NS$, aus vorst. Verb. u. Bzl. im Rohr, 8 Stdn. bei 105°. Nadeln aus A. F. 110°. — *Benzolsulfontoluidid*, $C_{13}H_{13}O_2NS$, aus dem Azid u. Toluol bei 50-std. Kochen. Krystalle aus verd. A., F. 110—112°. — *Acetyl-p-toluidid*, $C_9H_{11}ON$, aus vorst. Isomerengemisch durch Verseifen u. Acetylieren mit überschüssigem Essigsäureanhydrid. Nadeln aus W., F. 152°. — *Acetyl-o-toluidid*, $C_9H_{11}ON$, neben vorst. Verb. aus deren Mutterlaugen. Nadeln, F. 110°. — *Benzolsulfonamid*, $C_6H_7O_2NS$, aus dem Azid u. Monomethylanilin bei 40-std. Kochen. Krystalle aus W., F. 153°. — *Benzolsulfonmethylphenylendiamin*, $C_{13}H_{14}O_2N_2S$, neben vorst. Verb.; rotbraunes Öl, das wachsartig erstarrt. *Pikrat*, $C_{19}H_{17}O_9N_5S$, gelbe Tafeln aus wenig W., F. 151 bis 152°. — *p,p'-Dinitrosodimethyldiaminodiphenylmethan*, $C_{15}H_{16}O_2N_4$, neben vorst. Verb. durch Behandlung des Rückstandes mit nitrosen Gasen unter Abkühlung. Gelbe Blättchen aus 70%ig. A., F. 96—97°. — *Benzolsulfonaminodimethylanilin*, $C_{14}H_{16}O_2N_2S$, aus Benzolsulfonazid u. Dimethylanilin, 2 Tage auf 140°, neben Benzolsulfonamid. Krystalle aus Ä., F. 83°. — *Benzoyl-p-aminodimethylanilin*, $C_{15}H_{16}ON_2$, aus vorst. Verb. durch Erhitzen im Bombenrohr mit konz. HCl, 8 Stdn. auf 150°, alkalisch machen, mit Benzoylchlorid schütteln, mit A. anreiben. Krystalle, F. 228°. — *o-Aminodimethylanilinchlorhydrat*, $C_8H_{14}N_2Cl_2$, aus den Filtraten von vorst. Verb. durch Kochen mit konz. HCl, Abfiltrieren der Benzoesäure u. Einengen des Filtrats. Krystalle, F. 189°. — *p,p'-Tetramethyldiaminodiphenylmethan*, $C_{17}H_{22}N_2$, neben Benzolsulfonaminodimethylanilin (siehe oben); Krystalle aus A., F. 90°. — *p-Nitrodimethylanilin*, $C_8H_{10}O_2N_2$, aus vorst. Verb. u. HNO_2. Gelbe Nadeln aus A., F. 163°. — *o,o-Dinitrotetramethyldiaminodiphenylmethan*, $C_{17}H_{20}O_4N_4$, neben vorst. Verb. Rötliche Nadeln aus Methylalkohol, F. 123°. — *Benzolsulfonaminodiphenylamin*, $C_{18}H_{16}O_2N_2S$, aus Benzolsulfonazid u. Diphenylamin, 2 Tage bei 140°. Nadeln aus Lg. oder verd. A., F. 130°. Daneben Benzolsulfonamid. — *Aminodiphenylaminchlorhydrat*, $C_{12}H_{13}N_2Cl$, aus vorst. Verb. u. konz. HCl, 8 Stdn. im Rohr bei 110°. Krystalle aus W., F. 190—195°. — *Benzolsulfonaminopyridin*, $C_{11}H_{10}O_2N_2S$, aus Benzolsulfonazid u. Pyridin, mehrere Tage am Rückflußkühler; Krystalle aus A., F. 152°. *Hydrochlorid*, $C_{11}H_{11}O_2N_2ClS$, Blättchen aus A. durch Fällen mit Ä., F. 202°. — *Benzolsulfonsaures Aminopyridin*, $C_{11}H_{12}O_3N_2S$, aus vorst. Verb. durch Spalten mit konz. HCl bei 150° im Rohr. Krystalle, F. 115°. — *Benzolsulfonaminomalonsäurediäthylester*, $C_{13}H_{17}O_6NS$, aus Benzolsulfonazid u. Malonester bei 140—145°. Krystalle aus verd. A., F. 69—70°. Daneben Benzolsulfonamid. — *p-Toluolsulfonazid*, $C_7H_7O_2N_3S$, aus NaN_3 u. p-Toluolsulfonchlorid in verd. A. oder aus dem p-Toluolsulfonhydrazid (vgl. unten) u. $NaNO_2$ in A. u. Essigsäure. Öl, das in Kältemischung erstarrt. Tafeln, F. 22°. — *p-Toluolsulfonhydrazid*, $C_7H_{10}O_2N_2S$, aus p-Toluolsulfonchlorid u. Hydrazinhydrat in Eiswasser. Nadeln aus A., F. 109—110° (Zers.). *$AgNO_3$-Verb.*, $C_7H_{10}O_2N_2S$, $AgNO_3$, aus vorst. Verb. in A. u. $AgNO_3$. Blättrige Krystalle. *Hydrochlorid* $C_7H_{11}O_2N_2ClS$, Nadeln, F. 164—165° (Zers.). *Benzalverb.*, $C_{14}H_{14}O_2N_2S$, aus den Komponenten in A. Nadeln, F. 127—128°. *Acetonverb.*, $C_{10}H_{14}O_2N_2S$; filzige Nadeln aus A., F. 158—159° (Zers.). — *p-Toluolsulfonanilid*, $C_{13}H_{13}O_2NS$, aus vorst. Azid u. Bzl., 10 Stdn. im Rohr auf 105°. Nadeln aus A.-Ä., F. 103°. — *p-Toluolsulfon-p-xylidid*, $C_{15}H_{17}O_2NS$, aus p-Toluolsulfonazid u. p-Xylol. Nadeln aus Bzl. oder 90%ig. A., F. 120—121°. — *p-Toluolsulfonsaures p-Xylidin*, $C_{15}H_{19}O_3NS$, aus vorst. Verb. durch Erhitzen mit konz. HCl auf 115° im Rohr. Schuppen aus W., F. 232 bis 233°. — *Acetyl-p-xylidid*, $C_{10}H_{13}ON$, aus vorst. Verb. durch Zers. mit NaOH u. Kochen mit Essigsäureanhydrid. Nadeln aus W., F. 139°. — *p-Xylidinpikrat*, $C_{14}H_{14}O_7N_4$, aus p-Xylidin u. Na-Pikrat in verd. HCl. Grünlichgelbe Blättchen aus verd. A., F. 171° (Zers.). — *p-Toluolsulfonphenylendiamin*, $C_{13}H_{14}O_2N_2S$, aus p-Toluol-

sulfonazid u. Anilin, 10 Stdn. bei 130°. Nur unrein erhalten. F. unscharf zwischen 100 u. 107°. Daneben *p-Toluolsulfonamid* F. 137°. Wird unter vermindertem Druck gearbeitet, so entsteht keine der beiden vorst. Verbb. — *p-Toluolsulfonaminomonomethylanilin*, $C_{14}H_{16}O_2N_2S$, aus p-Toluolsulfonazid u. Monomethylanilin, 12 Stdn. bei 140°. Nicht rein erhalten. — *p,p'-Tetramethyldiaminodiphenylmethan*, $C_{17}H_{22}N_2$, aus p-Toluolsulfonazid u. Dimethylanilin, 10 Stdn. bei 140°. (Neben p-Toluolsulfonamid.) Schuppen aus A.-Ä., F. 91°. — *p-Toluolsulfonaminodimethylanilin*, $C_{15}H_{18}O_2N_2S$, neben vorst. Verb. Nadeln aus A.-Ä., F. 81—82°. Hydrolyse liefert p- u. o-Aminodimethylanilin. — *p-Toluolsulfonaminopyridinpikrat*, $C_{18}H_{15}O_9N_5S$, aus p-Toluolsulfonazid u. Pyridin; Rk.-Prod. in NaOH lösen, durch Ansäuern p-Toluolsulfonamid ausfällen, filtrieren, eindampfen, mit A. extrahieren u. mit Pikrinsäure fällen. Tafeln aus absol. A. F. 207°. — *p-Toluolsulfonaminopyridin*, $C_{12}H_{12}O_2N_2S$, wie vorst. Verb. Krystalle aus A. F. 210°. *Hydrochlorid*, $C_{12}H_{13}O_2N_2ClS$, Tafeln aus A. durch Ä. F. 206°. — *p-Toluolsulfonsaures p-Toluolsulfonaminopyridin*, $C_{19}H_{20}O_5N_2S$, Nadeln aus A. durch Ä. F. 180°. — *p-Toluolsulfonsaures Aminopyridin*, $C_{12}H_{14}O_3N_2S$, aus p-Toluolsulfonaminopyridin durch Spalten mit rauchender HCl. 10 Stdn. bei 130° im Rohr. Hygroskop. Prismen, F. 107—108°. — *p-Chlorbenzolsulfonazid*, $C_6H_4O_2N_3ClS$, aus p-Chlorbenzolsulfonchlorid u. NaN_3 in verd. A. oder aus dem folgenden Hydrazid in HCl u. $NaNO_2$. Nadeln aus A. F. 39°. — *p-Chlorbenzolsulfonhydrazid*, $C_6H_7O_2N_2ClS$, aus dem Chlorid u. Hydrazinhydrat in absol. A. in der Kälte. Nadeln aus A. durch Fällen mit W. F. 113—114°. *Hydrochlorid*, $C_6H_8O_2N_2Cl_2S$; Prismen aus A. durch Fällen mit Ä. F. 158—159°. *Pikrat*, $C_{12}H_{10}O_9N_5ClS$; Nadeln aus wenig A. F. 83°. *Benzalverb.*, $C_{13}H_{11}O_2N_2ClS$, aus den Komponenten in stark verd. HCl. Nadeln aus A. F. 128—129° (Zers.). *Acetonverb.*, $C_9H_{11}O_2N_2ClS$, aus den Komponenten in stark verd. HCl. Nadeln aus A. F. unscharf 140—143° (Zers.). — *p-Chlorbenzolsulfon-o-toluidid*, $C_{13}H_{12}O_2NClS$, aus p-Chlorbenzolsulfonazid u. Toluol durch 95-std. Sieden. Prismen aus A. F. 110°. Die Spaltung führte nur zu o-, nicht auch p-Toluidin. — *p-Chlorbenzolsulfon-p-xylidid*, $C_{14}H_{14}O_2NClS$, aus p-Chlorbenzolsulfonazid u. p-Xylol; Blättchen aus A. durch Fällen mit W. F. 114°. — *p-Chlorbenzolsulfon-α-naphthalid*, $C_{16}H_{12}O_2NClS$, aus p-Chlorbenzolsulfonazid u. Naphthalin, Nadeln aus A., F. 189,5°; oder aus p-Chlorbenzolsulfonchlorid u. α-Naphthylamin, F. 190°. — *p-Chlorbenzolsulfon-β-naphthalid*, $C_{16}H_{12}O_2NClS$, analog vorst. Verb. (2. Methode!). F. 134°. — Bei der Spaltung mit konz. HCl wurden SO_2, Chlorbenzol u. p-chlorbenzolsulfonsaures Naphthylamin erhalten. — *p-Chlorbenzol-o-phenylendiamin*, $C_{12}H_{11}O_2N_2ClS$, aus p-Chlorbenzolsulfonazid u. Anilin Nadeln aus verd. A. F. 116°, daneben *p-Chlorbenzolsulfonamid*, Blätter, F. 104°. — *p-Chlorbenzolsulfon-o-aminomonomethylanilin*, $C_{13}H_{13}O_2N_2ClS$, analog vorst. Verb. aus Monomethylanilin, Nadeln aus verd. A. F. 178°. — *p,p'-Tetramethyldiaminodiphenylmethan*, $C_{17}H_{22}N_2$, aus p-Chlorbenzolsulfonazid u. Dimethylanilin, Schuppen aus A. F. 91°. — *p-Chlorbenzolsulfonaminodimethylanilin*, $C_{14}H_{15}O_2N_2ClS$, neben vorst. Verb. Gemisch der o- u. p-Verbb.; F. unscharf zwischen 105 u. 120°. — *p-Chlorbenzolsulfonaminopyridinpikrat*, $C_{17}H_{12}O_9N_5ClS$, aus dem p-Chlorbenzolsulfonazid u. Pyridin, 35 Stdn. zum Sieden erhitzen, Pyridin im Vakuum abdest., mit verd. HCl ausziehen u. mit Pikrinsäure fällen. Prismen aus Aceton, F. 191°. — *1-p-Chlorbenzolsulfon-4-carbonsäureäthylester-5-oxytriazol*, $C_{11}H_{10}O_5N_3ClS$, aus p-Chlorbenzolsulfonazid u. Natriummalonester in A. als Na-Salz; daraus durch verd. H_2SO_4 die freie Verb. Gelbe Nadeln aus A. F. 95°. *Na-Salz*, $C_{11}H_9O_5N_3ClSNa$. Grünlichgelbe Nadeln. — *m-Benzoldisulfonazid*, $C_6H_4O_4N_6S_2$, aus m-Benzoldisulfonchlorid u. NaN_3 in verd. A. Blättchen aus A., F. 82°; oder aus dem nachstehenden Hydrazid u. HNO_2. — *m-Benzoldisulfonhydrazid*, $C_6H_{10}O_4N_4S_2$, aus m-Benzoldisulfonchlorid u. Hydrazinhydrat durch 6—8-std. Stehen. Krystalle aus W. F. 145° (Zers.). *$AgNO_3$-Verb.*, $C_6H_{10}O_4N_4S_2 \cdot 2\,AgNO_3$, aus den Komponenten in A.; unbeständig. *Dibenzalverb.*, $C_{20}H_{18}O_4N_4S_2$, aus den Komponenten in W. Tafeln aus verd. A. F. 171°. *Diacetonverb.*, $C_{12}H_{18}O_4N_4S_2 + {}^1/_2\,C_3H_6O$; Pulver aus Aceton, F. 149° (Zers.). — *m-Benzoldisulfondi-p-xylidid*, $C_{22}H_{24}O_4N_2S_2$, aus m-Benzoldisulfonazid u. p-Xylol, 6 Stdn. zum Sieden erhitzt. Umständliche Reinigung erforderlich; amorphes Prod. — *m-Benzoldisulfonamid*, $C_6H_8 \cdot O_4N_2S_2$, aus m-Benzoldisulfonazid u. Dimethylanilin, bei 130—135°. Blätter aus W. F. 228—229°. — *p,p'-Tetramethyldiaminodiphenylmethan*, $C_{17}H_{22}N_2$, neben vorst. Verb. Krystalle aus A. F. 90—91°. — *m-Phenylendisulfodiaminotetramethyldianilin*, $C_{22}H_{26}O_4N_4S_2$, neben vorst. Verbb.; nicht ganz rein erhalten; violettes Pulver, F. gegen 210° nach vorherigem Erweichen. — *Acetylsulfanilsäure-p-xylidid*, $C_{16}H_{18}O_3N_2S$, aus Acetylsulfanilsäureazid (nach Curtius u. Stoll, vgl. Journ. prakt. Chem. [2] 112

[1925]. 117) u. p-Xylol bei 8-std. schwachem Sieden. Nadeln aus Bzl. F. 230°. — *α-Naphthalinsulfonazid*, $C_{10}H_7O_2N_3S$, aus α-Naphthalinsulfonchlorid u. NaN_3 in verd. A. Monokline Krystalle aus A., F. 53°; oder aus dem folgenden Hydrazid u. HNO_2. — *α-Naphthalinsulfonhydrazid*, $C_{10}H_{10}O_2N_2S$, aus dem Chlorid u. Hydrazinhydrat in A. Nadeln aus A. F. 123° (Zers.). *Hydrochlorid*, $C_{10}H_{11}O_2N_2SCl$, F. 142°. *Benzalverb.*, $C_{17}H_{14}O_2N_2S$, aus den Komponenten in verd. A. Krystalle aus wenig A. F. 153° (Zers.). *Acetonverb.*, $C_{13}H_{14}O_2N_2S$, aus den Komponenten in A. Nadeln, F. 165°. — *α-Naphthalinsulfon-p-xylidid*, $C_{18}H_{17}O_2NS$, aus α-Naphthalinsulfonazid u. p-Xylol durch 6-std. Kochen; schwach gelbliche Krystalle aus A. F. 159°. — *1-α-Naphthalinsulfon-4-carbonsäureäthylester-5-triazolon* (*α-Naphthalinsulfonaminodiazomalonsäureäthylester*), $C_{15}H_{13}O_5N_3S$, aus Natriummalonsäurediäthylester u. α-Naphthalinsulfonazid in A. Beim Ansäuern Krystalle, die aus A. zu Nadeln umkrystallisiert werden. F. 140° (Zers.); l. in Alkalien, NH_3, Hydrazin u. organ. Basen zu Salzen des *1-α-Naphthalinsulfon-4-carbonsäureäthylester-5-oxytriazols*, $C_{15}H_{13}O_5N_3S$; *Na-Salz*, $C_{15}H_{12}O_5N_3SNa$, aus dem festen Ester u. alkoh. Na-Äthylatlsg. Tafeln aus W. F. 178° (Zers.); *NH_4-Salz*, $C_{15}H_{16}O_5N_4S$, aus den Komponenten; Tafeln aus A. F. 158° (Zers.). *Diammoniumsalz*, $C_{15}H_{17}O_5N_5S$, aus dem Ester u. Hydrazinhydrat in A. F. 135° (Zers.). *Ba-Salz*, $C_{30}H_{24}O_{10}N_6S_2Ba$, aus dem Na-Salz u. $BaCl_2$. Mikrokrystalline Nadeln. F. 192° (Zers.). *Piperidinsalz*, $C_{20}H_{18}O_5N_4S$, aus den Komponenten in A. Gelbgrüne Tafeln; F. 167° (Zers.). *Ag-Salz*, $C_{15}H_{12}O_5N_3SAg$, aus dem Na-Salz u. $AgNO_3$; amorpher, käsiger Nd.; im Lichte schnell rosa. *Fe-Salz* flockiggelb. *Hg-Salz* schnell dunkel. *Co-Salz* rosa. *Cu-Salz* hellgrün, in W. zersetzlich. — *1-α-Naphthalinsulfon-4-carbonsäure-5-oxytriazol* (bzw. *1-α-Naphthalinsulfon-4-carbonsäure-5-triazolon* bzw. *α-Naphthalinsulfonaminodiazomalonsäure*), $C_{13}H_9O_5N_3S$, aus vorst. Diazoester u. NaOH in A.; durch Kochen entsteht ein Nd. des Na-Salzes des Oxytriazols; Ansäuern führt zur Diazosäure (Triazolon); Krystalle aus Bzl. *Di-Na-Salz*, $C_{13}H_7O_5N_3SNa_2$, Nadeln, die bei 197° verpuffen. *Ba-Salz* amorph, *Fe-Salz* gelb, *Co-Salz* hellrosa flockig, *Hg-Salz* amorph, leicht zersetzlich, *Ag-Salz* unbeständig. — *α-Naphthalinsulfonaminoglykolsäure*, $C_{12}H_{11}O_4NS$, aus vorst. Diazosäure durch Kochen mit W. Tafeln aus W. F. 210°. — *Ammoniumsalz des 1-α-Naphthalinsulfon-4-carbonamid-5-oxytriazols*, $C_{13}H_{13}O_4N_5S$, aus vorst. Diazoester u. überschüssigem konz. wss. NH_3 durch mehrtägiges Stehenlassen. Krystalle des NH_4-Salzes, aus W. umkrystallisierbar. F. 179° (Zers.). — *1-α-Naphthalinsulfon-4-carbonamid-5-oxytriazol*, $C_{13}H_{10}O_4N_4S$, aus vorst. Verb. beim Ansäuern; flockig, lagert sich sofort in *4-α-Naphthalinsulfonamidocarbon-5-oxytriazol*, $C_{13}H_{10}O_4N_4S$, um; Prismen aus A. F. 177° (Zers.). — *1-α-Naphthalinsulfon-4-carbonsäureäthylester-5-oxytriazol*, $C_{15}H_{13}O_5N_3S$, aus dem Diazoester u. Hydrazinhydrat (vgl. oben). — *Bisdiammoniumsalz des 1-Amino-4-α-naphthalinsulfonamidocarbon-5-oxytriazols*, $C_{13}H_{19}O_4N_9S$, aus dem Diazoester u. überschüssigem wasserfreiem Hydrazin, durch längeres Stehen, Täfelchen, F. 185°. — *1-Amino-4-α-naphthalinsulfonamidocarbon-5-oxytriazol*, $C_{13}H_{11}O_4N_5S$, aus vorst. Verb. beim Ansäuern. Nadeln aus A. F. 168° (Zers.). *Benzalverb.*, $C_{20}H_{15}O_4N_5S$, aus der N-Aminoverb. in W., Benzaldehyd u. einem Tropfen HCl. Mikrokrystallines Pulver. F. 203° (Zers.). — *Diammoniumsalz des 1-Amino-4-hydrazidocarbon-5-oxytriazols*, $C_3H_{10}O_2N_8$, aus dem Diazoester u. überschüssigem Hydrazinhydrat ohne Lösungsm., 4 Stdn. bei 95° im Einschlußrohr (daneben *α-Naphthalinsulfonamid*, F. 153°; Blättchen); Prismen aus W. mittels A. F. 210° (Zers.). *Freie Base*, $C_3H_6O_2N_6$, aus vorst. Salz u. verd. HCl, Blättchen, die verpuffen. *Dibenzalverb.*, $C_{17}H_{14}O_2N_6$, aus den Komponenten in W. unter Zugabe von etwas Säure; Nadeln aus viel A. F. 201° (Zers.). *Di-o-oxybenzalverb.*, $C_{17}H_{14}O_4N_6$, analog mit Salicylaldehyd, Flocken, F. 207° (Zers.). *Di-o-nitrobenzalverb.*, $C_{17}H_{12}O_6N_8$, analog mit o-Nitrobenzaldehyd, orangegefärbtes mikrokrystallines Pulver. F. 211° (Zers.). — *β-Naphthalinsulfon-p-xylidid*, $C_{18}H_{17}O_2NS$, aus β-Naphthalinsulfonazid (nach CURTIUS u. LORENZEN, Journ. prakt. Chem. [2] **58** [1898]. 186) u. p-Xylol; Krystalle, F. 118°. — *β-Naphthalinsulfon-α-naphthalid*, $C_{20}H_{15}O_2N$, analog vorst. Verb. aus Naphthalin. Krystalle aus A. F. 179°. — *α-Naphthylaminhydrochlorid*, $C_{10}H_{10}NCl$, aus vorst. Verb. beim Spalten mit konz. HCl im Rohr bei 125°. — *β-Naphthalinsulfon-o-phenylendiamin*, $C_{16}H_{14}O_2N_2S$, aus dem Azid u. Anilin, 8 Stdn. bei 125—160° (neben *β-Naphthalinsulfonamid*, F. 215°, Krystalle aus A.). Nadeln aus A. F. 182°. — *o-Phenylendiamin*, $C_6H_8N_2$, aus vorst. Verb. beim Spalten mit konz. HCl, 8 Stdn. im Rohr bei 125°. *Dibenzoylverb.*, $C_{20}H_{16}O_2N_2$, aus vorst. Verb. u. Benzoylchlorid. — *β-Naphthalinsulfonanilid*, $C_{16}H_{13}O_2NS$, neben vorst. β-Naphthalinsulfon-o-phenylendiamin, Krystalle aus A. F. 132°. — *β-Naphthalinsulfonaminomonomethylanilin*, $C_{17}H_{16}O_2N_2S$, aus dem Azid u. Monomethylanilin,

6—7 Stdn. bei 125—130°; nicht rein erhalten. — *β-Naphthalinsulfon-p-aminodimethylanilin*, $C_{18}H_{18}O_2N_2S$, aus dem Azid u. Dimethylanilin; nicht rein erhalten. — *β-Dinaphthyldisulfid*, $C_{20}H_{14}S_2$, neben vorst. Verb.; Schuppen aus A. F. 137°. — *p,p'-Tetramethyldiaminodiphenylmethan*, $C_{17}H_{22}N_2$ (vgl. oben), neben vorst. Verb. Daneben als Hauptprod. *β-Naphthalinsulfonamid*. — *β-Naphthalinsulfonaminopyridin*, $C_{15}H_{12}O_2N_2S$, aus dem Azid u. Pyridin, Tafeln aus A. F. 198°. *Hydrochlorid*, $C_{15}H_{13}O_2N_2SCl$, Krystalle, F. 193° (Zers.). *Nitrat*, $C_{15}H_{13}O_5N_3S$, Nadeln, F. 156°. *Pikrat*, $C_{21}H_{15}O_9N_5S$, gelbe Nadeln, F. 192°. — *1-β-Naphthalinsulfon-4-carbonsäureäthylester-5-oxytriazol*, $C_{15}H_{13}O_5 \cdot N_3S$, aus dem Azid u. Malonsäurediäthylester in Ggw. von Na-Alkoholat oder NaOH unter Kühlung. Man erhält das Mono-Na-Salz. — *β-Naphthalinsulfonaminodiazomalonsäureäthylester* (bzw. *1-β-Naphthalinsulfon-4-carbonsäureäthylester-5-triazolon*), $C_{15}H_{13}O_5N_3S$, aus vorst. Verb. durch Ansäuern. Schwach gelbe, prismat. Strahlenbündel aus A. F. 127°. *Na-Salz*, $C_{15}H_{12}O_5N_3SNa$, Krystalle aus A. F. 142° (Zers.). *NH_4-Salz*, $C_{15}H_{16}O_5N_4S$, schwach gelbe Krystalle, F. 153° (Zers.). *Ba-Salz*, $C_{30}H_{24}O_{10} \cdot N_6S_2Ba$, aus dem Na- oder NH_4-Salz u. $BaCl_2$. *Diammoniumsalz*, $C_{15}H_{17}O_5N_5S$, aus der alkoh. Lsg. des Diazoesters u. Hydrazinhydrat; Nadeln aus A. F. 133°. *Ag-Salz* zersetzlich. Ebenso das gelbe *Fe-Salz* u. das grüne *Cu-Salz*. — *β-Naphthalinsulfaminodiazomalonsäure*, $C_{13}H_9O_5N_3S$, aus dem Diazoester u. 10%ig. NaOH auf dem W.-Bad, unbeständig, Zers.-Punkt zwischen 132 u. 137°. — *β-Naphthalinsulfonaminoglykolsäure*, $C_{12}H_{11}O_4NS$, aus vorst. Säure durch Kochen mit W. Blättchen, F. 147°. — *Ammoniumsalz des 1-β-Naphthalinsulfon-4-carbonamid-5-oxytriazols*, $C_{13}H_{13}O_4N_5S$, aus vorst. Diazoester u. konz. wss. NH_3 bei mehrtägigem Stehen. Schwach gelbe Krystalle aus A. F. 178° (Zers.). — *4-β-Naphthalinsulfonamidocarbon-5-oxytriazol*, $C_{13}H_{10}O_4N_4S$, aus vorst. Verb. beim Ansäuern. Krystalle aus Chlf. F. 169° (Zers.). — *Diammoniumsalz des 1-β-Naphthalinsulfon-4-carbonsäureäthylester-5-oxytriazols*, $C_{15}H_{17}O_5N_5S$, aus dem Diazoester u. Hydrazinhydrat; vgl. oben. — *Bisdiammoniumsalz des 1-Amino-4-β-naphthalinsulfonamidocarbon-5-oxytriazols*, $C_{13}H_{19}O_4N_9S$, aus dem Diazoester u. wasserfreiem Hydrazin in absol. A. Schwach gelbe Prismen aus verd. A. F. 198° (Zers.). *Freie Verb.*, $C_{13}H_{11}O_4N_5S$, aus vorst. Salz u. verd. HCl. Krystallines Pulver, F. 171° (Zers.). *Benzalverb.*, $C_{20}H_{15}O_4N_5S$, aus den Komponenten aus viel h. verd. A. F. 200° (Zers.). *Acetonverb.*, $C_{16}H_{15}O_4N_5S$, gelbe Nadeln, F. 184°. — *Diammoniumsalz des 1-Amino-4-hydrazidocarbon-5-oxytriazols*, $C_3H_{10}O_2N_8$, aus dem Diazoester u. überschüssigem Hydrazinhydrat, 5 Stdn. im Rohr bei 100°. Zu Rosetten vereinigte Nadeln, aus W. durch Zusatz von A. F. 207° (Zers.). *Freie Verb.*, $C_3H_6O_2N_6$, aus vorst. Salz durch Ansäuern mit verd. HCl. Verpufft bei 230°. Ident. mit dem aus der α-Verb. erhaltenen Prod. (vgl. oben). — *1,5-Naphthalindisulfonazid*, $C_{10}H_6O_4N_6S_2$, aus 1,5-Naphthalindisulfonchlorid u. NaN_3 in verd. A. Krystalle aus Eg. oder Chlf. F. 177°. Bei 190° Verpuffung. Oder aus dem nachstehenden Hydrazid u. $NaNO_2$ in Eg. — *1,5-Naphthalindisulfonhydrazid*, $C_{10}H_{12}O_4N_4S_2$, aus dem Chlorid u. Hydrazinhydrat in A. Krystalle, die auf dem Spatel beim Erhitzen verpuffen. *Dichlorid*, $C_{10}H_{14}O_4N_4Cl_2S_2$, aus den Komponenten; Nadeln. *Disulfat*, $C_{10}H_{16}O_{12}N_4S_4$, analog. *Dinitrat*, $C_{10}H_{14}O_{10}N_6S_2$, analog; gelbe Prismen. *Dinatriumsalz*, $C_{10}H_{10}O_4N_4S_2Na_2$, aus dem Hydrazid, in W. suspendiert, u. verd. NaOH. Gelbe Nadeln. *Dibenzalverb.*, $C_{24}H_{20}O_4N_4S_2$, aus den Komponenten in verd. HCl. Schwach gelbe Nadeln aus Aceton oder Eg. F. 228° (Zers.). *Diacetonverb.*, $C_{16}H_{20}O_4N_2S_2$, Nadeln, F. 201—202° (Zers., nach vorherigem Sintern). — *1,5-Naphthalindisulfinsäure*, $C_{10}H_8O_4S_2$, aus dem Sulfonchlorid u. Zn-Staub, aus dem Na-Salz des Hydrazids der Sulfonsäure durch verd. HCl, aus dem Azid der Sulfonsäure u. Hydrazinhydrat in der Wärme. Reinigung durch Lösen in wenig Sodalsg. u. Fällen mit konz. HCl unter Eiskühlung. Blättchen, F. 166—167°. *Ammoniumsalz*, $C_{10}H_{14}O_4N_2S_2$, Prismen. *Diammoniumsalz*, $C_{10}H_{16}O_4N_4S_2$, aus dem Azid u. Hydrazinhydrat in A. Prismen aus absol. A. F. 194°. *Ferrisalz*, $C_{30}H_{18}O_{12}S_6Fe_2$, aus dem NH_4-Salz u. $FeCl_3$ in W. Amorpher, ziegelroter Nd. — *1,5-Naphthalindisulfonsäuremonoäthylester*, $C_{12}H_{12}O_6S_2$, aus dem Chlorid u. absol. A. Flocken aus CCl_4 oder absol. A. F. 147°. *Pyridinsalz*, $C_{17}H_{17}O_6NS_2$, aus den Komponenten, Nadeln, F. 242°. — *1,5-Naphthalindisulfon-p-xylidid*, $C_{26}H_{26}O_4N_2S_2$, aus dem Azid u. p-Xylol durch 5-std. Kochen. Mikrokrystallines Pulver aus A. durch Zusatz von W. — *1-(1,5-Naphthalindisulfon)-bis-4-carbonsäureäthylester-5-oxytriazol* [bzw. *1-(1,5-Naphthalindisulfon)-biscarbonsäureäthylester-5-triazolon* bzw. *1,5-Naphthalindisulfaminodiazomalonsäureäthylester*], $C_{20}H_{18}O_{10} \cdot N_6S_2$, aus dem Azid u. Malonsäurediäthylester in Ggw. von Na-Alkoholat, 1/2 Stde. auf dem W.-Bad. *Triazolon* (oder *Diazoester*) krystallisiert aus Chlf. u. A. in grünlichgelben Nadeln, F. 216° (Zers.). Als Kondensationsmittel dient auch NaOH in der

Kälte. *Na-Salz des Triazols*, $C_{20}H_{16}O_{10}N_6S_2Na_2$, Blättchen aus W. Zers. bei 210—211° nach Sintern. *K-Salz*, $C_{20}H_{16}O_{10}N_6S_2K_2$, aus dem Na-Salz u. KCl, gelbliche Prismen. *NH_4-Salz*, $C_{20}H_{24}O_{10}N_8S_2$, Prismen, F. 181° (Zers.). *Pyridinsalz*, $C_{30}H_{28}O_{10}N_8S_2$, aus dem Na-Salz u. Pyridin in verd. HCl. Gelbliche Prismen aus Chlf., oder aus dem Triazolon in Pyridin. F. 188°. *Ag-* u. *Cu-Salz* rasch zers. — *1-(1,5-Naphthalindisulfon)-bis-4-carbonsäure-5-oxytriazol* [bzw. *1-(1,5-Naphthalindisulfon)-bis-4-carbonsäure-5-triazolon* bzw. *1,5-Naphthalindisulfaminodiazomalonsäure*], $C_{16}H_{10}O_{10}N_6S_2$, aus vorst. Ester durch Verseifen. Nadeln, unbeständig. — *1,5-Naphthalindisulfaminoglykolsäure*, $C_{14}H_{14}O_8N_2S_2$, aus vorst. Verb. durch Kochen mit W. Nadeln, F. 247—248° (Zers.). — *1,5-Naphthalindisulfonamid*, $C_{10}H_{10}O_4N_2S_2$, aus vorst. Verb. durch Hydrolyse mit konz. HCl. Blättchen. — *NH_4-Salz des 1,5-Naphthalindisulfonbis-4-carbonamid-5-oxytriazols*, $C_{16}H_{18}O_8N_{10}S_2$, aus vorst. Diazoester u. konz. wss. NH_3, 2 Stdn. bei 90—100° in der Bombe. Tafeln, F. 196—197°. — *4-(1,5-Naphthalindisulfonamidocarbon)-bis-5-oxytriazol*, $C_{16}H_{12}O_8N_8S_2$, aus vorst. Salz mit verd. HCl. Krystalle durch Lösen in NH_4OH u. Fällen mit verd. HCl in der Kälte, F. 202°. — *β-Anthrachinonsulfonazid*, $C_{14}H_7O_4N_3S$, aus dem Chlorid u. NaN_3 in verd. A. Gelbe Blätter aus 96%ig. A. F. 153°. — *β-Anthrahydrochinonsulfonhydrazid* (bzw. *β-Oxanthranolsulfonhydrazid*), $C_{14}H_{10}O_4N_2S$ (bzw. $C_{14}H_{12}O_4N_2S$), aus dem β-Anthrachinonsulfonchlorid u. Hydrazinhydrat mit wenig W. Rote Flocken aus 96%ig. A. F. 222—223°. *Acetonverb.* Gelbe Krystalle aus Aceton, F. 165°. — *β-Anthrachinonsulfon-p-xylidid*, $C_{22}H_{17}O_4NS$, aus dem Azid u. p-Xylol durch 5-std. Kochen. Braune Nadeln aus A. F. 200°. — *1-(β-Anthrachinonsulfon)-4-carbonsäureäthylester-5-oxytriazol* [bzw. *1-(β-Anthrachinonsulfon)-4-carbonsäureäthylester-5-triazolon* bzw. *β-Anthrachinonsulfaminodiazomalonsäureäthylester*], $C_{19}H_{13}O_7N_3S$, aus dem Azid u. Malonsäurediäthylester in A. in Ggw. von Na-Alkoholat. Krystalle des Triazolon- bzw. Diazoesters aus Eg. u. absol. A. F. 183° (Zers.). (Journ. prakt. Chem. [2] **125**. 303—424. April 1930. Heidelberg, Univ.) A. HOFFMANN.

Theodor Curtius und **Wilhelm Dörr**, *Einwirkung von Carbaminazid auf Fumarsäureester.* Carbaminazid gehört nach CURTIUS u. SCHMIDT (C. **1923**. III. 368) zu den „starren" Aziden. Der „starre" Rest $NH_2CON<$ tritt auch mit den *Fumarsäureestern* in Rk. *Fumar-* u. *Maleinsäurediäthylester* liefern ein Prod., für das die Formeln I u. II in Frage kommen. Vff. entscheiden sich für I, da II bei der Hydrolyse Harnstoff u. Oxalessigsäure bzw. deren Spaltprodd. liefern müßte, die indessen nicht beobachtet werden konnten. Neben I entsteht ein dickes Öl, das bei kurzem Erwärmen mit verd. HCl ein Prod. liefert, das mit I isomer ist u. auch aus diesem durch kurzes Erwärmen mit HCl entsteht, während längeres Erwärmen zu *Diaminobernsteinsäure* führt. Vff. halten das isomere Prod. für *Carbodiaminobernsteinsäurediäthylester* (III). Aus I, *Amidocarboniminobernsteinsäurediäthylester*, erhalten Vff. durch alkoh. Kali ein *Esterkaliumsalz*, das mit HCl den freien *Iminobernsteinsäuremonoäthylester* liefert, der auch aus I durch Lösen in Soda u. Ansäuern erhalten wird u. der schon von LEHRFELD (Ber. Dtsch. chem. Ges. **14** [1881]. 1822) u. POLIAKOFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25** [1892]. 731) dargestellt wurde. Der Ester liefert mit Hydrazin ein *Hydrazindiammoniumsalz*, das mittels HCl in *Iminosuccinhydrazidsäure* (IV) übergeht. Daraus entsteht mittels $NaNO_2$ in stark salzsaurer Lsg. die beständige *Iminosuccinazidsäure*. Den beiden isomeren *Estern* I u. III entsprechen auch 2 isomere *Hydrazide*, die nebeneinander aus dem reinen *Ester* I erhalten werden, während aus III nur der dazugehörige Ester entsteht. Die *Hydrochloride* beider *Hydrazide* geben die HCl schon im Vakuum über Kali ab. Das *Hydrazid von* I kann mittels $NaNO_2$ in saurer Lsg. in das *Diazid* übergeführt werden, das sich leicht zersetzt u. mittels Anilin in Ä. in das *Dianilid* verwandelt wird.

I $NH_2CON<\begin{matrix}CH\cdot COOC_2H_5\\ |\\ CH\cdot COOC_2H_5\end{matrix}$ II $NH_2CO\cdot N{=}C\begin{matrix}COOC_2H_5\\ |\\ CH_2COOC_2H_5\end{matrix}$

III $CO<\begin{matrix}NHCHCOOC_2H_5\\ |\\ NHCHCOOC_2H_5\end{matrix}$ IV $NH<\begin{matrix}CH\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2\\ |\\ CH\cdot COOH\end{matrix}$

Versuche. *Amidocarboniminobernsteinsäurediäthylester*, $C_9H_{14}O_5N_2$ (I), aus Carbaminazid u. Fumar- oder Maleinsäurediäthylester, 12 Stdn. auf dem W.-Bade, unter vermindertem Druck (80—100 mm); Verreiben mit k. A. u. im Vakuum stehen lassen. Rhomb. Blättchen aus A. F. 154°. (Aus verd. HCl Lanzetten.) — *Carbodiaminobernsteinsäurediäthylester*, $C_9H_{14}O_5N_2$ (III), neben vorst. Verb., oder aus der vorst. Verb. durch Erwärmen mit verd. HCl auf dem W.-Bad. Krystalle aus h. W., F. 93°. — *Diaminobernsteinsäure*, $C_4H_8O_4N_2$, aus Verb. I bei 20 Minuten langem Erwärmen mit

verd. HCl auf dem W.-Bade. Blättchen, F. 246° (Zers. bei 250°). — *Iminobernsteinsäuremonoäthylestersaures K*, $C_6H_8O_4NK$, aus I in abs. A. u. alkoh. Kali, 3—4 Stdn. in der Kälte. Hygroskop., leicht gelbes Pulver aus A. beim Eindunsten. F. unscharf 180°. — *Iminobernsteinsäuremonoäthylester*, $C_6H_9O_4N$, aus vorst. Verb. durch Eintragen in verd. HCl; Rhomben aus 20 Teilen h. W., F. 73°; oder aus I durch Lösen in Sodalsg. u. Neutralisieren mit HCl; oder aus I durch zweimaliges Abrauchen mit konz. HCl; oder aus den Rückständen von I durch Aufkochen mit kalt gesätt. Sodalsg. u. Neutralisieren mit HCl. — *Iminobernsteinsäuremonoäthylesteranhydrid*, $C_6H_7O_3N$, aus vorst. Verb. im Exsiccator, F. 93°. — *Iminosuccinhydrazidsäure*, $C_4H_7O_3N_3$ (IV), aus vorst. Verb. oder der Säure u. wasserfreiem Hydrazin in A., 2 Stdn. auf dem W.-Bad. Nadeln des Diammoniumsalzes aus h. W., die in W. suspendiert werden u. bis zur Sättigung der Lsg. mit HCl-Gas behandelt werden. Nadeln aus h. W. *Diammoniumsalz*, $C_4H_{11}O_3N_5$; Nadeln; *Benzalverb.*, $C_{11}H_{11}O_3N_2$, aus vorst. Verb. u. Benzaldehyd in verd. HCl. In allen Mitteln fast unl. Kein F. — *Iminosuccinazidsäure*, $C_4H_4O_3N_4$, aus IV, in konz. HCl gel., u. $NaNO_2$; explosiv; beständig beim Kochen in Bzl. — *Amidocarboniminobernsteinsäuredihydrazid*, $C_5H_{10}O_3N_6$, aus I u. Hydrazinhydrat in A.; der krystallin. Nd. wird mit A. u. Ä. ausgewaschen u. mit wenig h. W. mehrfach ausgezogen. Rückstand gibt aus viel h. W. Nadeln. Verb. verkohlt oberhalb 350°; *Hydrochlorid*, $C_5H_{11}O_3N_6Cl$; aus den Komponenten; *Dibenzalverb.*, $C_{19}H_{18}O_3N_6$, aus den Komponenten in verd. HCl; amorphes Prod. F. ca. 330° (Zers.). — *Carbodiaminobernsteinsäuredihydrazid*, $C_5H_{10}O_3N_6$, aus den wss. Auszügen vorst. Dihydrazids oder aus III u. Hydrazinhydrat in alkoh. Lsg., hellgelbe Nadeln aus W.; kein F.; *Hydrochlorid*, $C_5H_{11}O_3N_6Cl$, aus den Komponenten; *Dibenzalverb.*, $C_{19}H_{18}O_3N_6$, F. 310°. — *Aminocarboniminobernsteinsäurediazid*, $C_5H_4O_3N_8$, aus Amidocarboniminobernsteinsäuredihydrazid, in konz. HCl gel. u. mit Ä. überschichtet, u. $NaNO_2$ bei —10°; unbeständig. — *Amidocarboniminobernsteinsäuredianilid*, $C_{17}H_{16}O_3N_4$, aus vorst. Verb. in äther. Lsg. u. Anilin. Krystallines Pulver, unl. in allen Mitteln; kein F. (Journ. prakt. Chem. [2] **125**. 425—43. April 1930. Heidelberg, Univ.) A. HOFFMANN.

Theodor Curtius und **Wilhelm Sieber**, *Einwirkung von Carbaminazid auf Acetessigester, Äthylacetessigester, Acetondicarbonester und Azodicarbonester.* Im Gegensatz zur Rk. zwischen *Carbaminazid* u. Malonester, bei der neben Zerfallsprodd. Mono- u. Diureidomalonester entstehen (CURTIUS, C. **1923**. III. 362), erhalten Vff. bei der Einw. von *Carbaminazid* auf *Acetessigester, Äthylacetessigester, Acetondicarbonester* u. *Azodicarbonester*, die alle besonders reaktionsfähige Methylen-H-Atome besitzen, keine entsprechenden Anlagerungsprodd. Mit *Acetessigester* entstehen neben N_2 viel CO_2, Spuren N_3H u. *Allophansäureäthylester* geringe Mengen eines unerkannten Prod. *Äthylacetessigester* u. *Acetondicarbonester* lieferten N_2, CO_2, etwas N_3H u. geringe Mengen von *Cyanursäure*, dagegen keinen Allophansäureester. *Azodicarbonester* sollte erwartungsgemäß ein *Triimid* I liefern. Mit dem Methylester wurde statt dessen neben N_2, CO_2 u. N_3H *Allophanester* erhalten. Beim Äthylester führte die Rk. zu einem ungeklärten *Zwischenprod.* $C_6H_{11}O_4N_3$, aus dem durch vielfaches Umkrystallisieren *Allophansäureäthylester* erhalten wurde. Aus dem C_6-Körper wurde über das Ag-Salz die *Säure* $C_5H_7O_3N_3$, vielleicht II, ein Kondensationsprod. von *Isocyansäure* u. *Allophansäureäthylester*, erhalten. Daneben bildet sich noch in geringer Menge *Iminodicarbonsäurediäthylester*, ein Zerfallsprod. des Azoesters; auf den Zerfall deutet auch die N_2-Menge, die etwa doppelt so groß ist, wie für die Abspaltung von 1 Mol. N_2 aus *Carbaminazid* berechnet wird.

$$\text{I}\quad NH_2CON\begin{matrix}NCO_2R\\ NCO_2R\end{matrix}\qquad\qquad \text{II}\quad NH{=}C{=}NCONHCO_2C_2H_5$$

Versuche. *Allophansäureäthylester*, $C_4H_8O_3N_2$, aus Acetessigester u. Carbaminazid auf dem W.-Bad am Rückflußkühler unter Feuchtigkeitsausschluß. 50 Stdn. Krystalle aus absol. A., F. 191°, oder aus nachstehend beschriebenem Körper $C_6H_{11}O_4N_3$ durch mehrfaches Umkrystallisieren. — *Verb.* $C_6H_{11}O_4N_3$, aus Carbaminazid u. Azodicarbonester (nach DIELS u. FRITZSCHE dargestellt, C. **1911**. II. 1782) auf dem W.-Bad; Krystalle aus A. F. 173°. — *Silbersalz*, $C_5H_6O_3N_3Ag$, aus vorst. Verb. in W. u. $AgNO_3$. — *Verb.* $C_5H_7O_3N_3$, nicht ganz rein aus vorst. Verb. durch Zers. mittels H_2S. — *Iminodicarbonsäurediäthylester*, $C_6H_{11}O_4N$, aus den Filtraten von Verb. $C_6H_{11}O_4N_3$ durch Dest. im Vakuum, Fraktion: Kp.$_{17}$ 120—150°. Krystalle aus Ä. F. 50°. Daneben findet sich *Hydrazodicarbonester*. — *Allophansäuremethylester*, $C_3H_6O_3N_2$, aus Carbaminazid u. Azodicarbonsäuredimethylester; 40 Stdn. auf dem

W.-Bad. Krystalle aus Methylalkohol oder W. F. 211°. — Daneben: *Hydrazodicarbonsäuredimethylester.* (Journ. prakt. Chem. [2] **125**. 444—57. April 1930. Heidelberg, Univ.) A. Hoffmann.

Theodor Curtius und **Henry Meier**, *Einwirkung von Phenylcarbaminazid auf Malonester.* Vff. versuchen, den „starren" Rest $C_6H_5NH \cdot CO \cdot N<$ des *Phenylcarbaminazids* mit Malonester unter Bldg. von *Phenylureido-* u. *Diphenylureidomalonester* in Rk. zu bringen. Die Verss. lieferten statt dessen *symm. Diphenylharnstoff* oder bei anderer Arbeitsweise ein Prod., das Vff. für *Diphenylurazol* halten u. für dessen Bldg. sie ein Schema geben.

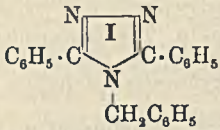
Versuche. *Diphenylurazol*, $C_{14}H_{11}O_2N_3$, aus Phenylcarbaminazid u. Malonester bei 130° bis zur Beendigung der Gasentw.; der Malonester wird im Vakuum abdest., Rückstand in verd. NaOH gel., filtriert u. mit H_2SO_4 ein gelbliches Prod. ausgefällt. F. 115° (nach Erweichen bei 75—90°). Filtrat mit NaOH neutralisiert u. mit Ä. extrahiert. Gelbliche Krystalle, F. 140° (nach Sintern bei 110—120°). Beide Prodd. halten Vff. für Diphenylurazol. — *symm. Diphenylharnstoff*, $C_{13}H_{12}ON_2$, aus den gleichen Prodd. wie vorst. Verb. bei 110° bei einer Dauer von 95—100 Stdn., Krystalle aus verd. A., F. 236°. (Journ. prakt. Chem. [2] **125**. 458—63. April 1930. Heidelberg, Univ.) A. Hoffmann.

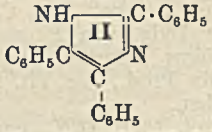
Theodor Curtius und **Wilfrid Klavehn**, *Einwirkung von Benzylazid auf Barbitursäure.* Vff. stellen *Benzylaminobarbitursäure* (*Benzyluramil*), von Möhlau u. Litter (Journ. prakt. Chem. [2] **73** [1906]. 478) durch Erhitzen von Benzylamin mit Dialursäure erhalten, durch Erhitzen von *Benzylazid* mit *Barbitursäure* dar, wobei der „starre" Rest $C_6H_5CH_2N<$ mit einem der beweglichen Methylenwasserstoffe in Rk. tritt.

Versuche. *Benzyluramil*, $C_{11}H_{11}O_3N_3$, aus Benzylazid u. wasserfreier Barbitursäure, 3 Stdn. bei 165°, Lösen in verd. NaOH, überschüssiges Benzylazid mit Ä. ausschütteln, alkal. Lsg. in h. H_2SO_4 eingießen; gefärbter Nd., der durch Aufkochen in H_2SO_3 rein weiß wird. F. 278°. An der Luft Rotfärbung. (Journ. prakt. Chem. [2] **125**. 464—65. April 1930. Heidelberg, Univ.) A. Hoffmann.

Theodor Curtius und **Kurt Raschig**, *Über die Einwirkung von Benzylazid auf Bernsteinsäureester, Fumarsäureester und Acetyldicarbonsäureester. Benzylazid* reagiert mit *Bernsteinsäureester* nicht, wie erwartet wurde, unter Bldg. von *Benzylaminobernsteinsäure*; vielmehr wurde der Ester fast quantitativ zurückgewonnen; aus dem Benzylazid dagegen hatten sich *Benzyldiphenylpyrrodiazol* (I), *Lophin* (*Triphenylglyoxalin*) (II) u. geringe Mengen von *Benzalbenzylamin* gebildet. Ihre Entstehung erklären Vff. wie folgt: Aus Benzylazid bilden sich zwei „starre Reste" (III u. IV), durch deren Zusammentritt *Benzalbenzylamin* entsteht. III vermag in eine *Iminoform* (V) überzugehen u. 2 H-Atome zu einem neuen „starren" Rest (VI) abzuspalten; zwei Reste VI treten dann mit einem Rest III zu *Benzyldiphenylpyrrodiazol* (I), mit einem Rest IV zu *Lophin* (II) zusammen. — Aus *Benzylazid* u. *Fumarsäureestern* sollten sich *Benzyliminobernsteinsäureester* bilden. Erhalten wurden aber *Dibenzyloxamid* u. das *Benzylaminsalz der Benzyloxaminsäure* (Hollemann, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **13** [1884]. 414), deren Entstehung nicht geklärt ist. Der *Äthylester der Benzyloxaminsäure* (Thiele, Liebigs Ann. **376** [1910]. 249) gab mit Hydrazinhydrat *Benzyloxaminsäurehydrazid*, dieses mit $NaNO_2$ in salzsaurer Lsg. *Benzyloxaminsäureazid.* Das Azid ließ sich in Aceton mit *Anilin*, *p-Toluidin* u. *Benzylamin* in die entsprechenden *Amide*, mit *Methyl-*, *Äthyl-* u. *Benzylalkohol* in die *Urethane* überführen. Beim Erhitzen mit W. entsteht *Benzylharnstoff* [Zwischenprod. *Benzylallophansäure* (VII)]. — Läßt man *Benzylazid* u. *Fumarsäurediäthylester* vorsichtig miteinander reagieren, so erfolgt Aufrollung des Azidringes u. man erhält ein Prod., das mit Hydrazinhydrat *1-Benzyl-1,2,3-triazol-4,5-dihydro-4,5-dicarbonsäuredihydrazid* liefert, während bei Anwendung des Dimethylesters der krystallisierte *1-Benzyl-1,2,3-triazol-4,5-dihydro-4,5-dicarbonsäuredimethylester* erhalten wird, der mit Hydrazinhydrat gleichfalls das genannte Hydrazid bildet. Die freie Säure konnte aus den Estern nicht erhalten werden; ebensowenig gelang die Reindarst. des *Amids.* Dieses ging vielmehr größtenteils in das auch auf anderem Wege gewonnene *1-Benzyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäurediamid* über. Die Dehydrierung erfolgt wahrscheinlich durch die Luft, bei deren Ausschluß geringere Ausbeuten an dehydriertem Prod. erhalten wurden. Das ebengenannte Amid wird durch Umsetzung der aus *Benzylazid* u. *Acetylendicarbonsäureestern* gewonnenen *1-Benzyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäureester* mit NH_3 dargestellt. Mit Hydrazinhydrat liefern die Ester das *Hydrazid.* Verseifung der

Ester oder des Amids oder Oxydation des Hydrazids mit Br führt zur *1-Benzyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäure*, die beim Erhitzen CO_2 abspaltet unter Bldg. des *1-Benzyl-1,2,3-triazols*, das direkt aus *Benzylazid* u. *Acetylen* erhalten wurde. Analog entstand aus *Benzylazid* u. *Tolan 1-Benzyl-4,5-diphenyl-1,2,3-triazol.*





III $C_6H_5CH_2N<$
IV $C_6H_5CH<$
V $C_6H_5CH{=}NH-$
VI $C_6H_5C{=}N$

VII $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot COOH$

Versuche. *Benzyldiphenylpyrrodiazol*, $C_{21}H_{17}N_3$ (I), aus Benzylazid (nach CURTIUS u. EHRHARDT, C. **1922**. III. 556) u. Bernsteinsäurediäthylester, 11 Stdn. bei 180°. Rückstand vom Ausziehen mit h. verd. HCl; Nadeln aus A. oder Eg. F. 229°. — *Lophin* (*Triphenylglyoxalin*), $C_{21}H_{16}N_2$ (II), aus den salzsauren Auszügen vorst. Verb. krystallisiert ein Hydrochlorid, das in alkoh. Lsg. mittels NH_3 zers. wird. Nadeln, F. 274°. *Hydrochlorid*, $C_{21}H_{17}ON_2Cl$, Nadeln aus A. auf Zusatz von Ä. F. 155°. — *Benzalbenzylamin*, $C_{13}H_{13}N$, aus dem fl. Teil des Rk.-Prod. von I durch Dest. im Vakuum. Kp.$_{17}$ 190—200°. — *Dibenzyloxamid*, $C_{16}H_{16}O_2N_2$, aus Benzylazid u. Fumarsäurediäthylester, 4 Stdn. auf dem W.-Bad. Schuppen aus A. oder Bzl., F. 219°, oder aus Benzyloxaminazid (vgl. unten) u. Benzylamin in Aceton. Tafeln aus Eg., F. 219°. — *Benzyloxaminsaures Benzylamin*, $C_{16}H_{18}O_3N_2$, neben vorst. Verb. Nadeln aus A., F. 168°. — *Benzyloxaminsäure*, $C_9H_9O_3N$, aus vorst. Verb. u. konz. HCl, Nadeln aus Bzl., F. 128°. *Na-Salz*, $C_9H_8O_3NNa$, krystallin. Pulver, *NH_4-Salz*, $C_9H_{12}O_3N_2$; *Ag-Salz*, $C_9H_9O_3NAg$, aus dem NH_4-Salz u. $AgNO_3$, krystallisiert aus h. W. — *Benzyloxaminsäuremethylester*, $C_{10}H_{11}O_3N$, aus dem Ag-Salz der Säure u. CH_3J; feine Nadeln, F. 119°. — *Benzyloxaminsäureäthylester*, $C_{11}H_{13}O_3N$, analog vorst. Verb. Nadeln aus h. W., F. 48°; oder aus 3 Moll. Oxalsäurediäthylester u. 1 Mol. Benzylamin unter Schütteln u. Kühlen (Modifikation des Verf. von THIELE, LIEBIGS Ann. **376** [1910]. 250). — *Benzyloxaminsäurehydrazid*, $C_9H_{11}O_2N_3$, aus vorst. Ester u. Hydrazinhydrat in verd. A.; Blättchen aus verd. A., F. 192°. *Hydrochlorid*, $C_9H_{12}O_2N_3Cl$; Blättchen, F. 265°. *Benzalverb.*, $C_{16}H_{15}O_2N_3$, aus dem Hydrazid u. Benzaldehyd beim Schütteln in verd. HCl. Nadeln aus Chlf. oder Xylol, F. 228°. *Acetonverb.*, $C_{12}H_{15}O_2N_3$, aus dem Hydrazid durch Lösen in Aceton u. Eindunstenlassen. Nadeln aus wenig A., F. 138°. — *Benzyloxaminsäureazid*, $C_9H_8O_2N_4$, aus dem Hydrazid u. $NaNO_2$ in verd. HCl unter Kühlung. Blättchen aus Aceton durch Fällen mit W.; Verpuffen bei 80—90°. — *Benzyloxaminsäureanilid* (*Benzylphenyloxamid*), $C_{15}H_{14}O_2N_2$, aus dem in Aceton gel. Azid u. Anilin. Nadeln aus A., F. 173°. — *Benzyloxaminsäuretoluidid* (*Benzyl-p-tolyloxamid*), $C_{16}H_{16}O_2N_2$, aus dem Azid in Aceton u. p-Toluidin; Prismen aus h. A., F. 168°. — *Benzylallophansäure-p-toluidid* (*Benzyl-p-tolylbiuret*), $C_{16}H_{17}O_2N_3$, entsteht neben Benzyloxaminsäure-p-toluidid beim Sieden des Azids in p-Toluidin. Nadeln aus Bzl., F. 264°. — *Benzylallophansäureanilid* (*Benzylphenylbiuret*), $C_{15}H_{15}O_3N_3$, neben Benzyloxaminsäureanilid beim Erhitzen des Azids in Anilin. — *Benzylallophansäureäthylester*, $C_{11}H_{14}O_3N_2$, aus dem Azid beim Erhitzen in A. Nadeln aus verd. A., F. 102°. — *Benzylallophansäuremethylester*, $C_{10}H_{12}O_3N_2$, analog vorst. Verb., F. 132°. — *Benzylallophansäurebenzylester*, $C_{16}H_{16}O_3N_2$, analog vorst. Verb.; Tafeln aus CCl_4, F. 131°. — *Benzylharnstoff*, $C_8H_{10}ON_2$, aus dem Azid beim Eintragen in sd. W. Prismen aus W., F. 148°. — *1-Benzyl-1,2,3-triazol-4,5-dihydro-4,5-dicarbonsäurediäthylester*, $C_{15}H_{19}O_4N_3$, aus Benzylazid u. Fumarsäurediäthylester bei 85—95°, 40 Min.; rein nicht dargestellt. — *1-Benzyl-1,2,3-triazol-4,5-dihydro-4,5-dicarbonsäuredihydrazid*, $C_{11}H_{15}O_2N_7$, aus vorst. Verb. u. Hydrazinhydrat in A. Reinigen durch Lösen in k. W. u. Eindunstenlassen. Nadeln; F. 142°. — *Dibenzalverb.*, $C_{25}H_{23}O_2N_7$, aus vorst. u. Benzaldehyd in W.; Flocken, F. 158° (Zers.). — *1-Benzyl-1,2,3-triazol-4,5-dihydro-4,5-dicarbonsäuredimethylester*, $C_{13}H_{15}O_4N_3$, analog dem Äthylester; Prismen aus viel PAe., F. 75°. — *1-Benzyl-1,2,3-triazol-4,5-dihydro-4,5-dicarbonsäurediamid*, $C_{11}H_{13}O_2N_5$, aus dem Äthyl- oder Methylester durch 12-std. Schütteln mit konz. wss. NH_3 in geringer Menge; nicht rein dargestellt; neben viel *1-Benzyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäurediamid* (vgl. unten). — *1-Benzyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäurediäthylester*, $C_{15}H_{17}O_4N_3$, aus Benzylazid u. Acetylendicarbonsäurediäthylester unter Selbsterwärmung (nicht über 80°); fl. — *1-Benzyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäuredimethylester*, $C_{13}H_{13}O_4N_3$, analog vorst. Verb.; Nadeln aus viel PAe.;

F. 48—49°. — *1-Benzyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäuredihydrazid*, $C_{11}H_{13}O_2N_7$, aus vorst. rohem Äthylester (mit überschüssigem Benzylazid) u. Hydrazinhydrat in A. (Nebenprod.: *5-Pyrazolon-3-carbonsäureäthylester*, $C_6H_8O_3N_2$); Nadeln aus A. oder W., F. 175—176°. *Dibenzalverb.*, $C_{25}H_{21}O_2N_7$, aus vorst. Verb. u. Benzaldehyd beim Schütteln in W.; Nadeln aus A., F. 230°. — *1-Benzyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäurediazid*, $C_{11}H_7O_2N_9$, aus dem Hydrazid u. $NaNO_2$ in HCl. Flocken. — *1-Benzyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäurediamid*, $C_{11}H_{11}O_2N_5$, aus dem Äthylester u. konz. wss. NH_3 bei 2-std. Schütteln, Nadeln; F. 199°. — *1-Benzyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäure*, $C_{11}H_9O_4N_3$, aus dem Ester oder Amid durch Verseifen oder aus dem Hydrazid durch Oxydation mit Br; Prismen aus W., F. 183°. — *1-Benzyl-1,2,3-triazol*, $C_9H_9N_3$, aus vorst. Verb. durch Erhitzen über den F., $Kp._{15-16}$ 180—183°, F. 61°, oder aus Benzylazid u. Acetylen in Aceton, 90 Stdn. auf 100°. Krystalle aus viel PAe. — *1-Benzyl-4,5-diphenyl-1,2,3-triazol*, $C_{21}H_{17}N_3$, aus Benzylazid u. Tolan, 10 Min. bei 140—160°. Prismen, F. 111°. (Journ. prakt. Chem. [2] **125**. 466—97. April 1930. Heidelberg, Univ.) A. HOFFMANN.

Theodor Curtius und **Wilfrid Klavehn**, *Einwirkung von Azidofettsäureestern und von Carbaminazid auf Acetylendicarbonsäureester.* „Starre" oder „halbstarre" Azide reagieren mit anderen Verbb. entweder unter Abspaltung von N_2 u. Bldg. von NH_3-Derivv., oder unter Aufrollung der Azidogruppe u. Bldg. von Triazolderivv.; Vff. untersuchten die Einw. der Ester der *Azidoameisen-, essig-, -α- u. -β-propionsäure* auf *Acetylendicarbonsäureester.* Allgemein wird die Bldg. starrer Reste durch erhöhten Druck begünstigt. Ebenso begünstigen positive Substituenten (Benzylrest!) die Einw. auf azidifizierte H-Atome (Malonester!); sie stören die Einw. auf die Methylengruppe der Bernsteinsäureester u. cycl. Doppelbindungen. Negativ substituierte Azide (wie die Arylsulfonazide) reagieren besonders mit aromat. KW-stoffen. *Carbaminazid* reagiert mit allen reaktionsfähigen Gruppen, während die *Ester der Azidofettsäuren* Zers. erleiden. — Triazolbldg. erfolgt bei geringerer Temp. u. gewöhnlichem oder vermindertem Druck. Oxytriazol- bzw. Triazolonbldg. erfolgt in Ggw. von Na-Alkoholat (event. auch ohne), aber nur unter vermindertem Druck. — *Azidoessigsäureester* u. *Acetylendicarbonsäureester* reagieren in der Kälte nicht, bei 50° unter Bldg. von *1,2,3-Triazol-1-essigsäure-4,5-dicarbonsäureester* (*Triäthylester* fl., *Trimethyl-* u. *Äthyldimethylester* fest). Die Ester lassen sich in das *Triamid* u. das *Trihydrazid* überführen. Ersteres gibt mit KOH *1,2,3-Triazol-1-essigsäure-4,5-dicarbonsäure*, die auch aus dem Trihydrazid mittels Br erhalten wird. Sie ist unbeständig u. gibt beim Schmelzen CO_2 ab unter Bldg. von *1,2,3-Triazol-1-essigsäure.* In analoger Weise, nur noch leichter, reagieren α- u. *β-Azidopropionsäuremethylester.* Nur entsteht bei der Umsetzung des *Trimethylesters* mit NH_3 ein *Monomethylesterdiamid.* Nur schwer, sonst aber völlig analog, reagiert *Azidoameisensäuremethylester* mit *Acetylendicarbonsäuredimethylester.* Umsetzung des *Triesters* mit wss. NH_3 liefert ein *Triamid*, mit alkoh. NH_3 ein *Dimethylestermonoamid*, das verschieden ist von dem aus *Carbaminazid* u. *Acetylendicarbonsäuredimethylester* nur unter vermindertem Druck u. bei mehrstd. Erhitzen erhaltenen *1,2,3-Triazol-1,4,5-tricarbonsäure-1-amid-4,5-dimethylester*; bei gewöhnlichem Druck entsteht unter Anlagerung von zwei starren Resten ein Isomeres des von GEISENHEIMER u. ANSCHÜTZ (LIEBIGS Ann. **306** [1899]. 68) dargestellten *Diureinbernsteinsäuredimethylesters* von ungeklärter Konst. — *Azidoessigester* u. *Fumarsäureester* reagieren miteinander unter Bldg. des leicht zersetzlichen *4,5-Dihydro-1,2,3-triazol-1-essigsäure-4,5-dicarbonsäuretriesters*, der mittels Hydrazin in ein *Trihydraziddiammoniumsalz* übergeführt werden kann. Beide Prodd. spalten beim Ansäuern sofort N_2 ab. Vielleicht ist die Zersetzlichkeit der beiden Körper auf Umlagerung in die Diazoform zurückzuführen. Aus *Azidoessigester* u. *Dimethylfumarsäureester* würde ein nicht umlagerungsfähiges *Dihydrotriazolderiv.* entstehen. Die Rk. blieb, vielleicht infolge ster. Hinderung, aus.

Versuche. *1,2,3-Triazol-1-essigsäure-4,5-dicarbonsäuretrimethylester*, $C_9H_{11}O_6N_3$, aus je 1 Mol. Azidoessigsäuremethylester (FORSTER u. FIERZ, Journ. chem. Soc., London **93** [1908]. 79) u. Acetylendicarbonsäuredimethylester. Rk. beginnt bei 55° Badtemp., nach 20 Min. läßt man kurz auf 100° steigen. Schiefe Prismen aus A., F. 108°. — *1,2,3-Triazol-1-essigsäure-4,5-dicarbonsäuretriäthylester*, $C_{12}H_{17}O_6N_3$, analog vorst. Verb.; fl. — *1,2,3-Triazol-1-essigsäureäthylester-4,5-dicarbonsäuredimethylester*, $C_{10}H_{13}O_6N_2$, aus Azidoessigsäureäthylester u. Acetylendicarbonsäuredimethylester, Prismen, F. 124°. — *1,2,3-Triazol-1-essigsäure-4,5-dicarbonsäuretriamid*, $C_6H_8O_3N_6$, aus dem vorst. Trimethyl- oder Triäthylester u. konz. wss. NH_3 durch 1-std. Schütteln.

Aus W. Nadeln oder Prismen; Zers.-Punkt 252°. — *1,2,3-Triazol-1-essigsäure-4,5-dicarbonsäuretrihydrazid*, $C_6H_{11}O_3N_9$, aus dem Trimethylester u. Hydrazinhydrat in A. Schwach gelbe Blättchen aus A., Zers.-Punkt 203°; gibt mit $AgNO_3$ auf vorsichtigen Zusatz von NH_3 beständiges Ag-Salz. Entsteht auch aus dem Triamid u. wasserfreiem Hydrazin durch 5-std. Kochen. *Tribenzalverb.*, $C_{27}H_{23}O_3N_9$, aus dem Hydrazid in W. beim Schütteln mit Benzaldehyd u. wenig HCl. Amorph, Zers.-Punkt 265°. — *1,2,3-Triazol-1-essigsäure-4,5-dicarbonsäure*, $C_6H_5O_6N_3$, aus dem Trimethyl- oder dem Triäthylester durch Verseifen, Eindampfen u. Extrahieren mit äth. HCl, oder aus dem Trihydrazid u. Bromwasser. Aus W. Rosetten, F. 136°; unbeständig. — *1,2,3-Triazol-1-essigsäure*, $C_4H_5O_2N_3$, aus vorst. Verb. durch Erhitzen auf 150°. Braune Blättchen aus A., F. 209° (Zers.). — *1,2,3-Triazol-1,α-propionsäure-4,5-dicarbonsäuretrimethylester*, $C_{10}H_{13}O_6N_3$, aus α-Azidopropionsäuremethylester (nach FORSTER u. FIERZ, Journ. chem. Soc., London **93** [1908]. 672) u. Acetylendicarbonsäureester in molekularen Mengen. Steigerung der Temp. bis 90°. Krystalle aus A. durch Fällen mit W., F. 63—64°. — *1,2,3-Triazol-1,α-propionsäure-4,5-dicarbonsäuretrihydrazid*, $C_7H_{13}O_3N_9$, aus vorst. Ester u. Hydrazinhydrat in A. Krystalle, F. 193°. — *1,2,3-Triazol-1,β-propionsäure-4,5-dicarbonsäuretrimethylester*, $C_{10}H_{13}O_6N_3$, analog der α-Verb., F. 44°. — *1,2,3-Triazol-1,β-propionsäure-4,5-dicarbonsäuretrihydrazid*, $C_7H_{13}O_3N_9$, aus vorst. Verb. u. Hydrazinhydrat in A. auf dem W.-Bad. Krystallbüschel aus verd. A., F. 184°. *Hydrochlorid* aus den Komponenten. *Tribenzalverb.*, $C_{28}H_{25}O_3N_9$, aus der wss. Lsg. des Trihydrazids u. Benzaldehyd auf Zusatz eines Tropfens H_2SO_4; amorph; F. 243°. *Triacetonverb.*, $C_{16}H_{25}O_3N_9$, aus dem Hydrazid in w. Aceton, Krystalle, F. 234° (Zers.). — *1,2,3-Triazol-1,β-propionsäuremethylester-4,5-dicarbonsäurediamid*, $C_8H_{11}O_4N_5$, aus dem Trimethylester durch Schütteln mit konz. wss. NH_3; feine Nadeln, F. 191°. — *1,2,3-Triazol-1,β-propionsäure-4,5-dicarbonsäure*, $C_7H_7O_6N_3$, aus dem Trihydrazid durch Oxydation mittels Br auf dem W.-Bad. Nadeln aus Eg., F. 173°. *Silbersalz*, amorph, unbeständig. — *1,2,3-Triazol-1,β-propionsäure*, $C_5H_7O_2N_3$, aus vorst. Verb. durch Erhitzen über den F. — *1,2,3-Triazol-1,4,5-tricarbonsäuretrimethylester*, $C_8H_9O_6N_3$, aus Azidoameisensäuremethylester (aus NaN_3 u. Chlorameisensäuremethylester dargestellt) u. Acetylendicarbonsäuredimethylester durch Erwärmen in kleinen Mengen (explosiv!!). Nach Kühlen in Kältemischung u. Anreiben mit A. Prismen; aus Ä. Nadeln, F. 117,5°. — *1,2,3-Triazol-1,4,5-tricarbonsäuretriamid*, $C_5H_6O_3N_6$, aus vorst. Verb. u. wss. NH_3 durch Eindampfen u. Versetzen mit A. Kein F., Zers. bei 286°. — *1,2,3-Triazol-1,4,5-tricarbonsäuredimethylestermonoamid*, $C_7H_8O_5N_4$, aus dem Trimethylester u. konz. alkoh. NH_3 in der Wärme. Krystalle auf Zusatz von Ä., F. 173° (Zers.). — *1,2,3-Triazol-1,4,5-tricarbonsäuretrihydrazid*, $C_5H_9O_3N_9$, aus dem Trimethylester u. Hydrazinhydrat in A.; Nadeln; Zers. oberhalb 280° unter Sublimieren. *Tribenzalverb.*, $C_{26}H_{21}O_3N_9$, aus vorst. Verb. in W. durch Schütteln mit Benzaldehyd unter Zusatz eines Tropfen verd. HCl. Amorphes Prod. aus A., Zers.-Punkt 258°. — *1,2,3-Triazol-1,4,5-tricarbonsäure-1-amid-4,5-dimethylester*, $C_7H_8O_5N_4$, aus je 1 Mol. Carbaminazid u. Acetylendicarbonsäuredimethylester bei 14 mm, 6 Stdn. auf dem W.-Bad am Rückflußkühler. Nach dem Ausziehen mit absol. Ä. gelbbraune Mikrokrystalle, F. 181° (Zers.). — *Diureinbernsteinsäuredimethylester*, $C_8H_{10}O_6N_4$, aus den gleichen Komponenten wie vorst. Verb. (Verhältnis 1 : 1,5) kurze Zeit bei 115—120°. Nach Kühlung mit Eis u. Zusatz von Ä. Krystalle, F. 124° (Zers.). — *4,5-Dihydro-1,2,3-triazol-1-essigsäure-4,5-dicarbonsäuretrimethylester*, $C_9H_{13}O_6N_3$, aus Azidoessigsäuremethylester (FORSTER u. FIERZ, l. c.) u. Fumarsäuredimethylester, 10 Min. bei 135°. Bei Einstellen in Kältemischung zähes gelbes Öl. — *4,5-Dihydro-1,2,3-triazol-1-essigsäure-4,5-dicarbonsäuretriäthylester*, $C_{12}H_{19}O_6N_3$, analog vorst. Verb. — *4,5-Dihydro-1,2,3-triazol-1-essigsäure-4,5-dicarbonsäuretriazid*, $C_6H_{13}O_3N_9$, aus den beiden vorst. Verbb. u. Hydrazinhydrat in A. Scheidet sich als amorphes, schwach rötliches *Hydrazinsalz*, $C_6H_{13}O_3N_9 \cdot N_2H_4$, ab, das in W. mittels CO_2 zerlegt wird. Rötliche Blättchen, Zers.-Punkt 232°. — *Tribenzalverb*, $C_{27}H_{25}O_3N_9$, aus der wss. Lsg. des Hydrazids u. Benzaldehyd beim Schütteln unter Zusatz eines Tropfens verd. H_2SO_4. Dunkelgelbes amorphes Pulver aus A., Zers.-Punkt 211°. (Journ. prakt. Chem. [2] **125**. 498—523. April 1930. Heidelberg, Univ.) A. HOFF.

Heinz Ohle und **Reinhold Wolter**, *Zur Kenntnis der 2-Keto-gluconsäure.* II. Mitt. (I. vgl. C. **1927**. II. 803.) *Gleichzeitige Darstellung von β-Diacetonfructose und Monoacetonglucose aus Rohrzucker.* Das Verf. beruht darauf, daß man Rohrzucker (Puderzucker) mit Aceton u. H_2SO_4 in ein Gemisch von β-Diacetonfructose u. Diacetonglucose verwandelt u. mit Hilfe $^1/_{20}$-n. H_2SO_4 nur die Diacetonglusose zu Monoaceton-

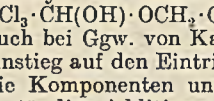
glucose hydrolysiert. Trennung der beiden Prodd. durch Krystallisation aus W. u. Fällung mit NaOH. Aus den Mutterlaugen nach Neutralisieren mit H_2SO_4 u. Eindampfen Extraktion der Monoacetonglucose mit Essigester. Ausbeute an β-Diaceton-fructose ca. 70% der Theorie, an Monoacetonglucose 36% der Theorie. — *Diaceton-2-ketogluconsäure*, $C_{12}H_{18}O_7$, konnte nunmehr krystallisiert gewonnen werden. Aus Bzl. mit Bzn. prismat. Krystalle vom F. 99—100°, $[\alpha]_D^{18}$ = — 49,35° (Chlf.; c = 9,45). Durchweg ll., mit Ausnahme von Bzn. u. PAe. In W. erheblich l., wird jedoch in Berührung mit der nahezu gesätt. Lsg. sirupös. Ist im Hochvakuum ohne Zers. destillierbar. Das *Na-Salz* enthält kein Krystallwasser, das *NH_4-Salz*, aus gewöhnlichem A. derbe Nadeln vom F. 204—205° (Zers.) sublimiert bereits bei 100° im Vakuum. — *Brucinsalz*, $C_{34}H_{45}O_{11}N_2 + H_2O$, aus gewöhnlichem A. feine Nädelchen, aus W. dünne, hexagonale Plättchen vom F. 175° (Zers.), $[\alpha]_D^{18}$ = —36,28° (W.; c = 2,812). — *Methylester der Diaceton-2-ketogluconsäure*, $C_{13}H_{20}O_7$, durch Überführung der Säure mit PCl_5 in absol. Ä. in ihr Chlorid bei Zimmertemp. u. Umsetzung mit $NaOCH_3$ in absol. CH_3OH unter starker Kühlung. Aus verd. A. Krystalle vom F. 52°, $[\alpha]_D^{20}$ = — 44,70° (Chlf.; c = 3,242), $[\alpha]_D^{20}$ = —54,56° (CH_3OH; c = 2,762). Mit Ausnahme von W. durchweg ll. — *Amid der Diaceton-2-ketogluconsäure*, $C_{12}H_{19}O_6N$, aus dem Methylester oder dem Chlorid mit methylalkoh. NH_3 Sirup, der nach Dest. im Hochvakuum krystallisiert. Aus Bzl. + Bzn. dünne Nadeln vom F. 98—99°, $[\alpha]_D^{17}$ = — 50,58° (Chlf.; c = 5,979). Zl. in k. W., wird daraus durch NaOH oder NaCl gefällt. Spaltet mit Alkalien schon in der Kälte allmählich NH_3 ab. — *Methylamid*, $C_{13}H_{21}O_6N$, analog dargestellt, aus ätherhaltigem Bzn. derbe Krystalle vom F. 123—24°. — *Anilid*, $C_{18}H_{23}O_6N$, analog dargestellt, aus Bzn. prismat. Krystalle vom F. 107—107,5°, $[\alpha]_D^{20}$ = —16,15° (Chlf.; c = 5,194).

Derivv. der 2-Ketogluconsäure. Die freie Säure konnte nicht krystallisiert erhalten werden. *Na-Salz*, $C_6H_9O_7Na$, aus W. große prismat. Krystalle, $[\alpha]_D^{20}$ = —81,72° (W.; c = 1,756), aus konz. wss. Lsg. mit CH_3OH Nadeln mit $1H_2O$. Das *NH_4-Salz*, aus 50%ig. wss. Lsg. mit 2 Teilen CH_3OH Nadeln, die sich bei 160—61° zersetzen. Das Red.-Vermögen der 2-Ketogluconsäure ist wesentlich geringer als das der Glucose entsprechend 71,1%, bezogen auf äquimolekulare Mengen. Unter dem Einfluß stärkerer Alkalien erleidet die 2-Ketogluconsäure komplizierte Veränderungen, die sich im Abfall der spezif. Drehung, Verfärbung u. Abnahme des Red.-Vermögens äußern. — *Methylester*, $C_7H_{12}O_7$, aus dem Na-Salz mit CH_3OH u. der berechneten Menge konz. H_2SO_4 oder durch Spaltung des K-Salzes der Diaceton-2-ketogluconsäure mit 50%ig. methylalkoh. 2-n. H_2SO_4. Aus 80%ig. Methylalkohol Krystalle vom F. 173° (Zers.), $[\alpha]_D^{20}$ = —82,08° ⟶ —77,44° (W.; c = 2,802; Endwert nach 3 Tagen), ll. in W. mit saurer Rk. Wird von Alkalien schon in der Kälte leicht verseift, wobei neben den Alkalisalzen der 2-Ketogluconsäure andere Substanzen entstehen. In organ. Lösungsmm. swl. oder unl., mit Ausnahme von Eg. u. Pyridin. Wird in Ggw. von $CuSO_4$ nicht acetoniert. Gibt ein charakterist. *Phenylhydrazon*, $C_{12}H_{18}O_6N_2$, aus A. schwach gelbliche Nädelchen vom F. 163°, $[\alpha]_D^{20}$ = —124,1° ⟶ —220° ⟶ —40° (W.; c = 3,869; Maximum nach 9 Tagen, letzter Wert nach weiteren 25 Tagen). — *Äthylester*, $C_8H_{14}O_7$, aus dem K-Salz mit absol. A. u. der berechneten Menge konz. H_2SO_4, aus gewöhnlichem A. derbe Prismen vom F. 123—24°, $[\alpha]_D^{17}$ = —66,64° (W.; c = 3,376). Zersetzt sich schon beim Aufbewahren an feuchter Luft. — *Lacton der Triacetyl-2-ketogluconsäure*, $C_{12}H_{14}O_9$, aus dem Na-Salz der 2-Ketogluconsäure mit Acetanhydrid in Pyridin. Aus A. Krystalle vom F. 154°, $[\alpha]_D^{20}$ = —60,4° (Chlf.; c = 2,23). — *Methylester der Tetracetyl-2-ketogluconsäure*, $C_{15}H_{20}O_{11}$, aus dem Methylester mit Acetanhydrid in Pyridin. Sirup vom $Kp._{0,3}$ 199—203° (Badtemp.), $[\alpha]_D^{18}$ = — 38,8° (Chlf.; c = 2,552), durchweg ll. in organ. Lösungsmm. Ist vermutlich ein Gemisch verschiedener Isomerer. — Die Darst. des Methyllactolids des Methylesters der 2-Ketogluconsäure mit methylalkoh. HCl gelang nicht. Das Ausgangsmaterial wird selbst bei Anwendung sd. 1%ig. methylalkoh. HCl zum größten Teil zurückgewonnen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **63.** 843—52. 9/4. 1930. Berlin, Univ.) OHLE.

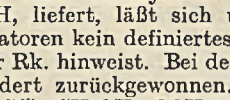
Ernest L. Jackson und **C. S. Hudson**, *Beziehungen zwischen Drehungsvermögen und Struktur in der Zuckergruppe.* XXIV. *Die beiden krystallisierten Lactone der l-Rhamnonsäure.* (XXIII. vgl. C. **1930.** I. 1122.) Bei der Oxydation der l-Rhamnose nach dem Verf. von HUDSON mit Br_2-W. in Ggw. von Ba-Benzoat erhielten Vff. das *2. Lacton* der *l-Rhamnonsäure*, $C_6H_{10}O_5$, aus Aceton Krystalle vom F. 172—81° (der F. schwankt mit der Erhitzungsgeschwindigkeit), $[\alpha]_D^{23}$ = —98,4° ⟶ —61,0° ⟶ —30,1° (W.; c = 3,164; mittlerer Wert nach 6 Stdn., Endwert nach 11 Wochen). Daneben ent-

standen auch geringe Mengen des bekannten Lactons vom F. 148—50° u. $[\alpha]_D^{23}$ = — 39,7°. Beide Lactone unterscheiden sich scharf durch ihre Krystallform. Sie geben das gleiche *l-Rhamnonsäureamid*, $C_6H_{13}O_5N$, aus absol. Alkohol Platten vom F. 126—29°, getrocknet F. 134—134,5°, $[\alpha]_D^{20}$ = +27,7° (W.; *c* = 2,4172). Beide Lactone lassen sich nach den Verff. von NEF (C. **1914**. I. 1491) ineinander umwandeln. Danach ist das bekannte das stabile 1,4-Lacton, das neue Isomere das instabile 1,5-Lacton. Sie entsprechen durchaus den beiden Lactonen der d-Mannonsäure. Das 2. Lacton haben vor den Vff. bereits WILL u. PETERS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21** [1888]. 1813) ohne es zu wissen, in der Hand gehabt, denen es zur krystallograph. Best. diente, während die Präparate, die zur F.-Best. verwendet worden waren, das 1,4-Lacton darstellten. Auch KILIANI (C. **1922**. III. 1332) hat offenbar bei der Red. der l-Rhamnoketonsäure dasselbe 1,5-l-Rhamnonsäurelacton erhalten, aber als Lacton der Gulomethylonsäure betrachtet. (Journ. Amer. chem. Soc. **52**. 1270—75. März 1930. Washington, Public Health Service.) OHLE.

Harold Hibbert, J. G. Morazain und **A. Paquet**, *Studien an Reaktionen, die zur Chemie der Kohlenhydrate und Polysaccharide in Beziehung stehen.* XXVII. *Synthese und Struktur des Trichloräthylidenglycerins.* (XXVI. vgl. C. **1930**. I. 3023.) Vff. diskutieren den Mechanismus der Bldg. von Cycloacetalen u. beschreiben neue Verss. bzgl. der Kondensation von Chloral mit Glycerin. Während Glykol mit diesem Aldehyd bei Zimmertemp. ohne Katalysator ein krystallisiertes Additionsprod.: $CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot OCH_2 \cdot CH_2OH$, liefert, läßt sich unter den gleichen Bedingungen u. auch bei Ggw. von Katalysatoren kein definiertes Prod. isolieren, obgleich der Temp.-Anstieg auf den Eintritt der Rk. hinweist. Bei der Dest. des Prod. im Vakuum werden die Komponenten unverändert zurückgewonnen. Offenbar wird auch hier das unbeständige Additionsprod.: $CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot OCH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2OH$ oder $CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot O \cdot CH(CH_2OH)_2$ gebildet, dessen Dehydratisierung erst unter den von YODER oder BOESEKEN angegebenen energ. Bedingungen (mit $ZnCl_2$ bei 80°, bzw. 95%ig. H_2SO_4 bei 65—70°) erfolgt. Die Konst. des Trichloräthylidenglycerins wird durch seine Methylierung, andrerseits durch Kondensation von Glycerin-α-methyläther mit Chloral im Sinne der Formel I bewiesen.



I



II

α-Methyläther des Trichloräthylidenglycerins, Sirup vom Kp.$_{10}$ 108°, bzw. Kp.$_{13}$ 112°, n_D^{20} = 1,4806, D.$^{20}_4$ 1,4228. Aus A. bei — 70° Krystalle vom F. 15—16°. Möglicherweise liegt ein Gemisch der beiden Stereomeren vor. Verss., zu dem Isomeren II zu gelangen, scheiterten. Sowohl die Kondensation von Glycerin-α-schwefelsäure wie die von Na-α-glycerat mit Chloral ergaben I. HCl bewirkt selbst bei 70° (3 Stdn.) keine Umlagerung von I in II. — *Benzoylderivat des Trichloräthylidenglycerins*, $C_{12}H_{11}O_4Cl_3$, aus Lg. Krystalle der beiden Stereomeren, Platten vom F. 73° u. Nadeln vom F. 83°, die sich nur durch Auslesen trennen lassen. Die entsprechenden *p-Nitrobenzoate* schmelzen bei 102 u. 102,5°. (Canadian Journ. Res. **2**. 131—43. Febr. 1930. Montreal, Mc GILL Univ.) OHLE.

Alfred Bertho, *Über Azidoderivate der Glucose.* α-Aceto-brom-glucose u. α-Aceto-dibromglucose setzen sich mit Na-Azid glatt um zu *β-Azidoacetoglucose* u. *β-1-Azido-6-bromacetoglucose*. Als Lösungsm. eignet sich am besten Acetonitril, während in A. teilweise Verharzung eintritt. Die Drehung der β-Azidoacetoglucose, — 33°, gestattet nach dem Vorgange von HUDSON die Berechnung der Drehung der α-Form zu + 144°. Sie fügt sich gut ein der von D. H. BRAUNS (C. **1924**. I. 1507) aufgestellten Parallele zwischen Differenz der $[\alpha]_D$-Werte u. der Differenz der Atomradien der Halogene, wobei für den Radius der N_3-Gruppe der Wert 0,94 Å angenommen wird. Der nach dem Vorgang von HUDSON für die β-1-Azido-6-bromacetoglucose berechnete $[\alpha]_D$-Wert, — 24,4°, stimmt nicht überein mit dem gefundenen, — 15,2°. Die Ursache für diese Abweichung bleibt ungeklärt.

Versuche. *β-Azidoacetoglucose*, $C_{14}H_{19}O_9N_3$, aus Acetobromglucose mit einem Überschuß von Na-Azid in Acetonitril 4 Stdn. bei 100°. Aus A. oder CH_3OH große, derbe Prismen vom F. 129° (Zers.), $[\alpha]_D^{19}$ = —33,0° (Chlf.; *c* = 2,485), $[\alpha]_D^{20}$ = — 41,7° (CH_3OH; *c* = 0,4878). Gibt mit sd. alkoh. $AgNO_3$-Lsg. kein Ag-Azid. Ist ll. in Chlf., Aceton, wl. in W., Ä. Die Azidogruppe läßt sich nicht in üblicher Weise gegen die OCH_3-Gruppe austauschen. Bei der Verseifung mit 8%ig. methylalkoh. NH_3 entsteht ein Sirup, welcher bei der Reacetylierung das Ausgangsmaterial regeneriert. — Auch die sirupöse 1-Azidoglucose setzte sich nicht mit CH_3OH u. Ag_2CO_3 um. —

β-1-Azido-6-bromtriacetylglucose, $C_{12}H_{16}O_7N_3Br$, aus CH_3OH feine Nadeln oder Prismen vom F. 137—38° (Zers.), $[\alpha]_D^{23} = -15,2°$ (Chlf.; $c = 2,106$). Bei längerer Rk.-Dauer in absol. A. wird auch das in Stellung 6 befindliche Br durch N_3 ersetzt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**. 836—43. 9/4. 1930. München, Bayer. Akad. d. Wissensch.) OHLE.

Fritz Micheel, *Berichtigung*. Die spezif. Drehung der *Acetobrom-d-glucomethylose* (vgl. C. **1930**. I. 2235) ist nicht +28,4°, sondern +228,4° (Chloroform). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**. 755. 5/3. 1930.) MICHEEL.

Yoshisuke Uyeda, *Zuckerstudien*. III. *Über die Krystallisation von Galaktose aus dem Seetang „Tengusa"*. (II. vgl. C. **1929**. I. 379.) Der Seetang *„Tengusa"* (*Gelidium pacificum* OKAM), das Rohmaterial für die Darst. von Agar-Agar, enthält ca. 18% *Galaktose*. Bei Hydrolyse mit 5%ig. Schwefelsäure (20 Stdn.), Neutralisieren mit $BaCO_3$ u. Eindampfen im Vakuum werden 5% *Galaktose* krystallin. erhalten. Hydrolyse von *Agar-Agar* mit 2%ig. Schwefelsäure (10 Stdn.) ergibt ebenfalls sofort 5% krystallin. *Galaktose*. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **32**. 175B—176B. Juni 1929. Kanazawa, Techn. Hochsch.) MICHAEL.

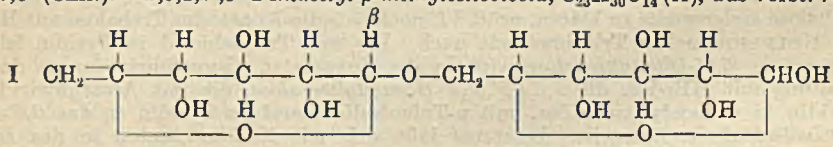
H. Bredereck, *Zur Konstitution der Trehalose*. Um einige Unstimmigkeiten zwischen den Ergebnissen der fermentativen Spaltung einerseits, den opt. Eigg. der Trehalose andererseits zu klären, prüft Vf. nochmals die Konst. der Trehalose mit Hilfe der HELFERICHschen Tritylmethode nach. Die mit Tritylchlorid in Pyridin leicht zugängliche *6,6'-Ditrityltrehalose* wird in ihr Hexaacetat übergeführt, daraus durch Spaltung mit HBr-Eg. die *2,3,4,2',3',4'-Hexacetyltrehalose*, die mit Acetanhydrid u. Pyridin in Octacetyl-trehalose, mit p-Toluolsulfochlorid in Pyridin in das *6,6'-Di-p-toluolsulfoderiv.* übergeht. Letzteres läßt sich mit NaJ in Aceton in das *Hexacetyltrehalose-6,6'-dijodhydrin* umwandeln, aus welchem $Ag_2F_2 \cdot 2$ HJ abspaltet unter Bldg. von *Hexacetyltrehalose-dien*. Da die Verb. FEHLINGsche Lsg. nicht reduziert, muß in der Trehalose u. ihren sämtlichen hier beschriebenen Derivv. das pyroide System vorliegen. Das freie *Trehalosedien* wird von verd. Säuren bei Zimmertemp. leicht zu *Isorhamnonose* aufgespalten.

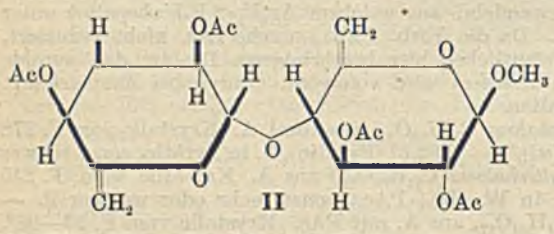
Versuche. *6,6'-Ditrityltrehalose*, $C_{50}H_{50}O_{11}$, aus absol. A. Krystalle vom F. 278 bis 281° mit 2,5 Mol. Krystall-A. $[\alpha]_D^{19} = +62,8°$ (Pyridin), ll. in Pyridin, sonst schwer bis unl. — *Hexacetyl-6,6'-ditrityltrehalose*, $C_{62}H_{62}O_{17}$, aus A. Krystalle vom F. 245 bis 247°, $[\alpha]_D^{21} = +115,7°$, unl. in W., Lg., PAe., sonst mehr oder weniger ll. — *2,3,4,2'3,'4'-Hexacetyltrehalose*, $C_{24}H_{34}O_{17}$, aus A. mit PAe. Krystalle vom F. 93—96°, $[\alpha]_D^{19} = +158,3°$ (Chlf.). Aus den Mutterlaugen schied sich eine zweite Form ab vom F. 118—121°, wahrscheinlich ein Krystallisomeres. Daraus *Octacetyltrehalose*, aus A. Krystalle vom F. 70—75°, nach dem Trocknen F. 100—102°. Das Hexacetat regeneriert mit Tritylchlorid die Hexacetyl-6,6'-ditrityltrehalose. — *Hexacetyltrehalose-6,6'-di-p-toluolsulfosäureester*, $C_{38}H_{46}O_{21}S_2$, aus A. Krystalle vom F. 170—172°, $[\alpha]_D^{20} = +136,1°$ (Chlf.), unl. in W., Lg., PAe. — *Hexacetyltrehalose-6,6'dijodhydrin*, $C_{24}H_{32}O_{15}J_2$, aus A., F. 191—193°, $[\alpha]_D^{19,5} = +92,1°$ (Chlf.). — *Hexacetyltrehalosedien*, $C_{24}H_{30}O_{15}$, aus absol. A., F. 205—207°, $[\alpha]_D^{21} = +107,4°$ (Chlf.). Daraus durch Verseifung nach ZEMPLÉN *Trehalose-dien*, Sirup. Daraus mit 1/10-n. H_2SO_4 1,5 Stdn. bei Zimmertemp. *Isorhamnose*, isoliert als *Bis-p-nitrophenylhydrazon* vom F. 117—119°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**. 959—65. 9/4. 1930. Greifswald, Univ.) OHLE.

R. W. Bell, *Die Wassermenge, die zur Umwandlung von wasserfreier β-Lactose in das Hydrat der α-Lactose erforderlich ist*. 0,5—1% W. genügen, um krystallisierte β-Lactose in das Hydrat der α-Form überzuführen, dagegen ist die β-Lactose in einer Atmosphäre von nur 90% Feuchtigkeit zwischen 20 u. 30° beständig. (Ind. engin. Chem. **22**. 379—80. April 1930. Washington, Bureau of Dairy Industry.) OHLE.

Burckhardt Helferich, **Eckart Bohn** und **Siegfried Winkler**, *Ungesättigte Derivate von Gentiobiose und Cellobiose*. (Vgl. C. **1928**. II. 2127.) Vff. stellen 2 neue ungesätt. Kohlenhydrate vom Typ der Glucoseenide- ⟨5,6⟩ in der Reihe der Disaccharide dar: das *Gentiobioseen* (I) u. das *Acetat des Methylcellobiosedienids* (II). — *β-Heptacetylgentiobiose-6'-bromhydrin*. Die Kondensation von 1,2,3,4-Tetracetylglucose mit Acetodibromglucose mit Ag_2CO_3 in Chlf. wird dadurch wesentlich verbessert, daß man das entstehende W. mit $CaCl_2$ bindet u. die Rk. durch Zusatz von Jod beschleunigt. — *β-Heptacetylgentiobiose-6'-jodhydrin*, $C_{26}H_{35}O_{17}J$, aus dem Bromhydrin mit NaJ in Aceton 48 Stdn. bei 100°. Aus A. Krystalle vom F. 250—252°, $[\alpha]_D^{20} = -3,6°$ (Pyridin), zl. in Pyridin, Eg., Chlf., weniger in A., Essigester, wl. in CH_3OH, unl. in W. — *β-Heptacetylgentiobioseen*, $C_{26}H_{34}O_{17}$, aus dem Bromhydrin oder besser aus dem Jodhydrin mit Ag_2F_2 in Pyridin 12 Tage bei Zimmertemp. geschüttelt. Aus CCl_4

Krystalle vom F. 139—143° (F. wechselt um mehrere Grade. Dimorphie?), $[\alpha]_D^{17}$ = —9,1° (Chlf.), unl. in Lg. u. W., sonst mehr oder weniger ll. Entfärbt Br momentan. *Gentiobioseen*, $C_{12}H_{20}O_{10}$ (I), aus vorst. Verb. durch Verseifung nach Zemplén. Aus CH_3OH, dann aus W. mit Aceton Krystalle vom F. 175°, $[\alpha]_D^{20}$ = +2,1° ⟶ —18,7° (W.; Endwert nach 6,5 Stdn.), ll. in W., sonst schwer bis unl. Reduziert Fehlingsche Lsg. in der Hitze u. entfärbt Br momentan. Regeneriert bei der Acetylierung das Ausgangsmaterial. — *6,6'-Ditrityl-β-methylcellobiosid*, $C_{51}H_{52}O_{11}$, aus A. mit W., amorph, $[\alpha]_D^{17}$ = —12,1° (Chlf.). — *6,6'-Ditrityl-2,3,4,2',3'-pentacetyl-β-methylcellobiosid*, $C_{61}H_{62}O_{16}$, aus A., amorph, $[\alpha]_D^{20}$ = +19,0° (Chlf.). — *2,3,4,2',3'-Pentacetyl-β-methylcellobiosid*, $C_{23}H_{34}O_{16}$, aus Chlf., evtl. nach Zusatz von Ä. Krystalle vom F. 191—196°, $[\alpha]_D^{23}$ = —37,9° (Chlf.), wl. in Ä., PAe., W. Gibt bei der Acetylierung Heptacetyl-β-methylcellobiosid. — *6,6'-p-Toluolsulfo-2,3,4,2',3'-pentacetyl-β-methylcellobiosid*, $C_{37}H_{46}O_{20}S_2$, aus A. oder aus Aceton mit W. oder aus Chlf. mit PAe. Krystalle vom F. 160 bis 162°, $[\alpha]_D^{21}$ = —2,5° (Chlf.). — *6,6'-Dijod-2,3,4,2',3'-pentacetyl-β-methylcellobiosid*, $C_{23}H_{32}O_{14}J_2$, aus vorst. Verb. mit NaJ in Aceton 60 Stdn. auf 100°. Aus CH_3OH oder aus Essigester mit PAe., Chlf. mit PAe., A. mit W. Nadeln vom F. 216—219°, $[\alpha]_D^{17}$ = —7,5° (Chlf.). — *2,3,4,2',3'-Pentacetyl-β-methylcellobiosid*, $C_{23}H_{30}O_{14}$ (II), aus vorst. Verb.





in Pyridin mit Ag_2F_2, 2 Wochen geschüttelt. Aus A. mit W., dann aus absol. A. Krystalle vom F. 99—102°, $[\alpha]_D^{21}$ = —90,4° (Chlf.). Entfärbt Br momentan, reduziert Fehlingsche Lösung nicht. Beide Glucosekomplexe sind also pyroid gebaut. Wird von verd. HCl sehr leicht hydrolysiert. — Vff. schlagen für diejenigen Zucker, die aus 2 oder mehreren Monosacchariden aufgebaut sind, zum Unterschied von den Polysacchariden die Bezeichnung *Oligosaccharide* vor. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**. 989—98. 9/4. 1930. Greifswald, Univ.) Ohle.

G. v. Frank und **H. Mendrzyk**, *Über ein krystallisiertes Produkt aus Cellulosezimtsäureester*. Mit Zimtsäurechlorid u. Pyridin läßt sich Cellulose in ein *Cellulosetricinnamat* überführen, welches durch hohe term. Beständigkeit u. schwere Verseifbarkeit ausgezeichnet ist. Gibt mit Br in Chlf.-Lsg. in fast quantitativer Ausbeute den entsprechenden *Dibromhydrozimtsäureester*. Das Tricinnamat läßt sich mit Chloressigsäuren oder wasserhaltigem Phenol in der Hitze partiell verseifen, wobei ein Gemisch entsteht, dessen Zimtsäuregeh. zwischen dem des Di- u. Triesters (sekundäres Cinnamat) liegt. Aus Aceton wurde ein Teil des Verseifungsprod. krytsallisiert erhalten. Es besitzt die Kupferzahl 3, während die beiden anderen untersuchten amorph. Fraktionen die Kupferzahlen 7,5 u. 20,5 besaßen. Der krystallin. Anteil lieferte bei der Verseifung ein Prod., welches mit der alkalilöslichen Cellulose (Cellulose A von Hesz) mehr Ähnlichkeit besaß als mit den Celluloseabbauprodd. von Hesz u. Bergmann. Das Röntgendiagramm entspricht dem der Hydratcellulose. Von konz. HCl wird es völlig zu Glucose aufgespalten. Das durch Acetylierung mit Acetanhydrid u. Pyridin daraus gewonnene Triacetat war amorph u. ähnelt gleichfalls in seinen Eigg. dem nativen Cellulosetriacetat mehr als den Acetaten der Abbauprodd. Die kryoskop. Mol.-Gew.-Beststs. in Phenol wiesen auf ein Tetrosan hin, während durch Messung der Diffusionsgeschwindigkeit nach Oeholm in m-Kresol u. Pyridin weit höhere Mol.-Geww. gefunden wurden u. die Heterodispersität der Lsgg. in Erscheinung trat. Auf Grund dieser Diffusionsmessungen nehmen Vff. an, daß der dem krystallisierten Anteil zugrunde liegende Polysaccharidkomplex aus 25—50 Glucoseresten besteht.

Versuche. *Primäres Cellulosecinnamat*, aus Nitrierpapier mit 6 Mol Pyridin u. 8 Mol Cinnamoylchlorid in Nitrobzl. 7 Stdn. bei 100—120°. Papierähnliche M., die bei 180° sintert, bei 200° durchscheinend wird u. bei 270° noch nicht zers. ist, l. in k. Chlf., Pyridin, Acetylendi- u. Tetrachlorid, Nitrobzl., h. Bzl., Eg., Acetessig-

ester, Butylacetat, quellbar in CCl_4. Wird von W. nicht benetzt. Seine Pyridinlsg. hinterläßt beim Eindunsten spröde Filme. $[\alpha]_D^{18} = +176,5^0$ (Chlf.). — Der daraus gewonnene *Dibromzimtsäureester der Cellulose* besitzt die gleiche Löslichkeit wie das Ausgangsmaterial u. zers. sich bei ca. 210°. — Die Verseifung des primären Cellulosecinnamates (Tricinnamat) ist proportional der Acidität u. dem Wassergeh. der Chloressigsäuren. Sie erfolgt am langsamsten mit Phenol, enthaltend 2% W. bei 166°. Die aus Aceton bzw. durch Fällung der Acetonlsg. mit CH_3OH gewonnenen Fraktionen des Verseifungsprod. unterscheiden sich im opt. Verh. wenig; Fraktion A: (krystallisiert) $[\alpha]_D^{18} = +132,7^0$, Fraktion B: $+127,2^0$, Fraktion D: $+128,5^0$ (Chlf.); Fraktion A hat den höchsten Erweichungspunkt, 210°. Das aus Fraktion A durch alkal. Verseifung u. nachfolgender Acetylierung gewonnene Acetat zeigte $[\alpha]_D^{23} = -20,69^0$ (Chlf.); F. 240°, l. in Chlf., CH_2Cl_2, Acetylendi- u. Tetrachlorid, Phenol, wl. in Eg., quellbar in Aceton, unl. in h. Bzl.-A. u. CH_3OH. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**. 875—87. 9/4. 1930. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. für Faserstoff-Chemie.) OHLE.

Desmaroux und **Mathieu**, *Über die Lösungen von Diphenylharnstoff in Nitrocellulose.* Ein sorgfältig von Ca- u. Fe-Salzen befreiter Film von Nitrocellulose (mit 12,06% N) gibt bei der röntgenograph. Aufnahme (Cu-Strahlung *K*) ein Bild bestehend aus einem Punkt u. einem Kreis. Aus den Abmessungen der Bilder u. der Apparatur ergibt sich nach der BRAGGschen Formel $\lambda = \lambda d \sin \Theta/2$ für $d = 4,5$ Å, entsprechend dem Durchmesser eines Glucosekomplexes. — Enthält der Film Diphenylharnstoff, so tritt neben dem Kreis des Cellulosenitrats ein zweiter Kreis auf, dessen Lage unabhängig ist von der Konz. des Diphenylharnstoffs, u. dessen Intensität mit steigender Konz. desselben zunimmt. Aus dem neuen Kreis mit kleinerem Durchmesser berechnen Vff. $d = 7$ Å. (Compt. rend. Acad. Sciences **190**. 752—73. 14/4. 1930.) OHLE.

Peter Klason, *Über Variationen des Gehaltes an Lignin im Fichtenholz.* Nach genannter Methode (vgl. C. **1930**. I. 3814) dargestelltes Lignin, im H-Strom bei ca. 110° getrocknet, enthält 66,32% C u. 6,05% H. Der Methoxylgeh. betrug 13,2%. Unter der Annahme, daß Lignin aus 70% Coniferylparaldehyd u. 30% Coniferylalkohol besteht u. im Holz 28% Lignin enthalten sind, errechnet sich der Methoxylgeh. des Holzes zu 4,1%, Vf. fand nun 4,3%. Da bis jetzt keine Unterss. über den Einfluß des klimatolog. Verh. auf den Ligningeh. vorliegen, untersuchte Vf. 222 Fichtenholzproben, aus dem südlichen bis zum nördlichen Schweden stammend, u. stellte das Ergebnis in einer Tabelle zusammen. Der Durchschnittsgeh. an Lignin betrug 28,1% u. die maximale Abweichung von diesem Durchschnitt in den einzelnen Landschaften Schwedens nur ± 1% des Ligningeh. Somit scheint eine klimatolog. Einw. auf den Ligningeh. des Fichtenholzes nicht vorzuliegen. Schließlich weist Vf. auf Grund weiterer Unterss. darauf hin, daß man als Hauptursache des wechselnden Ligningeh. das Verhältnis zwischen Sommer- u. Herbstholz in den Jahresringen annehmen könnte. (Svensk Pappers-Tidning **32**. 527—30. 15/8. 1929.) E. MAYER.

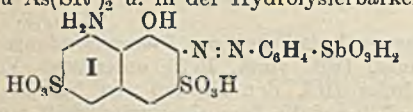
Einosuke Yamamoto, *Über die Zersetzungsgeschwindigkeit von Diazoverbindungen in Wasser.* Die Zers.-Geschwindigkeit von Diazobenzolchlorid wird bei 0° gemessen u. gefunden, daß die Konstanten erst nach 20 Stdn. einen nicht weiter veränderlichen Wert annehmen. Die Unters. der Wrkg. von anorgan. Säuren, Neutralsalzen u. der Salpetersäurekonz. ergibt, daß diese Faktoren ohne Einfluß sind. Dagegen ist die Zugabe von NaOH oder Na_2CO_3 von Bedeutung. Die Vers.-Resultate werden in Tabellen wiedergegeben. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **32**. 308 B—311. Nov. 1929.) GURIAN.

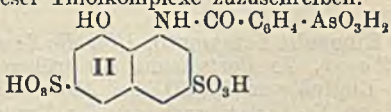
Einosuke Yamamoto, *Über die Zersetzungsgeschwindigkeit von Diazoverbindungen in Wasser.* In Fortsetzung der früheren Verss. (vgl. vorst. Ref.) untersucht Vf. den Einfluß von Na_2CO_3 bei Abwesenheit freier HCl, den Einfluß von $NaHCO_3$, den von Na-Acetat, sowie den der Temp. (5—30°) auf die Zers.-Geschwindigkeit von Benzoldiazoniumchlorid. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **32**. 352 B—57 B. Dez. 1929.) BERGMANN.

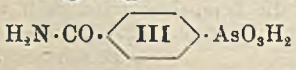
P. A. Tichomolow, *Einwirkung von Chlorcyan auf o- und m-Natriumnitrophenolat.* ClCN reagiert mit einer wss. Lsg. von o-Nitrophenol-Na unter Bldg. von *Di-o-nitrophenylimidokohlensäureester*, $C_{13}H_9O_6N_3 = (O_2N \cdot C_6H_4O)_2C:NH$; ll. in Chlf. u. Bzl.; swl. in Ä. u. PAe. Wird durch A. u. Essigsäure zers., ebenso beim Erhitzen mit W., Säuren u. Laugen unter Bldg. von Nitrophenol, CO_2 u. NH_3. F. 124—125° nach raschem Erhitzen. *Chlorhydrat*, sehr unbeständig. — *Di-m-nitrophenylimidokohlensäureester*, Bldg. analog aus ClCN u. m-Nitrophenol-Na. Entspricht der o-Verb., ist aber weniger

beständig; beginnt bei 110° zu sintern, schm. nicht bei 250°. — ClCN reagiert nicht mit Na-, K- oder Ag-Pikrat. (Bull. Inst. Recherches biol., Perm [russ.: Iswestija biologitscheskogo nautschno-issledowatelskogo Instituta, Perm] **6**. 517—22. 1929. Perm, Univ.) SCHÖNFELD.

George Aleck Crocker Gough und **Harold King**, *Trypanocide Wirkung und chemische Konstitution.* IX. *Aromatische Säuren, die eine Amidgruppe enthalten.* (VIII. vgl. C. **1928**. II. 2561.) Die trypanocide Wrkg. des Azofarbstoffs I von DUNNING u. REID (C. **1928**. I. 505) regte eine Unters. der farblosen Verb. II an, die zu I im selben Verhältnis stehen würde wie Bayer 205 zu Trypanrot u. Afridolviolett (vgl. BALABAN u. KING, C. **1928**. I. 1036); der Ersatz von Sb durch As sollte die Synthese erleichtern. Das Arsenanaloge von I ist wirksam, bewirkt aber keine Dauerheilung. Arsinigsäuren u. Arsinsäuren vom Typ II aus FREUNDscher Säure u. H-Säure erwiesen sich als inakt., auch wenn der substantive Charakter durch Einschaltung einer m-Aminobenzoylgruppe verstärkt wurde. Indessen zeigte *Benzamid-p-arsinsäure* (III) eine viel stärkere Wrkg. als Arsanilsäure, von der die Unterss. EHRLICHS ausgingen. Die Wirksamkeit von III geht bei Monoalkylamiden mit steigender Alkylgröße zurück, der Abfall ist bei den Dialkylamiden noch stärker. Derivv. der *Benzamid-m-arsinsäure* wirken deutlich schwächer als die p-Verbb. Ein großer Teil der untersuchten Amide bewirkte chron. Vergiftungen. Um diese Erscheinungen auszuschalten, wurde versucht, die im Ätharsenol u. Tryparsamid anwesenden Gruppen $CH_2 \cdot CH_2OH$ u. $CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ in III einzuführen. Die Darst. des Oxyäthylderiv. gelang leicht, das Glycinamid war nicht darstellbar, weil NH_3 das intermediäre Chlorid zers., doch ließ sich das Äthylamid IV leicht gewinnen; es erwies sich als sehr wirksam. Weniger brauchbar ist eine Entgiftung von III durch Red. zur Arsinigsäure, weil dabei die trypanocide Wrkg. zurückgeht, doch läßt sich die Wrkg. durch Veresterung mit Thiolessigsäure (zu V) wieder verbessern (vgl. VOEGTLIN, DYER u. LEONARD, U. S. Public Health Reports **38** [1923]. 1911). V gibt in $NaHCO_3$-Lsg. die Nitroprussidrk. u. in W. die $FeCl_3$-Rk. der Thiolessigsäure; H_2O_2 in schwach alkal. Lsg. oxydiert zu III; diese Befunde sprechen gegen die von BARBER (C. **1929**. II. 870) angenommene Oxydation u. nachfolgende Hydrolyse. — Kernsubstituierte Benzamidarsinsäuren sind unwirksam, mit Ausnahme der *Salicylamid-5-arsinsäure.* — Als wirksam erwiesen sich auch *Benzolsulfamid-p-arsinsäure* u. *-p-arsenoxyd.* — In chemotherapeut. Beziehung erscheint bemerkenswert, daß an sich unwirksame Carbonsäuren u. Sulfonsäuren durch Umwandlung in die Amide trypanocid werden. Die Wirksamkeit des Tryparsamids war bekannt, aber die Bedeutung der aliphat. Amidgruppe war bisher unklar, weil Daten über analoge Verbb. fehlten. Die Wrkg. der Amidgruppe ist dadurch zu erklären, daß die freien Säuren bzw. ihre Na-Salze infolge ihrer leichten Löslichkeit zu rasch wieder ausgeschieden u. nicht in wesentlichem Umfang zu den trypanocid wirkenden Arsinigsäuren reduziert werden; die Amidgruppe vermindert die Löslichkeit u. verzögert die Ausscheidung. Bei der Red. der Arsinsäuren scheinen die SH-Gruppen des Proteins sehr stark beteiligt zu sein (vgl. EHRLICH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **42** [1909]. 42), worauf auch das Vork. von As im Haar nach Verabreichung von Arsenikalien hindeutet. Von großer Bedeutung ist für diesen Punkt die langsame Hydrolyse der $R \cdot As(SR')_2$-Verbb. zu $R \cdot As(OH)_2$, die auch in neutralen Lsgg. vor sich geht. Die großen konstitutionellen Unterschiede in der Wirksamkeit der Arsenikalien sind wohl Unterschieden in der Reduzierbarkeit von AsO_3H_2 zu $As(OH)_2$, in der Kondensationsfähigkeit von $As(OH)_2$ zu $As(SR')_2$ u. in der Hydrolysierbarkeit dieser Thiolkomplexe zuzuschreiben.







IV $C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot AsO_3H_2$

V $H_2N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot As(S \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$

Versuche. Derivate von Naphthylaminsulfonsäuren. Die Verbb. aus diesem Abschnitt sind nicht trypanocid. — *1-Amino-3,6-disulfo-8-naphthol-7-azobenzol-4'-arsinsäure,* $C_{16}H_{14}O_{10}N_3S_2As$ (analog I). Aus diazotierter Arsanilsäure u. H-Säure. Ziegelrote Nadeln mit $2^1/_2$ H_2O aus W. durch konz. HCl. L. in ca. 12 Tln. sd. W., krystallisiert nicht beim Abkühlen, wohl aber auf Zusatz von $^1/_5$ Vol. 32%ig. HCl wieder aus. — *1-Benzamido-3,6-disulfonaphthalin-4'-arsinigsäure.* Aus FREUNDscher Säure durch Einw. von $p\text{-}AsCl_2 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ u. nachfolgender Behandlung mit W.

$NaC_{17}H_{13}O_9NS_2As + H_2O$. Krystalle aus W. durch HCl. Geht bei 140° in das Na-Salz des entsprechenden *Arsenoxyds* über ($NaC_{17}H_{11}O_8NS_2As$). — *1-Benzamido-3,6-disulfo-naphthalin-4'-arsinsäure.* Aus der Arsinigsäure u. $H_2O_2 \cdot NaC_{17}H_{13}O_{10}NS_2As + 3\ H_2O$. Nadeln aus W. durch HCl. — *1-Benzamido-3,6-disulfo-8-naphthol-4'-arsinigsäure* (entsprechend II). Aus H-Säure in verd. NaOH u. $p\text{-}AsCl_2 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ in Bzl. $NaC_{17}H_{13}O_{10} \cdot NS_2As + 8\ H_2O$. Krystalle aus W. durch HCl. Gibt mit H_2O_2 *1-Benzamido-3,6-disulfo-8-naphthol-4'-arsinsäure* (II). $NaC_{17}H_{13}O_{11}NS_2As + 10\ H_2O$. Nadeln aus W. + HCl. — *1-Benzamido-m-benzamido-3,6-disulfo-8-naphthol-4''-arsinigsäure.* Aus 1-m-Aminobenzamido-3,6-disulfo-8-naphthol u. $p\text{-}AsCl_2 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. $NaC_{24}H_{18}O_{11}N_2S_2As + 8\ H_2O$. Nadeln aus W. + HCl. Mit H_2O_2 *1-Benzamido-m-benzamido-3,6-disulfo-8-naphthol-4''-arsinsäure* $(HO_3S)_2^{3,6}$, $(HO)_8C_{10}H_4 \cdot {}^1NH \cdot CO \cdot {}^1C_6H_{43} \cdot NH \cdot CO \cdot {}^1C_6H_{44} \cdot AsO_3H_2$. $Na \cdot C_{24}H_{18}O_{12}N_2S_2As + 14\ H_2O$. Schwach rötliche Nadeln aus W. + HCl.

Derivate von p- u. m-Benzarsinsäuren. *Benzamid-p-arsenoxyd,* $C_7H_6O_2NAs$. Aus Benzoylchlorid-p-dichlorarsin in Bzl. mit wss. NH_3. Zeigt keine Krystallstruktur. Unl. in verd. NH_3 u. $NaHCO_3$-Lsg. — *Dicarboxymethylbenzamid-p-thioarsinit,* $C_{11}H_{12}O_5NS_2As$ (V). Aus Benzamid-p-arsenoxyd u. α-Thiolessigsäure in W. Nadeln aus W., F. 168—169°. Nimmt 4 Atome Jod auf. Gibt mit H_2O_2 Benzamid-p-arsenoxyd u. Benzamid-p-arsinsäure. Hydrolyse s. oben. $t = 0{,}05$; $c = 0{,}03$; $> 30\ T$ (= Maximaldosis 0,05 mg/g, geringste trypanocide Dosis 0,03 mg/g; über 30 Tage wirksam). — *Benzamid-p-arsinigsäure.* $t = 0{,}03$; $c = 0{,}01$; 14 T. — *Benzamid-p-arsinsäure,* $C_7H_8O_4NAs$ (III). Aus Benzamid-p-arsenoxyd u. H_2O_2 in W. Tafeln aus W. Schm. nicht bis 300°. Gibt krystallin. Ca- u. Ba-Salze. $t = 1{,}0$; $c = 0{,}3$; $> 30\ T$. — *N-Methylbenzamid-p-arsinigsäure,* $C_8H_{10}O_3NAs$. Herst. mit wss. $CH_3 \cdot NH_2$. $t = 0{,}01$; $c = 0{,}0075$; $> 30\ T$. — *N-Methylbenzamid-p-arsinsäure,* $C_8H_{10}O_4NAs$. Nadeln aus W. Schm. nicht bis 300°. $t = 1{,}0$; $c = 0{,}5$; $> 30\ T$. — *N,N-Dimethylbenzamid-p-dichlorarsin,* $C_9H_{10}ONCl_2As$. Aus Benzoylchlorid-p-dichlorarsin u. Dimethylamin; man versetzt nach Entfernung des Bzl. mit HCl. Tafeln, F. 192°. *Dimethylbenzamid-p-arsinigsäure* hat $t = 0{,}01$; $c = 0{,}005$; 5 T. *Dimethylbenzamid-p-arsinsäure,* $C_9H_{12}O_4NAs$. Aus dem Chlorarsin u. H_2O_2 in alkal. Lsg. Tafeln aus W. F. 216—218°. $t = 0{,}6$; $c = 0{,}5$; 5 T. — *N-Äthylbenzamid-p-arsinigsäure,* $C_9H_{12}O_3NAs$. $t = 0{,}0075$; $c = 0{,}005$; $> 30\ T$. *N-Äthylbenzamid-p-arsinsäure,* $C_9H_{12}O_4NAs$. Sternförmige Blättchen. Schm. nicht bis 300°. $t = 1{,}25$; $c = 0{,}75$; $> 30\ T$. — *N,N-Diäthylbenzamid-p-dichlorarsin.* $C_{11}H_{14}ONCl_2As$. Bldg. analog dem Dimethylamid. Krystalle. F. 185—186°. *Diäthylbenzamid-p-arsinsäure,* $C_{11}H_{16}O_4NAs$. Prismen aus W. F. 193—195°. Nicht trypanocid. — *N-Propylbenzamid-p-arsenoxyd,* $C_{10}H_{12}O_2NAs$. Die *Arsinigsäure* hat $t = 0{,}005$; $c = 0{,}0025$; 11 T. *N-Propylbenzamid-p-arsinsäure,* $C_{10}H_{14}O_4NAs$. Nadeln. Schm. nicht bis 300°. $t = 0{,}4$; $c = 0{,}2$; 11 T. — *N-Isoamylbenzamid-p-arsenoxyd,* $C_{12}H_{16}O_2NAs$. Die *Arsinigsäure* hat $t = c = 0{,}0025$; 9 T. *N-Isoamylbenzamid-p-arsinsäure,* $C_{12}H_{18}O_4NAs$. Krystalle. Fast unl. in sd. W., im Gegensatz zu den niedrigeren Homologen ll. in Äthylacetat u. A. $t = c = 0{,}1$; 6 T. — *Benzpiperidid-p-dichlorarsin,* $C_{12}H_{14}ONCl_2As$. Aus $AsCl_2 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ u. Piperidin in sd. Bzl. Nadeln aus Chlf. + PAe. F. 166—167°. *Benzpiperidid-p-arsinsäure,* $C_{12}H_{16}O_4NAs$. Nadeln. F. 230°. Nicht trypanocid. — *Benzanilid-p-arsinsäure,* $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot AsO_3H_2$ hat $t = 0{,}1$; $c = 0{,}05$; $> 30\ T$. — *β-Oxyäthylbenzamid-p-arsenoxyd,* $C_9H_{10}O_3NAs$. Aus Benzoylchlorid-p-dichlorarsin u. Äthanolamin mit NaOH. Nadeln aus wss. A. Die *Arsinigsäure* hat $t = c = 0{,}01$; $> 30\ T$. *β-Oxyäthylbenzamid-p-arsinsäure,* $C_9H_{12}O_5NAs$. Blättchen. F. 180° (Zers.). $t = 2{,}0$, $c = 1{,}0$; 6 T. — *Hippurylchlorid-p-dichlorarsin,* $C_9H_7O_2NCl_3As$. Aus Benzoylglycin-p-arsenoxyd u. PCl_5 in Acetylchlorid. Nicht rein erhalten. Mit NH_3 wird das Arsenoxyd zurückerhalten; Einw. von Äthylamin in Ä. (Kältemischung) u. Oxydation liefert *Benzoylglycinäthylamid-p-arsinsäure,* $C_{11}H_{15}O_5N_2As$ (IV). Blättchen aus W. F. 270° (Zers.). $t = > 3{,}0$; $c = 1{,}0$; $> 30\ T$. — *Benzoylglycinpropylamid-p-arsenoxyd,* $C_{12}H_{15}O_3N_2As$. Aus Hippurylchlorid-p-dichlorarsin u. Propylamin. Amorph. — *β-Diäthylaminoäthylbenzoat-p-arsinsäure,* $C_{13}H_{20}O_5NAs$. Man setzt β-Diäthylaminoäthanol mit $AsCl_2 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ um u. oxydiert. Nadeln aus A. + Ä. F. 186° (Zers.). — *Benzoylchlorid-m-dichlorarsin,* $C_7H_4OCl_3As$. Man unterwirft m-Aminobenzoesäure der BARTschen Rk., reduziert die Arsinsäure mit SO_2 in Ggw. von HCl u. behandelt mit $SOCl_2$. Nadeln aus Chlf. F. 54—55°. *m-Benzarsinigsäure,* $C_7H_7O_4As$. Aus dem Chlorid u. NaOH. Mkr. Krystalle. *Benzoesäure-m-dichlorarsin,* $C_7H_5O_2Cl_2As$. Aus m-Benzarsinigsäure u. sd. wss.-alkoh. HCl. Prismen. Wird leichter hydrolysiert als andere Dichlorarsine. *Benzamid-m-arsenoxyd,* $C_7H_6O_2NAs$. Aus dem Chlorid u. NH_3. Mikrokrystallin.

Benzamid-m-dichlorarsin, $C_7H_6ONCl_2As$. Aus m-Benzamidarsenoxyd u. sd. wss. alkoh. HCl. Prismen. F. 76—80°. Gibt bei der Oxydation *Benzamid-m-arsinsäure*, $C_7H_8O_4NAs$. Tafeln. Schm. nicht bis 300°. $t = 0,6$; $c = 0,4$; > 30 *T*. — *N-Methylbenzamid-m-arsinigsäure*, $C_8H_{10}O_3NAs$. $t = c = 0,005$; 3 *T*. *Methylbenzamid-m-arsinsäure*, $C_8H_{10}O_4NAs$. Stäbchen, F. 238° (Zers.). $t = 0,4$; $c = 0,2$; 5 *T*. — *N-Isoamylbenzamid-m-arsinsäure*, $C_{12}H_{18}O_4NAs$. Löslichkeit wie beim p-Isomeren. Nicht trypanocid.

Kernsubstituierte Benzamidarsinsäuren. Mit Ausnahme der Salicylamid-5-arsinsäure unwirksam gegen Trypanosomen. — *5-Nitrosalicylsäure*. Die Darst.-Verff. der Literatur waren unbefriedigend. Man trägt 100 g Salicylsäure langsam in ein auf dem Wasserbad erwärmtes Gemisch von 100 ccm HNO_3 (D. 1,42) u. 800 ccm W. Nach $3^1/_2$ Stdn. kühlt man ab u. kocht die ausgeschiedenen Krystalle mit 400 ccm W. aus, filtriert h. u. wäscht mit 100 ccm sd. W. Der unl. Anteil ist 5-Nitrosalicylsäure (F. 228°). Ausbeute 42%. — *Salicylsäure-5-arsinsäure*, $C_7H_7O_6As$. Durch Umsetzung von diazotierter 5-Aminosalicylsäure mit As_2O_3 u. frisch gefälltem Cu. Krystalle mit 1 H_2O aus 50%ig. Methanol. Gibt in HCl mit SO_2 u. etwas KJ *Salicylsäure-5-arsinigsäure*, $C_7H_7O_5As$. Cremefarbiges Pulver. Daraus mit konz. HCl in A. *Salicylsäure-5-dichlorarsin*, $C_7H_5O_3Cl_2As$. Prismen aus 50%ig. Methanol + HCl. — *Methylsalicylat-5-arsinsäure*, $C_8H_9O_6As$. Aus Salicylsäure-5-arsinsäure u. 10%ig. methylakoh. H_2SO_4 in 3 Stdn. Prismen aus 50%ig. Methanol. Wird bei der Darst. zu lange gekocht oder zu viel H_2SO_4 verwendet, so erfolgt teilweise Zers. unter Bldg. von As_2O_3. Darst. kann auch aus Methylsalicylat-5-dichlorarsin durch Einw. von Sodalsg. u. von H_2O_2 erfolgen. Aus der Arsinsäure u. methylalkoh. HCl erhält man Methylsalicylat-5-dichlorarsin u. -arsinsäure. — *Methylsalicylat-5-dichlorarsin*, $C_8H_7O_3 \cdot Cl_2As$. Aus Salicylsäure-5-arsinigsäure oder -dichlorarsin u. gesätt. methylalkoh. HCl. Prismen aus Bzl. F. 168°. L. in NaOH; gibt mit Sodalsg. Methylsalicylat-5-arsinigsäure. Wird durch NH_3 zers. — *Salicylamid-5-arsinsäure*, $C_7H_8O_5NAs$. Aus Methylsalicylat-5-arsinsäure u. NH_3 in W. + Methanol bei 100°. Rhomben. Schm. nicht bis 300°. In verd. HCl leichter l. als in W. $t = 0,75$; $c = 0,3$; 5 *T*. — *m-Xylol-4-arsinsäure*. Aus diazotiertem m-Xylidin, As_2O_3, NaOH u. $CuSO_4$. Blättchen aus 20%ig. A. F. 210 bis 212°. — *Isophthalsäure-4-arsinsäure*. Aus m-Xylol-4-arsinsäure u. $KMnO_4$ in NaOH. Liefert mit $SOCl_2$, NH_3 u. H_2O_2 *Isophthalsäure-1-amid-4-arsinsäure* („*Isophthalamidsäure-6-arsinsäure*"), $C_8H_8O_6NAs$ (Prismen mit 1 H_2O oder Nadeln aus W., schm. nicht bis 300°); mit 5,5 Mol. PCl_5 u. NH_3 *3,4-Dichlorbenzamid* (F. 163°), *4-Chlorisophthalsäurediamid*, $C_8H_7O_2N_2Cl$ (Nadeln, Blättchen u. Tafeln aus W., F. 232—233°, l. in 17 Tln. sd. W.) u. ein Prod., das in alkal. Lsg. durch H_2O_2 zu *Isophthalsäure-1-amid-4-arsinsäure* oxydiert wird; durch Umsetzung mit 6.5 Mol PCl_5 u. NH_3 erhält man *3,4-Dichlorbenzamid* (F. 166—168°) u. *4-Chlorisophthalsäurediamid*. — *4-Chlorisophthalsäure*, Nadeln aus W. F. 290—292°. L. in 130 Tln. sd. W. — *3,4-Dichlorbenzoesäure*, F. 211—212°. — *Isophthalsäuredimethylester-4-arsinigsäure*, $C_{10}H_{11}O_6As$. Aus Isophthalsäure-4-arsinsäure u. Methanol aus Holz (wesentlich!) bei Sättigung mit HCl; man behandelt das Rk.-Prod. unterhalb 0° mit $NaHCO_3$-Lsg. Wird durch wss.-methylalkoh. NH_3 bei 100° zers. Gibt in $NaHCO_3$-Lsg. mit H_2O_2 *Isophthalsäuredimethylester-4-arsinsäure*, $C_{11}H_{11}O_7As$. Krystallisiert aus W. in Nadeln, Zers. 196 bis 197° beim Ansäuern in Tafeln, Zers. 185°, die nach der Zers. rasch wieder erstarren (Anhydridbldg.). Gibt mit NH_3 bei 0° *Isophthalsäure-1-amid-4-arsinsäure* ($NH_4C_8H_7 \cdot O_6NAs$, Nadeln, ll. in W.). — *Isophthalsäuredimethylester-4-arsintetrachlorid*, $C_{10}H_9O_4 \cdot Cl_4As$. Aus Isophthalsäure-4-arsinsäure in synthet. Methanol bei Sättigung mit HCl bei —5°. Schwach gelbe, sehr hygroskop. Nadeln. F. 110—115° (Zers.). Gibt mit $NaHCO_3$-Lsg. bei 0° die Arsinsäure.

Derivate der Sulfophenylarsinsäure. *Benzolsulfochlorid-p-dichlorarsin*, $C_6H_4O_2Cl_3SAs$. Aus p-Sulfophenylarsinsäure u. PCl_5 in CCl_4. Rhomben aus Bzl. Gibt mit k. W. *Benzolsulfochlorid-p-arsenoxyd*, $C_6H_4O_3ClSAs$ (amorph, fast unl. in W. u. organ. Fll.) u. *p-Sulfophenylarsinigsäure*, die rascher aus den beiden Chloriden durch mehrmaliges Abdampfen mit W. erhalten wird. Zerfließlich. — *Benzolsulfamid-p-arsenoxyd*, $C_6H_6O_3NSAs$. Aus Benzolsulfochlorid-p-dichlorarsin in Bzl. mit wss. NH_3. Amorph, leichter l. in W. als das entsprechende Benzamid. $t = 0,03$; $c = 0,01$; > 30 *T*. Gibt mit alkoh. wss. HCl *Benzolsulfamid-p-dichlorarsin*, $C_6H_6O_2 \cdot NCl_2SAs$. Nadeln aus W. + HCl. F. 176—178°. — *Benzolsulfamid-p-arsinsäure*, $C_6H_8O_5NAs$. Aus dem Arsenoxyd u. H_2O_2 in W. Tafeln aus W. $t > 1,5$; $c = 1,0$; 16 *T*. (Journ. chem. Soc., London **1930**. 669—94. April. Hampstead, NW. 3. National Inst. for Medical Research.) Ostertag.

William James Deverall und **Harry William Webb**, *Die Reaktion zwischen Säurechloriden und Nitrosylschwefelsäure.* Säurechloride reagieren mit $ON \cdot SO_3H$ unter Bldg. von $R \cdot CO \cdot O \cdot SO_3H$ (I) oder $(R \cdot CO \cdot O)_2SO_2$ (II) (vgl. Elliott u. Mitarbeiter, C. **1926**. II. 1848.) Vff. untersuchen nun das Verh. der *Nitrobenzoylchloride* u. der beiden Formen des *Phthalylchlorids.* o- u. p-Nitrobenzoylchlorid reagieren etwas schwerer als Benzoylchlorid u. geben *Bisnitrobenzoylschwefelsäuren,* $C_{14}H_8O_{12}N_2S$ (II), die durch W. hydrolysiert werden u. beim Erhitzen in Sulfonsäuren u. Sulfone übergehen. m-Nitrobenzoylchlorid reagiert auch in unverd. Zustand bei 65° nicht. Ähnliche Verhältnisse finden sich auch bei den *Nitrobenzolsulfochloriden*; die o- u. p-Verb. reagiert bei 130° explosionsartig, die m-Verb. bleibt ebenso wie Benzolsulfochlorid u. p-Toluolsulfochlorid unverändert; bei sehr hohem Erhitzen erfolgt Explosion. Während die *Chlornitrobenzole* mit Nitrosylschwefelsäure nicht reagieren, geben die *Chlorphenole* Verb. $HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH$; die aus der Entw. von NOCl berechneten Rk.-Geschwindigkeiten verhalten sich bei m, p u. o wie 6,5 : 4 : 3. CCl_4, Pentachloräthan, Chlorbzl., Benzoylchlorid u. Chlorpikrin reagieren nicht. Die geringe Rk.-Fähigkeit der m-Nitrochloride hängt wahrscheinlich damit zusammen, daß semipolare Doppelbindungen die der Rk. vorhergehende Addition erschweren. — *Symm. Phthalylchlorid* gibt neben Phthalsäureanhydrid eine schwache gelbe *Verb.* der Zus. $C_8H_4O_3 + H_2S_2O_7$, die bei der Hydrolyse in H_2SO_4 u. Phthalsäure zerfällt u. aus asymm. Phthalylchlorid nicht erhalten werden konnte. Die übrigen Kondensationsprodd. sind sehr hygroskop. u. unbeständig. (Journ. chem. Soc., London **1930**. 720—24. April. Birmingham, Technical Coll. Aston.) Ostertag.

Jakob Meisenheimer und **Jakob Link**, *Über die Verschiebung in der Allylgruppe. 3. Mitt. über Substitution und Addition.* (II. vgl. C. **1929**. II. 2878.) Im Anschluß an frühere Unterss. (vgl. auch C. **1927**. II. 1347) studieren Vff. die Substitutionsrkk. bei den beiden Paaren Zimtalkohol (I) und Vinylphenylcarbinol (II) sowie Äthylvinylcarbinol (III) und Penten-2-ol-1 (IV). Chlor-, Brom- u. Jodwasserstoff u. ebenso Phosphorhalogenide führen I u. II in Cinnamylhalogenid über. Bei dessen Verseifung mit W. oder siedender NaOH entstehen Dicinnamyläther (V), ferner I u. manchmal II. Alkoh. Kali liefert schon bei Zimmertemp. Cinnamyläthyläther, dessen Einheitlichkeit durch den scharfen Kp. u. durch die Bldg. zweier Raumisomerer bei der Bromierung nachgewiesen wird. NaOH in wss. (70%ig.) A. führt Cinnamylchlorid zu 25—30% in den Äthyläther von II, den Rest in den Äthyläther von I über; in einer Ausbeute von zusammen etwa 20% des Materials entstehen außerdem I u. II. Auch in absol. A. entsteht der Äthyläther von II (35—40%), wenn man statt Alkalihydroxyd Silberoxyd verwendet. Der Konstitutionsbeweis für den Äthyläther von II wurde durch Hydrierung zum Phenyläthylcarbinoläthyläther (VI) erbracht. Die Essigsäureester der Alkohol I u. II, die sich mit Acetylchlorid in Py. glatt darstellen lassen, liefern bei der Verseifung ohne Umlagerung die Alkohole zurück. Daraus ist zu schließen, daß bei der Verseifung von Carbonsäureestern die Bindung am Carboxyl- u. nicht am Carbinol-C-Atom gesprengt wird. Durch Eg. wird das Vinylacetat ziemlich schnell in Cinnamylacetat umgelagert. — Cinnamylchlorid gibt mit K-Acetat in h. Eg. ein Acetatgemisch (67% Cinnamylacetat, 33% Vinylacetat). Aus der gesondert festgestellten Geschwindigkeit der Substitution u. der Umlagerung läßt sich primäre Bldg. von 40—45% des Vinylacetats berechnen. Mit Ag-Acetat entstehen unter denselben Bedingungen 12—15% Vinylacetat, bei tieferer Temp. mehr. — Cinnamylchlorid gibt mit Äthylanilin in glatter Rk. Äthylcinnamylanilinchlorhydrat, dessen Dihydroderiv. zum Vergleich aus [γ-Jod-n-propyl]-benzol u. Äthylanilin dargestellt wurde.

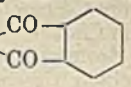
Von dem zweiten Paar ist Verb. III aus Acrolein u. C_2H_5MgBr leicht zugänglich, IV dagegen nur schwer herzustellen. Aus III entsteht in der Kälte mit HCl-Gas ein Gemisch von 40% des n. u. 60% des Verschiebungschlorids. Ersteres wird durch sd. Eg. relativ leicht umgelagert. Aus IV entsteht mit HCl gleichfalls ein Chloridgemisch, in dem 30% sekundäres Chlorid enthalten sind. Weiterhin wird auch der Mechanismus der Hydroxylsubstitution mit PCl_3 u. $SOCl_2$ untersucht. Sie verläuft ersterenfalls unter Zwischenbldg. der Phosphorigsäuretrialkylester, letzterenfalls der Schwefligsäuredialkylester. Fügt man z. B. III zu der berechneten Menge Thionylchlorid — unverd. oder in äth. Lsg. — so werden etwa 25% n. (sekundäres) Halogenid gebildet. Aus IV entstehen unter denselben Bedingungen über 80% sekundäres Chlorid, also unter Verschiebung. Die Verseifung der beiden Acetate von III u. IV verläuft ohne Umlagerung. Aus den III u. IV entsprechenden Halogeniden e n t s t e h e n die Acetate unter teilweiser Verschiebung. Das primäre Chlorid gab nach 5-std. Kochen in Eg. mit K-Acetat

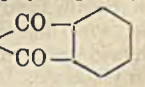
7—8%, mit Ag-Acetat 40—45% sekundäres Verschiebungsacetat; das sekundäre Chlorid lieferte bei 24-std. Kochen mit Eg. u. K-Acetat (unter Berücksichtigung der Umlagerung des Acetats durch den Eg.) ca. 60%, mit Ag-Acetat in 6 Stdn. 46% n., sekundäres Acetat. — Die Chloride von III u. IV liefern mit Monomethylanilin dasselbe tertiäre Amin mit endständigem N. Konstitutionsbeweis durch Red. zum Methyl-n-pentylanilin. Auch Diäthylamin gibt 1-Diäthylaminopenten-2 mit endständigem N. — Mit Phthalimidkalium liefert jedes der beiden Halogenide von III u. IV ein Gemisch zweier Pentenylphthalimide, VII u. VIII; die Konstitution von VII wurde durch Red. zu 1-n-Pentylphthalimid erbracht. Bei der Umsetzung der freien Amine mit Nitrit in Eg. — eine Rk., bei der Benzylamin Benzylacetat neben wenig Benzylalkohol liefert — findet teilweise Verschiebung statt. Die Diazotierung verläuft übrigens auffallend schwierig. Aus 20 g des V entsprechenden Amins wurden beispielsweise (nach Acetylierung gebildeter Mengen der Alkohole) 4,6 g Acetat von III u. 13,5 von IV erhalten. — Beim Schütteln mit verd. Sodalsg. findet teilweise Verschiebung statt; das primäre Chlorid lieferte 45% primären, 55% sekundären, das sekundäre 31,5% primären u. 68,5% sekundären A. — Vff. diskutieren verschiedene theoret. Möglichkeiten zur Erklärung der gemachten Beobachtungen. Die Verschiebung kann nicht auf eine der Substitution vorausgehende Umlagerung des Anfangs- oder auf eine auf sie folgende des Endprod. zurückgeführt werden. Das ergibt sich u. a. aus der Bldg. von Vinylphenylcarbinolacetat aus Cinnamylchlorid, da hier die Verschiebung der Richtung der Umlagerung der fertigen Acetate entgegengesetzt ist. Es kann auch nicht nach MOUREU u. GALLAGHER (C. **1922**. I. 741) z. B. bei der Bldg. von Cinnamylbromid aus II primäre Addition von HBr u. sekundäre Abspaltung von W. angenommen werden, da das intermediär dabei auftretende Bromhydrin recht beständig ist. Ebensowenig sind die Vorstellungen von BURTON u. INGOLD (C. **1928**. II. 41. 2137), sowie von PREVOST (C. **1929**. I. 868) brauchbar. Aus der Annahme von PREVOST (Synionie), daß das Zwischenprod. bei Allylverschiebung in der Rk. von $R\cdot CH{=}CH\cdot CH_2X + AY$ $\rightarrow$ $R\cdot \overset{+}{C}H{=}CH\cdot \overset{-}{C}H_2\overset{+}{X}$ ist, ergeben sich Folgerungen, die mit den Tatsachen nicht in Einklang stehen. So muß der Reaktionsverlauf unabhängig sein von A u. X u. von beiden Allylisomeren auch zu dem gleichen Reaktionsgemisch führen; endlich müßte er unabhängig sein von den Bedingungen der Rk., was nach den wiedergegebenen Beobachtungen der Vff. unrichtig ist. Die Vff. halten vielmehr das früher (l c.) gegebene Schema aufrecht, nach dem der Substitution eine Anlagerung des Agens an das zu substituierende Atom vorausgeht; Substitution erfolgt aber erst nach Zutritt eines zweiten Moleküls des Agens.

I $C_6H_5CH{=}CH\cdot CH_2OH$ II $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH{=}CH_2$

III $C_2H_5CH(OH)CH{=}CH_2$ IV $C_2H_5CH{=}CH\cdot CH_2OH$

V $C_6H_5\cdot CH{=}CH\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH{=}CH\cdot C_6H_5$ VI $C_6H_5CH(OC_2H_5)CH_2\cdot CH_3$

VII $C_2H_5\cdot CH{=}CH\cdot CH_2\cdot N<$ 

VIII $C_2H_5\cdot CH(CH{=}CH_2)\cdot N<$ 

Versuche: *Cinnamyljodid*, C_9H_9J. Aus I, II, Cinnamylchlorid oder -bromid in Eg. mit HJ. Schwachgelbe Blättchen, F. 57°. — *Dicinnamyläther*, $C_{13}H_{18}O$ (V). Aus Cinnamylchlorid mit KOH oder bei ähnlichen Rkk. (siehe oben), Kp.$_1$ 158—160°. — *Äthyläther des Vinylphenylcarbinols*, $C_{11}H_{14}O$. Darst. z. B. aus Cinnamylchlorid u. $AgNO_3$ in absol. A., farblose Fl. vom Kp.$_{13}$ 86,5—87°. — *Phenyläthylcarbinoläthyläther*, $C_{11}H_{16}O$ (VI). Aus dem vorigen durch Hydrierung oder aus dem in Xylol darstellbaren Na-Äthylphenylcarbinolat mit Jodäthyl, Kp.$_{14}$ 83—84°. — *Acetylverbindung von II*, $C_{11}H_{12}O_2$. Aus II mit Acetylchlorid in Py.-Chlf.; firnisartig riechende Fl. vom Kp.$_{16}$ 110—112°. — *Äthylcinnamylanilin*, $C_{17}H_{19}N$. Aus Cinnamylchlorid u. Äthylanilin u. Behandeln des Chlorhydrats mit NaOH. Kp.$_{0,5}$ 140—141°, aus absol. A. F. 50°. *Pikrat*, $C_{23}H_{21}O_7N_4$. Gelbe Nädelchen aus A., F. 121°. Die Base zerfällt in Eg. mit Pt-Mohr hydriert in Propylbenzol u. Äthylanilin; in Eg. mit Zn-Staub in Monoäthylanilin u. β-Methylstyrol. — *Äthyl-[γ-phenyl-n-propyl]-anilin*, $C_{17}H_{21}N$. Aus dem vorigen u. Pt-Mohr in A. oder mit Na u. A, oder aus [γ-Jod-n-propyl]-benzol u. Äthylanilin. Kp.$_{0,5-1}$ 140—145°. — *Methyläthyl-[γ-phenyl-n-propyl]-aniliniumpikrat*, $C_{24}H_{26}O_7N_4$. Aus dem vorigen durch sukzessive Behandlung mit Dimethylsulfat, NaOH u. Pikrinsäure. Aus A. Nädelchen, F. 111—112°. — *Methylpentenylanilin*, $C_{12}H_{17}N$. Aus den III u. IV entsprechenden Halogeniden mit Methylanilin. Kp.$_{15}$ 130—131°. Reinigung

über das *Pikrat*, $C_{18}H_{20}O_7N$. Aus A. gelbe Krystalle vom F. 90°. — *Methyl-[1-n-pentyl]-phenylamin*, $C_{12}H_{19}N$. Aus dem vorigen mit Pt u. H_2 in Ä., oder aus n-Pentylbromid u. Methylanilin. Kp.$_{15}$ 129—131°. — *Pikrat*, $C_{18}H_{22}O_7N_4$. Aus A. Blättchen, F. 97,5°. — *1-Diäthylaminopenten-2*, $C_9H_{19}N$. Aus den III u. IV entsprechenden Chloriden u. Diäthylamin, Kp.$_{735}$ 156—158°, *Pikrat*, F. 39—41°. — *Diäthyl-n-pentylamin*, $C_9H_{21}N$ (im Original fälschlich als Dimethylpentylamin bezeichnet. D. Ref.). Aus dem vorigen durch Hydrierung oder aus Diäthylamin und 1-Pentylbromid, Kp.$_{15}$ 50—51°. *Pikrat*, F. 55—56,5°. — *[1-Penten-(2)-yl]-phthalimid*, $C_{13}H_{13}O_2N$ (VII). Aus den III u. IV entsprechenden Chloriden mit Phthalimidkalium neben VIII. Aus A. rhombische Krystalle vom F. 67—70°. Kp.$_{14}$ 180°. — *[3-Penten-(1)-yl]-phthalimid*, $C_{13}H_{13}O_2N$ (VIII). Neben VII. F. 78—79°. — *N-(1-Pentyl)-phthalimid*, $C_{13}H_{15}O_2N$. Aus VII durch Hydrierung oder aus Phthalimidkalim u. 1-Pentylbromid. Kp.$_{14}$ 175°, F. 16—17°. — *1-Penten-(2)-yl-amin*, $C_5H_{11}N$. Aus VII durch Verseifen. *Pikrat*, feine Nadeln vom F. 169°. — *Pikrat des 3-Penten-(1)-yl-amins*, $C_{11}H_{14}O_7N_4$. Aus VIII durch Verseifen u. Umsetzen mit Pikrinsäure. Gelbe Prismen aus A., F. 154°. — *p-Nitrobenzoesäureester des Penten-2-ols-1*, $C_{12}H_{13}O_4N$. Aus IV mit p-Nitrobenzoylchlorid in Py. Aus A. blaßgelbe Krystalle vom F. 21°. (Liebigs Ann. **479**. 211—77. 23/4. 1930. Tübingen, Univ.) Bergmann.

S. W. Lebedew und **M. S. Platonow**, *Untersuchungen über die katalytische Hydrierung ungesättigter Verbindungen.* V. (IV. vgl. C. **1930**. I. 372.) Untersucht wurde 1. die Hydrierung einzelner cycl. Äthylenderivv., 2. die Hydrierung von Gemischen cycl. Äthylenderivv. gleichen u. verschiedenen Grades der Substitution u. 3. die Hydrierung von Gemischen cycl. u. offener Äthylenverbb. gleichen u. verschiedenen Grades der Substitution. Die Hydrierungsverss. umfassen: *Cyclohexen, 1-Methyl-3-cyclohexen, Inden, Maleinsäureanhydrid, l-Pinen, l-Menthen, Terpineol, Carvotanaceton, Citraconanhydrid, Carvon, l-Limonen* u. *1,2-Dimethylcyclo-1-hexen* (Kp. 132,5 bis 134,5°, d^0_0 = 0,8378). Die Resultate lassen sich wie folgt zusammenfassen: In der Reihe der cycl. Äthylenderivv. hydrieren sich die disubstituierten schneller als die trisubstituierten u. diese wieder schneller als die tetrasubstituierten. Die Hydrierungskurven der Gemische cycl. Äthylenverbb. gleichen Grades der Substitution zeigen kontinuierlichen Verlauf, Gemische an Komponenten verschiedenen Grades der Substitution geben Knicke in den Kurven, welche nahe am Ende der Hydrierung der ersten Komponente liegen. Die Hydrierung erfolgt in der oben erwähnten Reihenfolge. Die Anhydride der Malein- u. Citraconsäure sind Katalysatorgifte für Platinschwarz. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] **61**. 2151—74. 1929.) Taube.

Arthur Israel Vogel und **Mariam P. Oommen**, *Synthese cyclischer Verbindungen.* VI. *3- und 4-Methylcyclohexanone.* (V. vgl. C. **1929**. I. 3089.) Der Einfluß eines CH_3 in der 3- oder 4-Stellung auf Charakter u. Konfiguration des Cyclohexanringes ist bisher anscheinend nur von Birch u. Thorpe (C. **1923**. I. 1082) untersucht worden, die 3- u. 4-Methyl-1-spirocyclohexanderivv. mit Alkalien aufgespalten haben, doch erscheint diese Methode nach heutigen Erfahrungen nicht besonders empfehlenswert. Durch Kondensation der Ketone mit Cyanessigester u. Red. mit Al-Amalgam zu monomolekularen u. dimolekularen Prodd. I u. II (Vogel, C. **1928**. II. 1874) ließ sich feststellen, daß zwischen Cyclohexan- u. Methylcyclohexanringen anscheinend kein wesentlicher Unterschied besteht. Man erhält aus dem Cyclopentyliden-, Cyclohexyliden-3-Methyl- u. 4-Methylcyclohexylidencyanessigester 79, 84, 83 u. 87% I u. 13, 6, 6 u. 4% II. Die Cyanessigester haben die α-β-Struktur; β,γ-Verbb. sind höchstens in sehr geringen Mengen anwesend. Die den Estern aus 3- u. 4-Methylcyclohexanon von Harding, Haworth u. Perkin (Journ. chem. Soc., London **93** [1908]. 1943. **97** [1910]. 486) zugeschriebenen β,γ-Formeln sind zu berichtigen; die Ester werden durch Al-Amalgam vollständig reduziert, die Red.-Prodd. enthalten keine ungesätt. Verbb. Hydrolyse der Ester I mit alkoh. KOH liefert die entsprechenden Malonsäuren. — Auch aus *Parachor*-Beststs. ergeben sich nur geringe Unterschiede zwischen Cyclohexanon u. seinen Methylderivv.

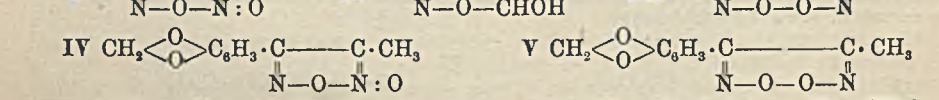
$$\text{I}\quad >CH\cdot CH<^{CN}_{CO_2C_2H_5} \qquad \text{II}\quad >C\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \;\; >C\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$$

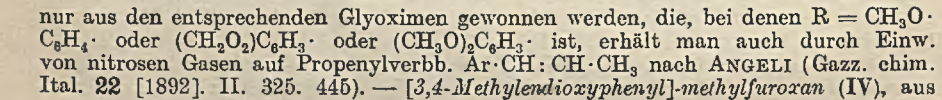
Versuche. *4-Methylcyclohexyliden-(1)-cyanessigsäureäthylester.* Vgl. Harding, Haworth u. Perkin. Kp.$_{21}$ 172°. $D.^{21,2}_4$ 1,0227, $n_D^{21,2}$ = 1,4882. — *4-Methylcyclohexyl-(1)-cyanessigsäureäthylester*, $C_{12}H_{19}O_2N$ (entsp. I)). Aus 4-Methylcyclohexyliden-1-cyanessigester u. Al-Amalgam in feuchtem Ä. Kp.$_{20}$ 162°. $D.^{22,2}_4$: 1,0018, $n_D^{22,2}$:

1,4585. Daneben entsteht der bimolekulare *Ester* $C_{24}H_{36}O_4N_2$ (entspr. II). Krystalle F. 75°; erweicht bei 65°. — *4-Methylcyclohexyl-(1)-malonsäure.* Aus 4-Methylcyclohexyl-(1)-cyanessigester oder -malonester u. alkoh. KOH. Krystalle aus Ameisensäure. F. 182—183° (Zers.). Sll. in Ä., ll. in w. W., Chlf., Ameisensäure. — *4-Methylcyclohexanol-(1).* Aus 4-Methylcyclohexanon-(1) mit Na u. feuchtem Ä. Kp.$_{760}$ 174°. Gibt mit Jod u. rotem P *4-Methylcyclohexyljodid,* $C_7H_{13}J$ (Kp.$_{3,5}$ 63°, D.$^{20,9}_4$ 1,5086, $n_D^{20,9}$ = 1,5325), das sich mit Na-Malonester zu *4-Methylcyclohexylmalonester,* Kp.$_{18}$ 161—163°, kondensiert. Bei der Verseifung des Esters entsteht anscheinend auch *3-Methylcyclohexylmalonsäure.* — *3-Methylcyclohexyliden-(1)-cyanessigsäureäthylester.* Kp.$_6$ 163°. D.$^{19,1}_4$ 1,0288, $n_D^{19,1}$ = 1,4914. Gibt bei der Red. *3-Methylcyclohexylcyanessigsäureäthylester,* $C_{12}H_{19}O_2N$ (I) (Kp.$_{15}$ 152°, D.$^{22,4}_4$ 1,0022, $n^{22,4}_D$: 1,4586) u. einen *Ester* $C_{24}H_{36}O_4N_2$ (II) (wahrscheinlich Gemisch von Isomeren, F. 76°; entweicht bei 65°). — *3-Methylcyclohexylmalonsäure,* $C_{10}H_{16}O_4$. Aus 3-Methylcyclohexylcyanessigester oder -malonester u. alkoh. KOH. Nadeln aus Bzl., F. 115—116° bei langsamen, 120—121° bei raschem Erhitzen. L. in W., Chlf., Ä., Ameisensäure, wl. in verd. HCl u. in k. Bzl. — *3-Methylcyclohexanol.* Kp.$_{760}$ 174°. *3-Methylcyclohexyljodid.* Kp.$_3$ 61—63°. *3-Methylcyclohexylmalonester,* Kp.$_{19}$ 159—163°. Verseifung liefert ungefähr gleiche Mengen *3-* u. *4-Methylcyclohexylmalonsäure* (F. 110—111° u. 182—183°; vgl. auch Bldg. von 3-Methylcyclohexylmalonsäure aus dem 4-methylierten Ester); dasselbe Gemisch erhält man auch, wenn man von sorgfältig gereinigtem 3-Methylcyclohexanon ausgeht. Die überraschenden Resultate kommen wahrscheinlich dadurch zustande, daß die *Methylcyclohexanole* bei der Einw. von HJ + P W. abspalten, worauf HJ in 2 Richtungen wieder angelagert wird, so daß man Gemische von 3- u. 4-Methylcyclohexyljodid erhält. — *2-Methylcyclohexanon.* Durch Zers. des bis zum konstanten F. umkrystallisierten *Semicarbazons* (F. 195—196°) mit Oxalsäure gereinigt. Kp.$_{757}$ 165°. D.$^{18,9}_4$ 0,9270; D.$^{61,4}_4$ 0,8927; D.$^{83,4}_4$ 0,8756. Oberflächenspannung γ bei 22,3° 31,76, bei 61,4° 27,78, bei 81,6° 25,98 dyn/cm. P = 288,2, $n_D^{19,4}$ = 1,4484. — *3-Methylcyclohexanon.* Kp.$_{747,5}$ 169°, $n_D^{18,7}$: 1,4463. D.$^{18,2}_4$ 0,9155; D.$^{61,8}_4$ 0,8816; D.$^{85,1}_4$: 0,8636. γ bei 21,5° 31,08; bei 63,1° 27,04, bei 83,5° 24,93 dyn/cm. P = 290,0. *Semicarbazon,* F. 191°. — *4-Methylcyclohexanon.* Kp.$_{747}$ 171°. $n_D^{19,3}$: 1,4455. D.$^{18,2}_4$ 0,9164; D.$^{62,5}_4$ 0,8831; D.$^{85,6}_4$ 0,8648. γ bei 20,2° 31,02, bei 62,6° 27,05, bei 84,3° 25,19 dyn/cm. P = 289,6. *Semicarbazon,* F. 197°. (Journ. chem. Soc., London **1930.** 768—74. April. London SW 7, Imperial Coll. of Science and Technology.) OSTERTAG.

I. I. Wanin und **A. A. Tschernojarowa,** *Die Untersuchung einiger Umwandlungen des Bornylchlorids.* Bei der Einw. von $NiCO_3$ auf Bornylchlorid bei 165—175° entstehen eine Reihe von KW-stoffen der Zus. $C_{10}H_{16}$ u. den Kpp. 140—179°; die Einw. bei 50° liefert Camphen vom F. 50°. Die Fraktionen Kp. 140—155°, Kp. 155—157,5° u. Kp. 157,5—162° wurden mit Eg. u. H_2SO_4 in die Ester übergeführt u. zum Isoborneol verseift. Vff. -nehmen infolgedessen an, daß die 2. u. 3. Fraktion ein „fl. Camphen" darstellen. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] **61.** 2279—90. 1929.) TAU.

G. Ponzio und **G. Carta-Satta,** *Untersuchungen über Dioxime.* 62. Mitt. (61. vgl. C. **1930.** I. 3301.) Vf. stellt als Resultat der vorliegenden Arbeit u. Ergänzung seiner früheren Mitt. als allgemeine Regeln folgendes auf: Die β-Form der *Arylmethylglyoxime,* $Ar\cdot C(:NOH)\cdot C(:NOH)\cdot CH_3$, liefert bei der Dehydrierung zwei isomere Peroxyde, während die α-Form nur ein einziges gibt. Durch Erwärmen wandeln sich beide isomeren Peroxyde teilweise ineinander um. Von den beiden Peroxyden wird das als *Arylmethylfuroxan,* $Ar[(C_2N_2O)O]CH_3$ (I), bezeichnete, das bei hoher Temp. schmilzt, durch PCl_5 zu dem entsprechenden *Arylmethylfurazan,* $Ar(C_2N_2O)CH_3$ reduziert u. durch Na-Äthylat zu *γ-Aryl-β-imino-α-oxyisoxazolin* (II) isomerisiert. Das als *4-Aryl-5-methyl-1,2,3,6-dioxdiazin* (III) aufgefaßte Peroxyd schmilzt niedrig, ist beständig gegen PCl_5 u. Na-Äthylat. Die Furoxane, bei denen $R = C_6H_5\cdot$ ist, können



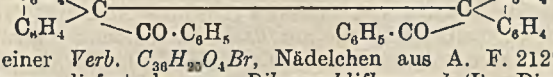


nur aus den entsprechenden Glyoximen gewonnen werden, die, bei denen $R = CH_3O\cdot C_6H_4\cdot$ oder $(CH_2O_2)C_6H_3\cdot$ oder $(CH_3O)_2C_6H_3\cdot$ ist, erhält man auch durch Einw. von nitrosen Gasen auf Propenylverbb. $Ar\cdot CH:CH\cdot CH_3$ nach ANGELI (Gazz. chim. Ital. **22** [1892]. II. 325. 445). — [*3,4-Methylendioxyphenyl*]-*methylfuroxan* (IV), aus

Isosafrol mit Natriumnitrit in Eg. nach Angeli (l. c.), Nadeln, F. 124,5°. Die Verb. isomerisiert sich beim Erhitzen zu *4-[3,4-Methylendioxyphenyl]-5-methyl-1,2,3,6-dioxdiazin.* Beim Erhitzen mit PCl_5 auf dem Ölbade bis zum Schmelzen entsteht *[3,4-Methylendioxyphenyl]-methylfurazan,* F. 84°. — *4-[3,4-Methylendioxyphenyl]-5-methyl-1,2,3,6-dioxdiazin,* $C_{10}H_8O_4N_2$ (V), durch 2-std. gelindes Kochen unter Rückfluß von [3,4-Methylendioxyphenyl]-methylfuroxan mit Propionsäure; glänzende Nadeln, F. 116°. Um das bei der Rk. unverändert bleibende Furoxan zu entfernen, wurde die wss.-alkoh. Propionsäurelsg. mit einer wss. KOH-Lsg. gekocht, wobei sich das Furoxan in Isoxazolin isomerisiert, das Dioxdiazin unverändert bleibt. — *4-[3,4-Methylendioxy-x-bromphenyl]-5-methyl-1,2,3,6-dioxdiazin,* $C_{10}H_7O_4N_2Br$, aus V durch Erhitzen auf dem sd. Wasserbade in Eg. mit Brom u. einer Spur Jod. Aus A. rhomb. Tafeln, F. 112°. *γ-[3,4-Methylendioxyphenyl]-β-imino-α-oxyisoxazolin,* aus IV durch gelindes Erhitzen mit einer Lsg. von Na in absol. A. F. 185°, wie Angeli (l. c.) angibt. Beim Eintragen in eisgekühlte äth. Salzsäure geht die Verb. über in *γ-[3,4-Methylendioxyphenyl]-β-amino-α-chlorisoxazol,* $C_{10}H_7O_3N_2Cl$; aus A. schwach strohgelbe Blätter, F. 105—106°. — *Acetylderiv.,* $C_{12}H_9O_4N_2Cl$, aus Bzl. strohfarbige Nadeln, F. 181°. — *Benzoylderiv.* $C_{17}H_{11}O_4N_2Cl$, aus wss. A. Nadeln, F. 167°. — *γ-[3,4-Methylendioxyphenyl]-β-amino-α-oxyisoxazol,* $C_{10}H_8O_4N_2$, aus der oben beschriebenen Iminoverb. durch 1-std. Erhitzen auf dem sd. Wasserbade mit Hydrazinhydrat; gelbliche Prismen, F. 146° (Zers.). — *[3,4-Dimethoxyphenyl]-methylfuroxan,* aus Isomethyleugenol (Kp. 245—249°) mit Natriumnitrit in Eg. nach Malagnini (Gazz. chim. Ital. **24** [1894]. II. 6), Nadeln, F. 118°. Die Verb. liefert mit PCl_5 im Ölbade erhitzt *[3,4-Dimethoxyphenyl]-methylfurazan;* aus wss. A. F. 74°. — *4-[3,4-Dimethoxyphenyl]-5-methyl-1,2,3,6-dioxdiazin,* $C_{11}H_{12}O_4N_2$, aus dem oben beschriebenen Furoxan durch gelindes 2-std. Kochen mit Propionsäure; glänzende Nadeln, F. 95°. Liefert beim Erhitzen mit Brom u. einer Spur Jod in Eg. *4-[3,4-Dimethoxy-x-bromphenyl]-5-methyl-1,2,3,6-dioxdiazin,* $C_{11}H_{11}O_4 \cdot N_2Br$, aus A. Nadeln, F. 109°. — *γ-[3,4-Dimethoxyphenyl]-β-imino-α-oxyisoxazolin,* aus dem entsprechenden Furoxan durch Einw. von Na-Äthylat, F. 171° (vgl. Malagnini, Gazz. chim. Ital. **24** [1894]. II. 10). Die Verb. liefert bei Einw. von äth. HCl *γ-[3,4-Dimethoxyphenyl]-β-amino-α-chlorisoxazol,* $C_{11}H_{11}O_3N_2Cl$. Aus A. gelbe Nadeln, F. 130° (Zers.). — *Acetylderiv.,* $C_{13}H_{13}O_4N_2Cl$, aus Bzl. Nadeln, F. 160° (Zers.). *Benzoylderiv.,* $C_{18}H_{15}O_4N_2Cl$, aus wss. A. Nadeln, F. 163°. — *γ-[3,4-Dimethoxyphenyl]-β-amino-α-oxyisoxazol,* $C_{11}H_{12}O_4N_2$, aus γ-[3,4-Dimethoxyphenyl]-β-imino-α-oxyisoxazolin durch Erhitzen mit Hydrazinhydrat in alkoh. Lsg.; gelbe Prismen, F. 107° (Zers.). (Gazz. chim. Ital. **60**. 150—58. Febr. 1930. Perugia, Univ.) Fiedler.

N. D. Zelinski und **H. I. Schuikin**, *Spirocyclodecan und seine Isomerisation unter Einwirkung von Kontaktsubstanzen.* (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] **61**. 2245—52. 1929. — C. **1929**. II. 2437.) Taube.

Stefan Goldschmidt und **Friedrich Nagel**, *Versuche zur Synthese symmetrischer aryl- und benzoylsubstituierter Äthane.* Beim Umsatz von $(C_6H_5)_2CBr \cdot COC_6H_5$ mit Ag-Pulver in benzol. Lsg. ließ sich das erwartete Äthan $[(C_6H_5)_2C \cdot CO \cdot C_6H_5]_2$ durch seine Dissoziationsfähigkeit — Rotfärbung der Lsg. beim Erwärmen u. Verschwinden der Färbung beim Erkalten — nachweisen. Es entsteht jedoch nur in einer Nebenrk. Aus $C_6H_5 \cdot CBr \cdot (CO \cdot C_6H_5)_2$ bildet sich eine Verb. von der Zus. des *Diphenyltetrabenzoyläthans,* Prismen aus Bzl. + Ä. + A. F. 203°, für welche jedoch die Formel $[C_6H_5 \cdot C(COC_6H_5)_2]_2$ unwahrscheinlich ist, weil mit Br statt Rückbldg. von $C_6H_5CBr \cdot$

I 

$(COC_6H_5)_2$, Bldg. einer *Verb.* $C_{36}H_{25}O_4Br$, Nädelchen aus A. F. 212°, stattfindet. 9-Brom-9-benzoylfluoren liefert dagegen *Dibenzoyldifluorenyl* (I). Dieses dissoziiert beim Erhitzen seiner Lsgg. in hoch sd. Lösungsmm. mit violetter Farbe unter Bldg. des Radikals *Benzoylfluorenyl.* Dieses ist wenig empfindlich gegen O. Aus 2,7-Dibrom-9-benzoylfluoren entsteht analog *Bis-[9-benzoyl-2,7-dibromfluorenyl-9]* mit ähnlicher Dissoziationsfähigkeit wie das Br-freie I. Aus $(C_6H_5)_2CBr \cdot COC_6H_5$, $C_6H_5 \cdot CBr(COC_6H_5)_2$ u. Benzoylbromfluoren erhält man mit Vanadosalzen nach Conant u. Sloan (C. **1925**. I. 1733) selbst bei —20° nur die zugehörigen halogenfreien Methane. Diese entstehen wahrscheinlich über die Methyle, welche ihres elektronegativen Charakters wegen leicht H aufnehmen. Dementsprechend setzen sich die Halogenmethane mit einer Lsg. von JK in Aceton u. mit $Na_2S_2O_3$ unter Bldg. des Methans um. Benzoylbromfluoren setzt mit KJ ebenfalls J frei, jedoch unter Bldg. des Äthans I, was dem

weniger elektronegativen Charakter des Methan-C-Atoms entspricht. — *Farbloses Phenyldibenzoylmethan*, $C_{21}H_{16}O_2$, Bldg. beim Kochen des gelben Isomeren (MEISENHEIMER u. WEIBEZAHN, C. **1922**. I. 344), aus A. Krystalle. F. 149°. — *Phenyldibenzoylbrommethan*, $C_{21}H_{15}O_2Br$, Krystalle aus A. F. 80°. — *Dibenzoyldifluorenyl*, $C_{40}H_{26}O_2$ (I), Prismen aus Eg. oder aus A. F. 199°. — *9-Benzoyl-2,7-dibromfluoren*, $C_{20}H_{12}OBr_2$, Bldg. nach WISLICENUS u. FEHRLE (C. **1915**. II. 957) aus 2,7-Dibromfluoren u. $C_6H_5COOC_2H_5$. Krystalle aus Bzl. — *9-Brom-9-benzoyl-2,7-dibromfluoren*, $C_{20}H_{11}OBr_3$, Krystalle aus CCl_4, F. 177°. — *Bis-[2,7-dibrom-9-benzoyl-9-fluorenyl]*, $[C_{20}H_{11}OBr_2]_2$, aus Bzl. Nadeln, F. 263°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**. 1212—17. 7/5. 1930. Karlsruhe, Techn. Hochsch.) GUGGENHEIM.

K. v. Auwers und **W. Susemihl**, *Über Ketimid-Enamin-Tautomerie*. Zur einwandfreien Best. der Struktur von Verbb. des Typus I u. II u. ähnlicher Körper muß die Spektrochemie befähigt sein, denn Ketimide I müssen opt. n. sein, während Enamine II mit dem System ::: N—C=C—C=O starke Exaltationen erwarten lassen (R = H, Alkyl oder Aryl; R′ = Alkoxyl, Alkyl oder Aryl). In einer Reihe von Tabellen sind die spezif. Exaltationen der untersuchten, nach Körpergruppen geordneten Verbb. zusammengestellt; die Formulierung ist dabei so gewählt worden, wie sie sich als richtig herausgestellt hat. — I. *Enaminsäureester*. Daß bei den Verbb. I Nr. 1—8 (vgl. untenstehende Angaben) die $E\,\Sigma$-Werte die angenommenen Formeln beweisen, erkennt man, wenn man die Mol.-Refrr. u. -Dispersionen dieser Verbb. mit den theoret. Zahlen vergleicht, die sich für die anderen möglichen Formeln berechnen. — Nach den Erfahrungen auf dem Gebiet der Keto-Enoltautomerie sollte man erwarten, daß auch die analogen N-Derivv. in geschm. u. gel. Zustande Gleichgewichtsgemische von Ketimiden u. Enaminen sind. Die opt. Beobachtungen deuten jedoch keineswegs dahin, denn Verbb., wie 1 u. 2 oder 6, die reine Enamine sein müssen, haben keine höheren Exaltationen als beispielsweise 3—5, die theoret. Gemische bilden könnten; zum mindesten darf auf Grund der opt. Daten behauptet werden, daß alle derartigen Körper, wenn nicht völlig einheitliche, so doch annähernd reine Enamine sind. In diesen Enaminestern üben störende Substituenten kaum eine deprimierende Wrkg. aus. Diese Ausnahme von einer der spektrochem. Grundregeln beruht, wie bei gewissen Oxymethylenketonen u. Verbb. von Art der Mesaconsäureester offenbar auf einer gehäuften Konjugation, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sich an eine zentrale Äthylenbindung nach beiden Seiten hin Doppelbindungen anderer Art oder Restvalenzen anderer Atome anschließen: O=C—C=C—C=O; O=C—C=C—O::::; O=C—C=C—N::::. — II. *Phenylhydrazinderivv.* Die opt. Unters. der Einw.-Prodd. von Phenylhydrazin mit Acetessigester u. dessen Mono- u. Dimethylderiv. ergab, daß sich das Dimethylacetessigesterderiv. opt. anders verhält, als die beiden anderen Verbb., u. ein Hydrazon ist; die anderen sind Hydrazinoverbb.; es überwiegt also auch in dieser Körpergruppe die Neigung zur Enaminbldg.; die Schmelzen enthalten aber möglicherweise gewisse Beträge an Hydrazon, da für einheitliche Hydrazine höhere Exaltationen zu erwarten wären. — III. *Diacetonitril*. Die aus Nitrilen durch metall. Na entstehenden Dimeren sind Nitrile von Iminofettsäuren oder von Aminoacrylsäuren. Daß diese Nitrile, wie die zugehörigen Säureester Enamine sind, wurde durch die opt. Unters. der stabilen Form des Diacetonitrils bestätigt, doch bleibt es fraglich, ob es ausschließlich in der Enaminform besteht, also reines β-Aminocrotonsäurenitril ist. — IV. *Enaminketone*. In Tab. IV, Nr. 1—9, werden die Ergebnisse der Unters. von Kondensationsprodd. aus Oxymethylenketonen u. 1,3-Diketonen mit Basen verschiedener Art mitgeteilt. Die spektrochem. Unters. beweist die Ansicht von CLAISEN (LIEBIGS Ann. **281** [1894]. 355), daß die Rk.-Prodd. der Oxymethylenketone mit Basen als Enamine aufzufassen sind, u. zwar als Amide der Säuren von der Form R·CO·[CH:CH]·OH. Um sicher zu gehen, daß die gefundenen Exaltationen wirklich von der gehäuften Konjugation (III) herrühren, u. nicht von dem tautomeren System (IV), wurden einige Derivv. des Pinakolins (Nr. 1—3), bei denen diese Isomerisierung ausgeschlossen ist, untersucht. Die Tatsache, daß 1 u. 2 prakt. gleiche Exaltationen besitzen, spricht dafür, daß auch 1 ein einheitliches Enamin ist, oder höchstens geringe Mengen der Ketimidform enthält; 4 ist ein reines Enamin, 5 könnte ein wenig zur Ketimidbldg. neigen. — Während es bei der *Keto-Enoltautomerie* Regel ist, daß in fl. Zustand des Körpers seine beiden Formen in einem von seiner Natur u. den äußeren Bedingungen abhängigen Gleichgewichtsverhältnis nebeneinander bestehen, herrscht bei der *Ketimid-Enamintautomerie* einseitig die Enaminform vor; der in höherem Maße ungesätt. 3-wertige N übt also auf die H-Atome einer benachbarten Methylen- oder Methenylgruppe eine stärkere An-

ziehung aus, als der gesättigtere zweiwertige O. Die Einflüsse, die den Enolisierungsgrad bestimmen, sind bei den N-haltigen Substanzen wenig oder gar nicht wirksam. — Während CLAISEN (LIEBIGS Ann. **297** [1897]. 7) für die aus Alkoxymethylenderivv. des Acetylacetons, Acetessigesters u. Malonesters mit NH_3 erhaltenen Verbb. als Säureamide $(R)(R')C:CH\cdot NH_2$ auffaßte, sieht WIELAND (C. **1925**. II. 540) die mittels HCN, $AlCl_3$ u. HCl gewonnenen Substanzen als Ketimide $(R)(R')CH\cdot CH:NH$ an; die spektrochem. Daten sprechen neben anderen Tatsachen für die Auffassung von CLAISEN.

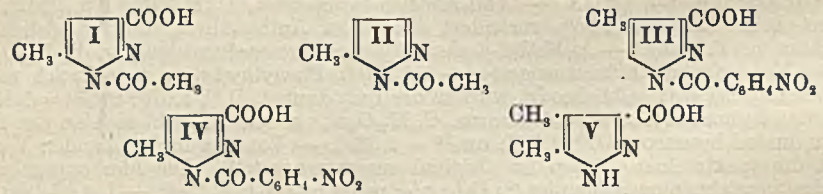
I $R\cdot\underset{\underset{N\cdot R}{\vdots}}{C}\cdot CH_2\cdot CO\cdot R'$ II $R\cdot\underset{\underset{NH\cdot R}{\vdots}}{C}:CH\cdot CO\cdot R'$ V $:::NH_2\cdot CH:C<\begin{matrix}C(CH_3):O\\C(OC_2H_5):O\end{matrix}$

III $O\equiv\underset{\underset{C}{|}}{C}-C\equiv C-N::::$ IV $C\equiv\underset{\underset{::::OH}{|}}{C}-C\equiv C-N::::$

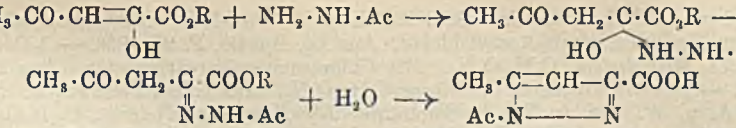
Präparate u. Beobachtungsmaterial (mit **F. Straus u. Wolter**). *Äthylaminomethylenpinakolin*, $C_9H_{17}ON$, aus äquimolekularen Mengen von Oxymethylenpinakolin u. Äthylamin in A.; schwach gelbliches Öl, Kp.$_{11}$ 105°; D.$^{20}_4$ 0,906; n_{He}^{20} = 1,5045. — *Diäthylaminomethylenpinakolin*, $C_{11}H_{21}ON$; hellgelbes Öl, Kp.$_{11}$ 138°; D.$^{20}_4$ 0,903; n_{He}^{20} = 1,5128. — *Anilinomethylenpinakolin*, $C_{13}H_{17}ON$; Kp.$_{11}$ 162°, erstarrt beim Reiben; F. 95°; verändert sich beim Aufbewahren, indem Löslichkeit abnahm u. F. stieg. — *α-Methyl-β-phenylhydrazinocrotonsäureäthylester*, $C_{13}H_{18}O_2N_2$, aus 1 Mol. Monomethylacetessigester + $1^1/_{10}$ Mol. Phenylhydrazin in schwach essigsaurer Lsg. bei 35°; gelbliches Öl, wird an der Luft dunkel; D.$^{20}_4$ 1,074; n_{He}^{20} = 1,5555. — *Dimethylacetessigesterphenylhydrazon*, $C_{14}H_{20}O_2N_2$; gelbes Öl, färbt sich an der Luft bald dunkel braunrot. D.$^{20}_4$ 1,061; n_{He}^{20} = 1,5342. — Von den nachstehenden Verbb. sind die spektrochem. Daten im Original zusammengestellt. Die hier angegebenen Zahlen bezeichnen nacheinander t^0; D.$^t_4$; n^t_α; n_{He}^t; n_β^t; n_γ^t; $E\,\Sigma_D^{20}$. — I. 1. *β-Diäthylaminoacrylsäureäthylester*, $(C_2H_5)_2N\cdot CH:CH\cdot CO_2C_2H_5$; 18,7; 0,9659; 1,496 59; 1,502 80; 1,519 39; 1,535 97; +2,05. — 19,9; 0,9641; 1,495 94; 1,502 15; 1,518 66; 1,535 08. — 2. *β-Piperidinoacylsäureäthylester*, $C_5H_{10}N\cdot CH:CH\cdot CO_2C_2H_5$; 19,5; 1,0293; 1,525 22; 1,531 86; 1,549 19; 1,566 50; +2,1. — 3. *β-Aminocrotonsäureäthylester*, $NH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2C_2H_5$; 15,4; 1,0262; 1,495 84; 1,501 86; 1,517 73; —; +2,05. — 4. *β-Methylaminocrotonsäureäthylester*, $CH_3\cdot NH\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2C_2H_5$; 14,9; 1,0113; 1,499 78; 1,506 14; 1,522 94; —; +1,9. — 5. *α-Äthyl-β-aminocrotonsäureäthylester*, $NH_2\cdot C(CH_3):C(C_2H_5)\cdot CO_2C_2H_5$; 99,6; 0,9236; 1,457 60; 1,462 96; 1,476 12; —; +1,7. — 6. *β-Diäthylaminocrotonsäureäthylester*, $(C_2H_5)_2N\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2C_2H_5$; 16,5; 0,9796; 1,507 10; 1,513 48; 1,530 39; 1,546 83; +1,8. — 7. *β-Anilinocrotonsäuremethylester*, $C_6H_5\cdot NH\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2CH_3$; 65,0; 1,0580; 1,562 34; 1,577 36; 1,598 33; —; +2,7. — 65,9; 1,0578; 1,562 25; 1,571 55; 1,598 00; 1,625 83. — 8. *β-Anilinocrotonsäureäthylester*, $C_6H_5\cdot NH\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2C_2H_5$; 18,7; 1,0636; 1,559 80; 1,568 53; 1,592 52; —; +2,2. — 19,7; 1,0646; 1,563 16; 1,572 06; 1,596 47; —. — II. 1. *β-Phenylhydrazinocrotonsäureäthylester*, $C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2C_2H_5$; 64,5; 1,0564; 1,535 41; 1,541 89; 1,558 96; —; +1,5. — 65,0; 1,0561; 1,537 24; 1,543 72; 1,560 90; —. — 2. *α-Methyl-β-phenylhydrazinocrotonsäureäthylester*, $C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot C(CH_3):C(CH_3)\cdot CO_2C_2H_5$; 16,5; 1,0773; 1,550 51; 1,557 08; 1,574 29; +1,4. — 3. *Dimethylacetessigesterphenylhydrazon*, $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH_3)C(CH_3)_2\cdot CO_2C_2H_5$; 18,4; 1,0629; 1,529 05; 1,534 92; 1,556 65; —; +0,8. — III. *Diacetonitril* (*β-Aminocrotonsäurenitril*), $NH_2\cdot C(CH_3):CH_2\cdot CN$; 13,7; 0,9731; 1,492 44; 1,498 53; 1,513 67; —; +1,63 (für $E\,\Sigma_D^{13,7}$). — IV. 1. *Äthylaminomethylenpinakolin*, $C_2H_5\cdot NH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C(CH_3)_3$; 17,8; 0,9080; 1,498 60; 1,505 50; 1,524 41; —; +2,45. — 2. *Diäthylaminomethylenpinakolin*, $(C_2H_5)_2\cdot N\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C(CH_3)_3$, 19,1, 0,9037; 1,505 93; 1,513 16; 1,533 19; 1,554 59; +2,45. — 3. *Anilinomethylenpinakolin*, $C_6H_5\cdot NH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C(CH_3)_3$; 18,2; 1,0098; 1,594 02; 1,607 18, 1,647 73; —; +3,8. — 4. *α-Aminoäthylidenaceton*, $NH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot CO\cdot CH_3$; 65,0; 0,9427; 1,508 87; 1,517 36; 1,541 08; —; +3,4. — 5. *α-Äthylaminoäthylidenaceton*, $C_2H_5\cdot NH\cdot C(CH_3):CH\cdot CO\cdot CH_3$; 16,2; 0,9443; 1,509 92; 1,517 75; 1,539 94; 1,555 34; +2,55; 15,1; 0,9420; 1,512 97; 1,520 94; 1,543 08; 1,558 48. — 6. *α-Diäthylaminoäthylidenaceton*, $(C_2H_5)_2\cdot N\cdot C(CH_3):CH\cdot CO\cdot CH_3$; 16,9; 0,9462; 1,535 37; 1,544 33; 1,569 52; 1,591 55; +2,95. — 7. *α-Anilinoäthylidenaceton*, $C_6H_5\cdot NH\cdot C(CH_3):CH\cdot CO\cdot CH_3$; 100,0; 0,9853; 1,569 43; 1,580 90; 1,615 05; —; +3,5. — Desgl. 23,814%ig. Lsg.: in *Methylnaphthalin*: 19,9; 1,0302; 1,609 27; 1,618 64; 1,643 90; —; +3,35. — *Methylnaphthalin*; 19,9; 1,0227; 1,609 36; 1,617 74; 1,639 40. —

8. *α-Methylaminoäthylidenacetophenon*, $CH_3 \cdot NH \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$; 100,3; 1,0194; 1,596 73; 1,610 32; 1,652 06; —; +3,7. — 9. *α-Anilinoäthylidenacetophenon*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$; 10,455%ig. Lsg. in Methylnaphthalin; 20,0; 1,0323; 1,616 63; 1,625 95; 1,651 85; —; +4,25. — *Methylnaphthalin*; 20,0; 1,0226; 1,609 32; 1,617 70; 1,639 36. — V. *α-Aminomethylenacetessigsäureäthylester* (V); 65,3; 1,062; 1,506 97; 1,513 68; 1,530 84; 1,547 81; +2,15. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**. 1072—86. 7/5. 1930. Marburg, Chem. Inst.) Busch.

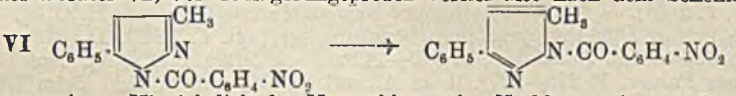
K. v. Auwers und **E. Cauer**, *Über Acylpyrazole*. I. Zur Aufklärung der Isomerieverhältnisse bei N-Acylpyrazolen, die bisher nur in einzelnen Fällen in beiden Formen erhalten worden waren, u. dabei mit größter Leichtigkeit aus der labilen in die stabile Form übergingen, stellten Vff. systemat. Unterss. an, die Struktur derartiger Verbb. zu bestimmen (vgl. C. **1925**. II. 1754). Zunächst wurde versucht, auf Grund der Victor Meyerschen Esterregel das *N-Acetylderiv. der 3,5-Methylpyrazolcarbonsäure* durch Bromierung in die 4-Bromverb. überzuführen, diese mit methylalkoh. HCl zu verestern u. durch folgende CO_2-Abspaltung in das Acetylmethylpyrazol überzuführen. Entspräche die Säure der Formel I, würde dabei das 1-Acetyl-5-methylpyrazol (II) entstehen, während bei Stellung des Säurerestes an dem der COOH-Gruppe benachbarten N-Atom als Prod. der CO_2-Abspaltung 1-Acetyl-3-methylpyrazol zu erwarten wäre.



Infolge der leichten Verseifbarkeit der Acetylgruppe bei der Bromierung führten die Verss. nicht zum Ziel, ebenso waren die Ergebnisse zur Darst. der entsprechenden Benzoylderivv. infolge Bldg. von Diketopiperazinverbb. bei der Benzoylierungsrk. (vgl. C. **1930**. I. 69) negativ. Ein aus Acetonoxalsäure u. o-Nitrobenzoylhydrazin erhaltenes *N-[o-Nitrobenzoyl]-deriv.* der Methylpyrazolcarbonsäure ließ sich zwar quantitativ verestern, jedoch gelang es auf keine Weise, Br in den Pyrazolkern einzuführen. Die Verss. ergaben im wesentlichen nur, daß die N-Acylderivv. der 3,5-Methylpyrazolcarbonsäure, ebenso wie die meisten N-Acyl-3(5)-methylpyrazole, anscheinend die eine der beiden möglichen Formen bevorzugen, ohne jedoch einen Schluß auf die Konst. zuzulassen. — *4-Methyl-3(5)-pyrazolcarbonsäure*, die statt negativen Substituenten in 4-Stellung die CH_3-Gruppe enthielt, ließ sich glatt in das *o-Nitrobenzoyl-* (III) oder das entsprechende *N-Carbäthoxy*deriv. überführen, die leicht mit methylalkoh. HCl verestert wurden. Danach der Nitrobenzoylverb. der isomeren 3,5-Methylpyrazolcarbonsäure die Formel IV zuzuschreiben, liegt jedoch kein zwingender Schluß vor, da die Verschiebung der CH_3-Gruppe einen Einfluß auf die Stellung des Säureesters ausüben kann. Daher wurde weiter versucht, eine aus Crotonester u. Diazoäthan synthetisierte *Dimethylpyrazolcarbonsäure* V in die o-Nitrobenzoylverb. überzuführen; als einziges Rk.-Prod. bildete sich jedoch regelmäßig ein Diketopiperazin. Dagegen entstand bei Einw. von Chlorameisenester leicht ein *N-Carbäthoxyderiv.*, das sich leicht verestern ließ. Nachdem also bei einer 4-Alkylpyrazolcarbonsäure u. bei einem 4,5-Dialkylderiv. der Nachweis gelungen war, daß ein eintretender Säurerest das von der COOH-Gruppe entferntere N-Atom aufsucht, erscheint der Schluß berechtigt, daß dieselbe Rk. auch in ähnlichen Fällen eintritt. — Den Konst.-Beweis für die Acylpyrazole durch Ringschluß von Hydrazonen zu führen, scheiterte zunächst daran, daß aus freier Acetonoxalsäure u. Acylhydrazinen ohne Isolierung eines primären Rk.-Prod. sogleich Acylpyrazolcarbonsäuren entstanden, während bei Anwendung von Estern der Acetonoxalsäure die Rk. in der Regel bei der Bldg. von Acylhydrazonen Halt machte, da diese Substanzen wenig Neigung zeigten, in Pyrazole überzugehen. Entgegen dieser Regel lieferte jedoch Acetonoxalsäureester mit Semicarbazid ein *N-Carbonamid des Methylpyrazolcarbonsäureesters*. Zur Aufklärung der Umsetzung zwischen Acylhydrazinen u. Acetonoxalsäureestern wurde der von Claisen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **40** [1907]. 3908) beschriebene *O-Äther des Acetonoxalsäureesters*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH : C(OC_2H_5) \cdot COOC_2H_5$, mit Benzoyl- u. o-Nitrobenzoylhydrazin kondensiert. Nach den Versuchsergebnissen verlief dabei die Rk. nach folgendem Schema:



Für die N-Acylverbb. der Pyrazol-3(5)-carbonsäure u. ihrer Substitutionsprodd. kommt man somit zu derselben Formel, wie sie sich aus den ersten Verss. ergaben. Weitere Verss., durch Oxydation von Acylpyrazolincarbonsäureestern zu den Pyrazolen zu gelangen u. so auf die Struktur zu schließen, verliefen wie früher angestellte Verss. (vgl. C. **1927**. II. 2754) ebenfalls erfolglos. — In ähnlicher Weise wie aus freier Acetonoxalsäure u. Acylhydrazinen (vgl. oben) wurde bei der Einw. von o-Nitrobenzoylhydrazin auf Methylacetylaceton das o-Nitrobenzoylderiv. des 3,4,5-Trimethylpyrazols erhalten. Die Umsetzung des Benzoylacetons mit dem Hydrazin führte dagegen zunächst zu einem Hydrazon, das erst bei Behandlung mit $POCl_3$ in ein *N-Nitrobenzoylderiv. des 3,5-Methylphenylpyrazols* vom F. 157° überging. Ein Isomeres dieser Verb. vom F. 107 bis 108° wurde bei der Umsetzung des Pyrazols mit o-Nitrobenzoylchlorid erhalten, das ebenfalls beim Sieden unter vermindertem Druck aus der hochschm. Verb. durch Umlagerung entstand. Nach seiner Bildungsweise entspricht der Körper (157°) ohne Zweifel der Formel VI; der Umlagerungsprozeß verlief also nach dem Schema:

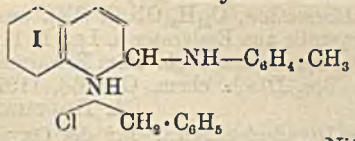


Versuche. Hinsichtlich der Nomenklatur der Verbb. wurde von den jeweils 2 Formeln, die für asymm. substituierte Pyrazole mit freier Imidogruppe in Frage kamen, regelmäßig diejenige gewählt, von der sich die Acylderivv. direkt ableiteten: z. B. nicht 3-Methylpyrazol-5-carbonsäure, sondern 5-Methylpyrazol-3-carbonsäure, da in den Acylverbb. der Säurerest in Nachbarschaft vom Methyl steht. — *5-Methylpyrazol-3-carbonsäure.* Aus Acetonoxalester nach KNORR u. MACDONALD (LIEBIGS Ann. **279** [1894]. 217). F. 236°. *Äthylester*, F. 83°. *Methylester*, $C_6H_8O_2N_2$. Mit methylalkoh. HCl. Nadeln, F. 75—78°. — *4-Bromderiv.*, $C_5H_5O_2N_2Br$. Aus der Säure mit Br in Eg. Hellgraubraunes Pulver, F. 253°. Ll. in A., wl. in Eg., unl. in Ä. u. Bzl. — *4-Bromderiv. des Äthylesters*, $C_7H_9O_2N_2Br$. Durch Bromieren des 1-Acetylderiv. oder des Esters. Feine, verfilzte Nadeln, F. 105—108°. — *4-Chlorderiv.* des *Äthylesters*, $C_7H_9O_2N_2Cl$. Aus 3,5-Methylpyrazolcarbonsäureester mit Sulfurylchlorid. Aus Lg. Flocken F. 103—104° ll. in A. u. Ä. *Freie Säure*, $C_5H_5O_2N_2Cl$. Sandiges Pulver, F. 257—258°, wl. in A., swl. in W., unl. in Bzl. — *1-Carbäthoxyderiv.*, $C_8H_{10}O_4N_2$. Aus einer wss. Lsg. Acetonoxalsäure u. Carbäthoxyhydrazin. Aus A. Nädelchen, F. 174 bis 175°, ll. in A., swl. in W., unl. in Ä. — *1-Acetylderiv.*, $C_7H_8O_3N_2$. Aus der Säure mit Acetylchlorid oder aus Acetonoxalsäure mit Acetylhydrazin. Aus A. Nadeln, F. 171—172°, ll. in A. u. Eg., swl. in W., unl. in Bzl. *Äthylester*, $C_9H_{12}O_3N_2$. Aus verd. A. Nadeln, F. 68,5—69,5°. Bei der Bromierung in Eg. Verseifung zum Brommethylpyrazolcarbonsäureester. *Methylester*, $C_8H_{10}O_3N_2$. Aus Lg. Nadeln, F. 67—68°. — *1-Carbäthoxyderiv. des Methylesters*, $C_9H_{12}O_4N_2$. Durch Kochen des Esters mit Chlorameisensäureäthylester. Aus Lg. lange Spieße, F. 91—92°, ll. in A., Ä. u. Bzl., wl. in Lg. — *4-Bromderiv. der acetylierten Säure*, $C_7H_7O_3N_2Br$. Aus der gebromten Säure mit Acetylchlorid. Aus Toluol F. 179—180°. Beim Einleiten von HCl in eine auf 0° abgekühlte aceton. Lsg. Bldg. der gebromten Methylpyrazolcarbonsäure (F. 253°). — *1-Benzoylderiv.*, $C_{12}H_{10}O_3N_2$. Aus Acetonoxalsäure u. Benzoylhydrazin. Aus A. Nadeln, F. 180°, ll. in Aceton, wl. in A., swl. in W. Beim Kochen mit methyl- oder äthylalkoh. HCl Bldg. der entsprechenden Ester der Methylpyrazolcarbonsäure. — *1-Nitrobenzoylderiv.*, $C_{12}H_9O_5N_3$. Analog dem Benzoylderiv. oder aus der 1-Acetylverb. mit o-Nitrobenzoylchlorid. Aus A. weißes Pulver, F. 222—224°, ll. in A. u. Aceton, unl. in Ä. u. Bzl. *Methylester*, $C_{13}H_{11}O_5N_3$. Aus Schwerbzn. Nädelchen, F. 163—165°, ll. in A. u. Aceton, swl. in Ä. Bei Einw. von Br oder NaOBr keine Umsetzung der freien Säure, beim Erhitzen über ihren F. Bldg. des *N-Nitroderiv. des 3(5)-Methylpyrazols* (F. 120°). — *1-Carbonamid des Methylpyrazolcarbonsäureäthylesters*, $C_8H_{11}O_3N_3$. Aus Acetonoxalester u. essigsaurem Semicarbazid. Aus Toluol Nadeln, F. ca. 131° (Gasentw.), ll. in A. u. Ä., swl. in Bzl. Bei der Rk. der freien Acetonoxalsäure mit Semicarbazid Bldg. von *5-Methylpyrazol-3-carbonsäure*, $C_5H_6O_2N_2$ (F. 235—236°). — *4-Methylpyrazol-3-carbonsäure.* Nach BURKHARD u. v. PECHMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33** [1900]. 3592).

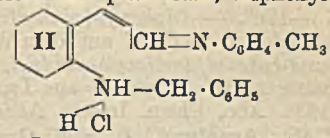
1-Acetylderiv., $C_7H_8O_3N_2$. Aus A. Nädelchen, F. 198—199°. *Methylester*, $C_8H_{10}O_3N_2$. Aus dem Methylester mit Acetylchlorid. Aus Lg. Spieße, F. 98—99°. — *1-Carbäthoxyderiv. des Methylesters*, $C_9H_{12}O_4N_2$. Mit Chlorameisensäureäthylester. Aus Lg. F. 86 bis 87°. — *1-Carbäthoxyderiv. der Säure*, $C_8H_{10}O_4N_2$. Aus Toluol Prismen, F. 156—157°, wl. in A. u. W., swl. in Bzl. u. Toluol. — *1-[o-Nitrobenzoyl]-deriv.*, $C_{12}H_9O_5N_3$. Aus der Säure u. o-Nitrobenzoylchlorid unter HCl-Entw. Aus Eg. hellbraunes Krystallpulver, F. 225—226°, ll. in CH_3OH, wl. in A., swl. in Eg., unl. in Ä. *Methylester*, $C_{13}H_{11}O_5N_3$. Aus A. F. 150,5—151,5°, ll. in Bzl., wl. in A. — *1-[o-Nitrobenzoyl]-4-methylpyrazol*, $C_{11}H_9O_3N_3$. Aus der Säure vom F. 225—226° durch Erhitzen über ihren F. Aus A. Nädelchen, F. 107°, ll. in Aceton, wl. in Bzl., swl. in Ä. Ebenfalls aus 4-Methylpyrazol u. o-Nitrobenzoylchlorid. — *4-Methylpyrazol*, $C_4H_6N_2$. Durch Überhitzen der freien Säure Kp.$_{13}$ 95°, D.$^{20}_4$ 1,015. — *1,4-Dimethylpyrazol-5-carbonsäuremethylester*, $C_7H_{10}O_2N_2$. Durch Methylierung des 4-Methylpyrazol-3-carbonsäuremethylesters mit CH_3J neben folgendem. Aus PAe. Nadeln, F. 25—26°, Kp.$_{12}$ 95°, D.$^{20}_4$ 1,129. — *1,4-Dimethylpyrazol-3-carbonsäuremethylester*, $C_7H_{10}O_2N_2$. Neben vorigem aus Lg. Nädelchen, F. 37—38°, Kp.$_{12}$ 139°, D.$^{56}_0{}_4$ 1,1052. Die zu den Estern gehörenden Säuren schmelzen beide bei 171°. Die in Nadeln krystallisierende *1,4-Dimethylpyrazol-3-carbonsäure* ist in W. leichter, in Bzl. schwerer l. als das in Blättchen krystallisierende *5-Deriv.* Beim Erhitzen über den F. aus beiden Säuren *1,4-Dimethylpyrazol*, Kp. 148° (Pikrat, F. 165°). — *4,5-Dimethylpyrazol-3-carbonsäuremethylester*, $C_7H_{10}O_2N_2$. Aus dem entsprechenden Dimethylpyrazolincarbonsäureester (vgl. C. **1929**. II. 573) mit Br in Ä. Aus Schwerbzn. Nädelchen, F. 140—142°. *Freie Säure*, $C_6H_8O_2N_4$. Aus W. bräunlichgraues Pulver, F. 276—277°, ll. in A., swl. in W., unl. in Bzl. Beim Überhitzen Bldg. von *4,5-Dimethylpyrazol* (Kp.$_{11}$ 111°, F. 58°). *N-[o-Nitrobenzoyl]-deriv. des 4,5-Dimethylpyrazols*, $C_{12}H_{11}O_3N_3$. Aus verd. A. Pulver, F. 149—150°, ll. in A. u. Bzl., wl. in Ä. — *1-Acetylderiv. der Säure*, $C_8H_{10}O_3N_2$. Neben einem swl. Diketopiperazin. Aus A. F. 197—199°, ll. in A., wl. in Bzl., swl. in W. *Methylester*, $C_9H_{12}O_3N_2$. Aus Lg. Nadeln, F. 82,5—83,5°, Kp.$_{11}$ 155—156°, ll. in A. u. Bzl., wl. in Lg. — *1-[o-Nitrobenzoyl]-deriv. des Esters*, $C_{14}H_{13}O_5N_3$. Aus dem Methylester u. Chlorid bei 160°. Aus A. schwachgelbe Nadeln, F. 140,5—141,5°, ll. in Aceton u. Bzl., unl. in Ä. Bei Verss. zur Nitrobenzoylierung der freien Säure Bldg. eines Diketopiperazins. — *1-Carbäthoxyderiv. des Methylesters*, $C_{10}H_{14}O_4N_2$. Aus Lg. Nadeln, F. 84,5—86°, Kp.$_{10}$ 185°, ll. in A., Ä. u. Bzl. — *1-Carbäthoxyderiv. der Säure*, $C_9H_{12}O_4N_2$. Aus Toluol Prismen, F. 148,5 bis 149,5°, wl. in A. u. W., swl. in Bzl. u. Toluol. Aus der Mutterlauge ein Körper vom F. 121,5—123°. Zur CO_2-Abspaltung wurde über den F. erhitzt. Neben einem zurückbleibenden schwarzen Harz ein Destillat, dessen erste Fraktion (Kp. 200—230°) ein wasserhelles Öl lieferte, das nach der Analyse aus einem Gemisch der isomeren N-Diäthylderivv. bestand. — Bei den Verss. zur Oxydation wurden die *1-Benzoylderivv. des 4-Methylpyrazolin-3-carbonsäuremethylesters* u. des *3-Methyl-5-phenylpyrazolins* angewendet. — *1-Benzoyl-3-methyl-5-phenylpyrazolin*, $C_{17}H_{16}ON_2$. Aus dem Pyrazolin mit Benzoylchlorid bei 100°. Aus Lg. hellgelbe Nädelchen, F. 138—138,5°, ll. in A. u. Aceton, wl. in Lg., swl. in Ä. — Bei der Behandlung der Benzoylderivv. mit $NaNO_2$, nitrosen Gasen, konz. HNO_3, J oder Br wurden die Pyrazoline nicht angegriffen oder es bildeten sich harzige Schmieren. Beim Auflösen des Benzoylmethylpyrazolincarbonsäureesters in trockenem Br Spaltung in Benzoesäure u. 4-Methylpyrazol-3-carbonsäuremethylester. — *Acetonoxalsäureäthylester*. Nach Knorr (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20** [1887]. 2189). — *Carbäthoxyhydrazon*, $C_{10}H_{16}O_5N_2$. Aus Lg. weißes Pulver, F. 94,5 bis 95,5°. — *Acetylhydrazon*, $C_9H_{14}O_4N_2$. Aus Lg. Nadeln, F. 93°. — *Benzoylhydrazon*, $C_{14}H_{16}O_4N_2$. Blättchen aus Bzn., F. 163—164°, ll. in A. u. Aceton, swl. in Ä. — *o-Nitrobenzoylhydrazon*, $C_{14}H_{15}O_6N_3$. Aus Toluol Nädelchen, F. 198,5—199,5°. — Keines der dargestellten Hydrazone konnte in ein Pyrazol verwandelt werden. — *O-Methyläther des Acetonoxalesters*. Nach Kötz u. Lemien (Journ. prakt. Chem. [2] **90** [1914]. 386) aus dem Ester mit CH_3J oder Dimethylsulfat in 10%ig. Ausbeute. Kp.$_{11}$ 121—123°. — (Nach Verss. von **E. Wolter**.) *1-[o-Nitrobenzoyl]-3,4,5-trimethylpyrazol*, $C_{13}H_{13}O_3N_3$. Aus äquimol. Mengen Methylacetylaceton u. o-Nitrobenzoylhydrazin. Aus A. derbe Krystalle, F. 128—129°, ll. in Ä., Aceton, Eg. u. Bzl., swl. in A. u. Bzn. — *o-Nitrobenzoylhydrazon des Benzoylacetons*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(= N \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)CH_3$. Aus A. gelbliche Nädelchen, F. 162°, ll. in Aceton, Eg. u. Bzl., swl. in A. u. Bzn. — *1-[o-Nitrobenzoyl]-3-methyl-5-phenylpyrazol*, $C_{17}H_{13}O_3N_3$. Aus vorigem mit $POCl_3$. Aus A. Nädelchen, F. 157—157,5°, ll. in Aceton, Eg. u. Bzl., swl. in A. u. Bzn. — *2-[o-Nitrobenzoyl]-3-phenyl-5-methylpyrazol*, $C_{17}H_{13}O_3N_3$. Aus 3,5-Methylphenylpyrazol u. dem

Chlorid oder bei Dest. der Verb. vom F. 157° unter 12 mm Druck bei 220—240°. Aus A. derbe Krystalle, F. 107—108°. (Journ. prakt. Chem. [2] **126**. 146—76. Mai 1930. Marburg, Univ.) POETSCH.

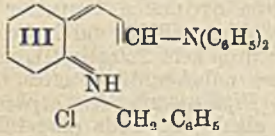
J. Michailenko und **B. Minowjew**, *Die Einwirkung von Aminen auf Benzylchinoliniumchlorid.* Benzylchinoliniumchlorid liefert mit p-Toluidin, Diphenylamin,



I



II

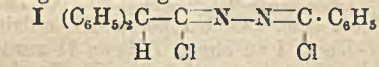


III

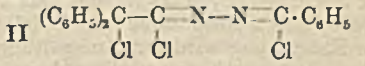
m-Nitranilin u. Piperidin definierte Rk.-Prodd. Das Umsetzungsprod. mit p-Toluidin kann nach I oder II formuliert werden, die mit Diphenylamin entstehende Verb. formulieren Vff. nach III.

Versuche. Durch Erwärmen äquimolekularer alkoh. Lsgg. von p-Toluidin u. Benzylchinoliniumchlorid die *Verb.* $C_{23}H_{23}N_2Cl$, rubinrote Krystalle vom F. 148°, ll. in A., Aceton u. W. Analog mit Diphenylamin die *Verb.* $C_{28}H_{25}N_2Cl$ (III), rote Prismen vom F. 148°, in W. verschwindet die Farbe nach u. nach. Mit Piperidin entsteht ein amorpher hochroter Nd. vom F. 84° u. den Eigg. eines bas. Farbstoffs, mit m-Nitranilin eine krystall. Verb. vom F. 84°. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] **61**. 2269—77. 1929.) TAUBE.

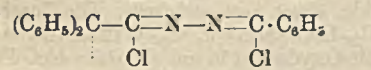
Helge Aspelund, *Zur Kenntnis des dreiwertigen Kohlenstoffs.* II. Mitt. (I. vgl. C. **1929**. I. 2414.) Vf. stellt aus *Benzoyldiphenylacethydrazidchlorid* (I) u. Thionylchlorid *Benzoyldiphenylchloracethydrazidchlorid* (II) her, das gegen W. auch in der Hitze beständig ist u. aus dem mittels Hg das freie *Radikal* (III) bzw. das entsprechend-*Äthanderiv.* gewonnen werden sollte. In Ggw. von Luft oder O_2 wurde aber ein *Peroxyd* (IV) erhalten, das mittels Hydrazin in das *Tetrazin* V übergeführt werden konnte. Das *Peroxyd* IV löst sich in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe unter Umwandlung in das *Diphenyl(phenylfurodiazyl)methylperoxyd* (VI), aus dem durch Zusatz von Eis das *Keton* VII entstand. Wurde die Red. von II unter Luftabschluß oder in Ggw. von Hydrazobenzol ausgeführt, so wurden *Tetraphenylbernsteinsäurenitril, Benzonitril* u. ein drittes halogenfreies Prod. erhalten. In Ggw. von Chinon unter Luftabschluß entsteht ein ein *Hydrochinonäther* VIII. Bei dem Vers., aus dem entsprechenden Säurehydrazid mittels Thionylchlorid II darzustellen, erhielt Vf. *Diphenyl(phenylfurodiazyl)chlormethan* (IX), das durch Überführung in sein Carbinol identifiziert wurde. IX spaltet mit Hg sein Halogen ab u. liefert bei Luftzutritt VI.



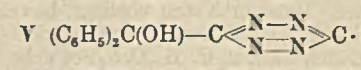
I



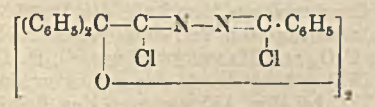
II



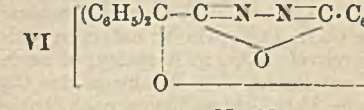
III



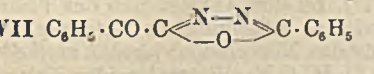
V



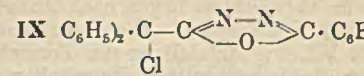
IV



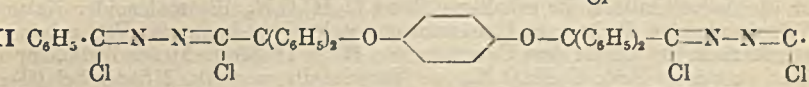
VI



VII



IX



VIII

Versuche. *Benzoyldiphenylchloracethydrazidchlorid* $C_{21}H_{15}N_2Cl_3$ (II), aus Benzoyldiphenylacethydrazidchlorid (I) u. Thionylchlorid, 70 Stdn. auf dem W.-Bad am Rückflußkühler. Krystalle aus Lg. F. 91,5°. — *Peroxyd*, $C_{42}H_{30}O_2N_4Cl_4$ (IV), aus H in Bzl. u. Hg beim Schütteln in Ggw. von O_2. Krystalle aus Bzl. u. Essigester. F. 167 bis 168° (Zers.). — *6-(Diphenyloxymethyl)-3-phenyltetrazin*, $C_{21}H_{16}ON_4$ (V), aus IV u. Hydrazinhydrat in Bzl. Krystalle, F. 134—135°. — *Phenyl-(phenylfurodiazyl)-keton*, $C_{15}H_{10}O_2N_2$, (VII), aus IV, mit Eg. befeuchtet u. in H_2SO_4 konz. gel., durch Eintragen in Eis nach

2 Stdn. Nadeln, F. 139°. — *Tetraphenylbernsteinsäurenitril*, $C_{28}H_{20}N_2$, aus II in Bzl. u. Hg. beim Schütteln unter Luftabschluß oder in Ggw. von Hydrazobenzol unter Luftabschluß. Krystalle aus Bzl. u. Aceton. F. 225°. — Daneben wurde noch Benzonitril u. eine bei 199° schm. Substanz gefunden. — *Hydrochinonäther*, $C_{48}H_{34}O_2N_4Cl_4$ (VIII), aus II in Bzl. u. Hg. in Ggw. von Chinon ohne Luftzutritt. Krystalle aus Aceton, F. 175—176°. — *Diphenyl-(phenylfurodiazyl)-chlormethan*, $C_{21}H_{15}ON_2Cl$ (IX), aus I u. Thionylchlorid, 24 Stdn. auf dem W.-Bad. Krystalle aus Essigester u. Lg. F. 117°. — *Diphenyl-(phenylfurodiazyl)-carbinol*, $C_{21}H_{16}O_2N_2$, aus vorst. Verb. beim Erwärmen mit sodahaltigem W.; Krystalle aus Lg., F. 155°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**. 1191—97. 7/5. 1930. Abo, Chem. Inst d. Akademie.) A. HOFFMANN.

Helge Aspelund, *Über die Oxydation von Dihydrotetrazinen.* Bei der Oxydation von *Bisbenzhydryldihydrotetrazin* mittels Amylnitrit hatten STOLLÉ u. SCHMIDT als Nebenprod. *Bisbenzhydrylaminopyrrodiazol* (I) gefunden, dessen Bldg. durch Zusatz von calcinierter Soda verhindert werden sollte; nun aber wurde kein *Tetrazin* (II) mehr erhalten, sondern nur I u. daneben geringe Mengen eines unbekannten Stoffes. Vf. stellte durch Synthese die Konst. dieses Prod. als die des *2-(Diphenyläthyliden)-diphenylacethydrazids* (III) sicher. Wird die Oxydation in Ggw. alkalifreier Soda ausgeführt, so wird nur das *Tetrazin* II erhalten. Ebenso führt die analoge Oxydation von *6-Benzhydryl-3-phenyldihydrotetrazin* (IV) ausschließlich zum entsprechenden *Tetrazin*, das durch alkoh. KOH leicht in das *Benzaldiphenylacethydrazid* umgewandelt wird.

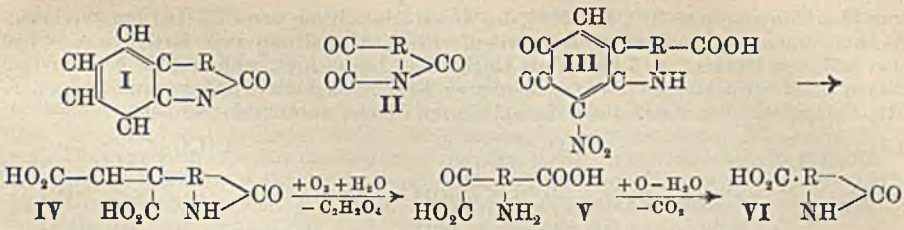
I $(C_6H_5)_2CH\cdot C{<}^{N\text{—}N}_{N(NH_2)}{>}C\cdot CH(C_6H_5)_2$ II $(C_6H_5)_2CH\cdot C{<}^{N\text{—}N}_{N\text{=}N}{>}C\cdot CH(C_6H_5)_2$

III $(C_6H_5)_2CH\cdot CH\text{=}N\cdot NHCOCH(C_6H_5)_2$ IV $(C_6H_5)_2CH\cdot C{<}^{N\text{—}N}_{NH\text{—}NH}{>}C\cdot C_6H_5$

Versuche. *2-(Diphenyläthyliden)-diphenylacethydrazid*, $C_{28}H_{24}ON_2$ (III), aus primärem Diphenylacethydrazid u. Diphenylacetaldehyd in verd. A. in Ggw. von etwas H_2SO_4 durch Schütteln. Krystalle aus Eg. u. A., F. 216°. — *6-Benzhydryl-3-phenyltetrazin*, $C_{21}H_{16}N_4$, aus Benzhydryl-3-phenyldihydrotetrazin (IV) u. Amylnitrit in verd. A. in Ggw. von calcinierter Soda. Krystalle, F. 133—134°. — *3,6-Bisbenzhydryltetrazin*, $C_{28}H_{22}N_4$ (II), aus Bisbenzhydryldihydrotetrazin analog vorst. Verb. Krystalle aus A., F. 174°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**. 1197—99. 7/5. 1930. Abo, Chem. Inst. d. Akademie.) A. HOFFMANN.

Hermann Leuchs und **Fritz Kröhnke**, *Die Oxydation des Strychnidins und Versuche mit den C_{17}- und C_{19}-Säuren aus Brucin, besonders die Umwandlung von $C_{17}H_{22}O_6N_2$ in die Hanssensäure $C_{16}H_{20}O_4N_2$.* (*Über Strychnosalkaloide.* LV. Mitt.) (LIV. Mitt. vgl. C. **1930**. I. 1941.) Vff. oxydieren *Strychnidin* mittels CrO_3 zu einem stark bas. Prod. $C_{17}H_{20}O_3N_2$, das sich von der WIELAND-Säure, $C_{17}H_{22}O_6N_2$ (C. **1929**. II. 2465) durch Abspaltung von 2 Moll. W. u. Red. einer CO-Gruppe zu CH_2 ableitet. Seine Entstehung wird auf Aufspaltung des *Bzl.-Kerns* I zu einem *Diketon* II zurückgeführt. Daß ein Keton vorliegt, beweist die Bldg. eines *Semicarbazons*. Die durch Br oxydierbare C=C-Doppelbindung der C_{16}- u. C_{19}-HANSSEN- u. C_{17}-WIELAND-Säuren findet sich auch in $C_{17}H_{20}O_3N_2$; es geht bei der Br-Oxydation in ein ebenfalls bas. Prod. $C_{17}H_{20}O_5N_2$ über. Vff. formulieren auf Grund ihrer neueren Resultate die WIELAND-Säure $C_{17}H_{22}O_6N_2$ wie V; entgegen anderen Autoren konnten Vff. diese Ketodicarbonsäure mittels H_2O_2 in Barytlsg. u. auch mittels CrO_3 zur HANSSEN-Säure, $C_{16}H_{20}O_4N_2$ (VI), oxydieren. Der Nachweis der C_{16}-Säure (VI) gelang durch das swl. Perchlorat; ähnliche Verhältnisse liegen nach Ansicht der Vff. bei den Abbausäuren des *Vomicins* (C. **1929**. I. 2885) vor. Die experimentell bewiesene α-Stellung der Ketogruppe veranlaßt Vff. zur Aufstellung der Formeln III für das Nitrochinonhydrat *Kakothelin* u. IV für die daraus mittels Br erhaltene *Säure* $C_{19}H_{22}O_6N_2$, die malenoider Natur ist, wie Vff. durch eine Reihe von Umsetzungen nachweisen konnten. Vff. geben auch Strukturformeln für die bei dem Übergang von III in IV beobachteten Zwischenprodd.

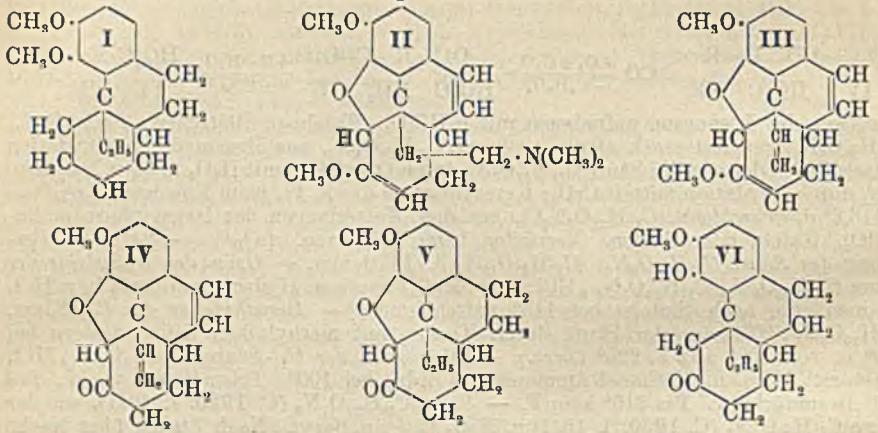
Versuche. *Verb.* $C_{17}H_{20}O_3N_2$, aus Strychnidin u. CrO_3, 1 Stde. bei 60—75°. Nach Entfernung des Cr Extrahieren mit Chlf.; Prismen aus Methanol. F. 271—272° im Vakuum; Zers.); *Perchlorat*, $C_{17}H_{21}O_7N_2Cl$, derbe Tafeln, Polyeder u. Prismen. *Jodmethylat des Hydrates*, $C_{18}H_{25}O_4N_2J$, Prismen u. Säulen aus h. W. oder n-HJ. *Semicarbazonperchlorat*, $C_{18}H_{24}O_7N_5Cl$, Tafeln u. Säulen aus W. oder n-$HClO_4$. *Freies Semicarbazon*, $C_{18}H_{23}O_3N_5$, aus vorst. Salz u. NH_4OH. Sechsseitige Tafeln aus h. Methanol, F. 303° (Zers.). — *Perchlorat der Verb.* $C_{17}H_{20}O_5N_2$, $C_{17}H_{21}O_9N_2Cl$, aus der Base $C_{17}H_{20}O_3N_2$ u. Br-HBr, $1^1/_2$—2 Stdn. bei 100°. Nach Extrahieren mit Chlf. u.



Verjagen des Lösungsm. aufnehmen mit n-$HClO_4$. Tafeln u. Blättchen. *Freie Verb.*, $C_{17}H_{20}O_5N_2$, reagiert stark alkal. — *Säure* $C_{16}H_{20}O_4N_2$, aus Brucin durch Oxydation mittels CrO_3 oder aus der Säure $C_{17}H_{22}O_6N_2$ durch Oxydation mit H_2O_2 in $^1/_4$-n. Barytlsg. bzw. durch Oxydation mittels CrO_3; Krystallisation aus h. W. beim Einengen. $[\alpha]_D^{18}$ = —116,2°/d. *Perchlorat*, $C_{16}H_{21}O_8N_2Cl$. aus den Mutterlaugen der freien Säure u. 2n-$HClO_4$. Tafeln oder Säulen. Verpuffen beim Erhhitzen. $[\alpha]_D^{13}$ = —94°/d. — *Perchlorat der Säure* $C_{17}H_{22}O_6N_2$. $C_{17}H_{23}O_{10}N_2Cl$, Blättchen. — *Oxim des Anhydrids der Säure* $C_{17}H_{22}O_6N_2$, $C_{17}H_{21}O_5N_3$, HCl; aus der C_{17}-Säure u. Hydroxylaminsalz in n-HCl. Prismen, die nach Sintern bei 115° aufschäumen. — *Dimethylester der* C_{17}-*Säure*, $C_{19}H_{26}O_6N_2$, HCl; aus der Säure durch Kochen mit methylalkoh. HCl. Sintern bei 120° u. von 200° an; F. 225° (Zers.). — *Monoamid der* C_{17}-*Säure*, $C_{17}H_{23}O_5N_3$, HCl, aus vorst. Verb. u. Methanol-Ammoniak, 3 Stdn, bei 100°. Prismen aus w. W. Bei 240° Braunfärbung. Bis 315° kein F. — *Säure* $C_{16}H_{20}O_7N_2$ (C. **1930**. I. 1941), aus der Säure $C_{17}H_{20}O_8N_2$ (C. **1930**. I. 1941) u. H_2O_2 in $^1/_4$-n. Baryt. Nach Stehen über Nacht bei 15°, 1 Stde. bei 100°. Säulen des Bromids aus HBr. — *Säure* $C_{17}H_{22}O_8N_2$, aus der Säure $C_{17}H_{20}O_8N_2$, durch Red. mittels Na-Amalgam. Prismen u. Polyeder aus 200 bis 220 Teilen h. W. Beständig gegen Alkalien. — *Anhydrid der Säure* $C_{19}H_{22}O_6N_2$ von Hanssen, $C_{19}H_{20}O_5N_2$, aus dem Hydrat oder der W.-freien Säure durch Kochen mit Essigsäureanhydrid. Tafeln u. Prismen des Acetats aus Eg. *Perchlorat*, $C_{19}H_{21}O_9N_2Cl$, aus vorst. Verb. in Methylalkohol suspendiert u. $^1/_2$-n. $HClO_4$ oder aus dem Perchlorat der Hanssen-Säure durch Lösen in Essigsäureanhydrid. Prismen u. Tafeln aus 24 Teilen W. — *Perchlorat der Säure* $C_{19}H_{22}O_6N_2$, $C_{19}H_{23}O_{10}N_2Cl$, Nadeln u. Prismen; in h. W. 1: 7 l. — *Monomethylesterperchlorat der Säure* $C_{19}H_{22}O_6N_2$, $C_{20}H_{25}O_{10}N_2Cl$ aus dem Anhydrid in Eg. u. Methylalkohol durch Kochen, Eindampfen im Vakuum, Lösen in W. u. Fällen mit $HClO_4$. — *Monoamidhydrobromid der Säure* $C_{19}H_{22}O_6N_2$, $C_{19}H_{24}O_5N_3Br$, aus dem Anhydrid durch Lösen in Methanol-Ammoniak u. 20-stdg. Stehenlassen bei 20°, Eindampfen im Vakuum u. Aufnehmen in n-HBr. Blättchen. *Freies Amid*, $C_{19}H_{23}O_5N_3$, zu Büscheln vereinigte Prismen. — *Anhydrid der reduzierten Säure* $C_{19}H_{24}O_6N_2$ (C. **1922**. III. 1199), $C_{19}H_{22}O_5N_2$, aus der Säure durch kurzes Sieden in Essigsäureanhydrid; körnige Krystalle aus Methanol. *Perchlorat*, $C_{19}H_{23}O_9N_2Cl$, Tafeln, aus 13 Teilen W. — *Perchlorat der Säure* $C_{19}H_{24}O_6N_2$, $C_{19}H_{25}O_{10}N_2Cl$, aus dem Hydrobromid; Prismen aus W. oder n-$HClO_4$. — *Monomethylester der Säure* $C_{19}H_{24}O_6N_2$, $C_{20}H_{26}O_6N_2$, aus dem Anhydrid u. Methanol. *Perchlorat*, $C_{20}H_{27}O_{10}N_2Cl$, Blättchen u. Prismen. — *Monoamid der Säure* $C_{19}H_{24}O_6N_2$, $C_{19}H_{25}O_5N_3$, aus dem Anhydrid u. Methanol-Ammoniak. Nadeln; aus W. durch viel Methanol Blättchen. *Perchlorat*, $C_{19}H_{26}O_9N_3Cl$, Blättchen. — *Verb.* $C_{21}H_{28}O_6N_2$, $C_2H_4O_2$, aus dem Dimethylester der Säure $C_{19}H_{24}O_6N_2$ u. Essigsäureanhydrid. Tafeln; aus Eg. durch Fällen mit Ä. Blättchen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**. 1045—56. 7/5. 1930. Berlin, Chem. Inst. der Univ.) A. Hoffmann.

Robert Sidney Cahn, *Weitere Abbauversuche in der Morphingruppe.* (Vgl. C. **1927**. I. 102.) Die Verss., Morphinalkaloide zu 3,4-Dimethoxy-1,3-äthyloktahydrophenanthren (I) abzubauen, mußten vorzeitig abgebrochen werden, weil die Red.-Prodd. des Thebains Hautreizungen erzeugten (Gegenmittel: sehr heiße Boraxbäder). Durch Erhitzen des Jodmethylats von II mit amylalkoh. KOH erhielten Freund u. Speyer (C. **1921**. I. 408) das Vinylderiv. III u. eine rote Verunreinigung. Der F. von III wird zu 150 bis 151° angegeben, nach den Analysen lag aber ein unreines Prod. vor. Vf. konnte die Bldg. des roten Prod. bestätigen. III wurde durch Umsetzung des Jodmethylats mit Ag_2O u. Kochen des Hydroxymethylats mit Isoamylalkohol in reinem Zustand erhalten u. hatte F. 120—121°. HCl hydrolysiert III zu IV, das 4 Atome H aufnimmt u. in V übergeht. Red. von V mit Al-Amalgam u. feuchten Ä. liefert VI; die erhaltenen Mengen reichten indessen zur Überführung in I nicht aus. Bei der Zers. des Hydroxymethylats

von II erhält man nur 30% III, 50% des durch Abspaltung von $CH_3 \cdot OH$ entstandenen Methins können zurückgewonnen werden. Diese Abspaltung von $R \cdot OH$ wurde bei den früheren Unterss. in 3 Fällen als einzige Rk. beobachtet, während sie bei anderen Basen ganz zurücktritt. Trotz scheinbarer Regelmäßigkeiten ist es unmöglich, den Rk.-Verlauf bei der Zers. dieser komplizierten Basen vorauszuberechnen.



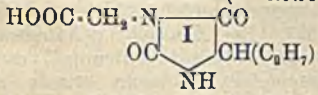
Versuche. *6-Methoxy-13-vinyltetrahydromorphenolmethyläther*, $C_{18}H_{18}O_3$ (III). Aus Dihydrothebainmethinjodmethylat (II + CH_3J) durch Umsetzung mit Ag_2O u. Kochen der Base mit Isoamylalkohol. Tafeln aus A. oder Eg., F. 120—121°. Wurde einmal beim Erhitzen des Hydroxymethylats auf dem Wasserbad erhalten. — *6-Keto-13-vinylhexahydromorphenolmethyläther* (IV). Aus III u. konz. HCl in A. auf dem Wasserbade. Prismen aus A., F. 149°. — *6-Keto-13-äthyloktahydromorphenolmethyläther*, $C_{17}H_{20}O_3$ (V). Aus IV mit H_2 u. Pd-Kohle in A. Stäbchen. F. 113°. *Semicarbazon*, $C_{18}H_{23}O_3N_3$. Krystalle aus A., F. 191° nach Sintern. — *6-Keto-13-äthyloktahydromorphol-3-methyläther* (VI). Aus V u. Al-Amalgam in feuchtem Ä. Prismen aus A., F. 148—150°. Die geringe Ausbeute ist wahrscheinlich auf teilweise Red. der Ketogruppe zurückzuführen; bei einem Vers. mit großem Al-Überschuß entstand ein unkrystallisierbares, öliges Prod. Bei Verss. zu weiterer Red. nach Clemmensen entstanden Öle, die nicht in krystalline Methylderivv. überführbar waren. Methylierung von VI war ebenfalls nicht ausführbar. (Journ. chem. Soc., London **1930**. 702—05. April. Manchester u. Kairo, Univv.) Ostertag.

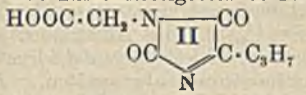
A. Bruce Macallum und **R. C. Bradley**, *Notiz über Hämoglobin.* (Science **71**. 341. 28/3. 1930. — C. **1930**. I. 3068.) Krebs.

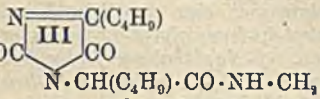
Felix Haurowitz, *Zur Chemie des Blutfarbstoffs.* 12. Mitt. *Über die tryptische Verdauung des Blutfarbstoffs.* (11. Mitt. vgl. C. **1930**. I. 3194.) *Oxyhämoglobin*, CO-Hämoglobin u. reduziertes Hämoglobin werden durch Pankreasextrakt (Trypsin) annähernd gleich schnell hydrolysiert. Durch Fäulniserreger (Autored.) wird diese Spaltung gehemmt. Bei der trypt. Hydrolyse des Blutfarbstoffs bleibt die prosthet. Gruppe unverändert. Die labile Bindung zwischen Hämin-Fe u. Globin wird anscheinend gel. Etwa 95% des Globins werden zu dialysablen Bruchstücken aufgespalten, etwa 5% treten mit den gesamten Protohäminmolekülen zu einer neuen chem. Verb. zusammen. Diese amorphe, *Häminproteose* genannte Verb., kann nach beendeter Verdauung aus dem Verdauungsgemisch mit Essigsäure gefällt werden. Sie ist nicht einheitlich zusammengesetzt, sondern enthält, je nach der Größe des an den Farbstoff gebundenen Eiweißrestes, 3,4—5,3% Fe, d. i. 40—60% Hämin. Das Mol.-Gew. der Häminproteose ist > 20 000; an ihrem Proteinrest haftet eine große Zahl von Protohäminresten. Gegen Pepsin u. Trypsin ist die Eiweißkomponente der Häminproteose resistent. Die Bindung zwischen Eiweiß- u. Häminkomponente ist sehr stabil; sie wird durch langdauerndes Kochen mit konz. HCl gespalten. Die COOH-Gruppen der Protohäminmoll. dürften ester- oder peptidartig an den Eiweißrest gebunden sein; das Fe ist an dieser Bindung unbeteiligt. Die von Fränkel u. Prinz (C. **1927**. II. 2677) u. Monasterio (Biochem. Ztschr. **212**. 71) entwickelten Ansichten über die trypt. Verdauung des Hämoglobins u. über die Existenz eines „Tryptoporphyrins" sind mit den analyt. Ergebnissen dieser

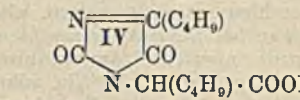
Arbeit nicht in Einklang zu bringen. Das von den genannten Autoren untersuchte Tryptoporphyrin besteht zum großen Teil aus einem Eiweißderiv. (Ztschr. physiol. Chem. **188**. 161—79. 7/4. 1930. Prag, Dtsch. Univ.) GUGGENHEIM.

Stefan Goldschmidt und **Kossy Strauß**, *Über den Abbau von Polypeptiden durch Hypobromit.* VII. Mitt. *über Proteine.* (VI. vgl. C. **1929**. II. 999.) Zur Klarlegung des früher (l. c.) für den Hypobromitabbau der Polypeptide angenommenen Rk.-Verlaufs, der als Zwischenprod. für das als Endprod. nachgewiesene Dehydrohydantoin das entsprechende Hydantoin voraussetzt, wurde die *5-Isopropylhydantoin-3-essigsäure* (I) nach JOHNSON u. RENPEW (C. **1925**. I. 1309) aus Rhodanessigester u. Aminoiso-









valeriansäureester über den Ester der Thioharnstoffessigsäurevaleriansäure u. 5-Isopropyl-2-thiohydantoin-3-essigsäure synthetisiert u. mit KOBr zu dem entsprechenden *Dehydrohydantoin* (II) oxydiert, das früher schon beim Abbau des Alanylvalylglycins erhalten worden war. — *Trileucylglycin* verbraucht beim Hypobromitabbau 3 Moll. KOBr. Die erste Zwischenstufe (III) konnte nicht isoliert werden, dagegen nach Kochen mit verd. HCl *5-Isobutyl-15,-dehydrohydantoin-3-capronsäure* (IV), deren Konst. aus der Aufspaltung in Ketoisocapronsäure u. Leucin durch Alkali hervorgeht. — *Ester der Thioharnstoffessigsäurevaleriansäure*, Bldg. aus den Komponenten in äth. Lsg. Das ölige Prod. verwandelt sich beim Erhitzen mit konz. HCl in *5-Isopropyl-2-thiohydantoin-3-essigsäure*, $C_8H_{12}O_3N_2S$, Prismen, ll. in A., weniger l. in W. F. 168°. — *5-Isopropylhydantoin-3-essigsäure*, $C_8H_{12}O_4N_2$ (I), Bldg. beim Erwärmen des Thiohydantoins mit Chloressigsäure in wss. Lsg. Das zur Trockne verdampfte Reaktionsprod. wird mit Ä. ausgezogen, wobei das Hydantoin zurückbleibt. Blättchen aus Chlf. F. 148°. — *Bromcapronyldileucylglycin*, $C_{20}H_{36}O_5N_3Br$, Bldg. aus Dileucylglycin u. Bromisocapronylchlorid, aus A. Nadeln, F. 200°. — *Trileucylglycin*, $C_{20}H_{38}N_4O_5 + H_2O$, Nadeln aus Essigsäure + A. F. 240—270° (Zers.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**. 1218—20. 7/5. 1930. Karlsruhe, Techn. Hochsch.) GUGGENHEIM.

Paul Karrer, Lehrbuch der organischen Chemie. 2. Aufl. Leipzig: G. Thieme 1930. (XXI, 889 S.) 4°. M. 37.—; Lw. M. 39.—.

E. Biochemie.

Friedrich Boas, *Zur Kenntnis der Wirkung von Gallensalzen auf die Zelle.* Geringe Konzz. von desoxycholsaurem u. apocholsaurem Na bewirken den Austritt von Stoffen aus lebenden Zellen von Solanumknollen, Beta vulgaris u. Raphanus. Der Wundreiz schwächt die Wrkg. ab, zu deren Vergleichbarkeit konstante Belichtung gefordert werden muß. Nachweis der Durchlässigkeitsänderungen der Zellen außer durch Gelee- u. Turgorprobe vor allem durch Aufsuchen von Schlieren beim Schütteln der Gewebestücke in den Lsgg., durch die Ninhydrinprobe (Abd. Rk. auf Aminosäuren, Polypeptide u. Eiweißbruchstücke) u. zur Ergänzung durch Darst. violettbrauner Ndd. mittels $AgNO_3$. Die untere Wrkg.-Grenze der Methoden ist untereinander verschieden, hängt auch z. Tl. ab von topograph.-anatom. Merkmalen des Materials, die also genau zu berücksichtigen sind (für die Abd. Rk. 1:75000 bzw. 100000, bei sehr eiweißreichen Zellen 1:1000000). Durch Zusatz größerer Alkalisalzmengen wirken die Gallensalzlsgg. je nach Konz. lösend auf die Zellkerne, wobei sich letztere in verschiedenen Geweben gesetzmäßig unterscheiden; Erdalkalisalze sind wegen Ausflockungswrkg. ungeeignet. (Protoplasma **9**. 428—40. April 1930. Weihenstephan, Bot. Inst.) H. PFEIFFER.

Ernst A. H. Friedheim, *Das Oxydations-Reduktionspotential von Embryonalextrakten.* Das Wachstum von Geweben *in vitro* wird durch Embryonalsaft gefördert; diese Wrkg. ist in weiten Grenzen unabhängig vom Oxydations-Red.-Potential, alle Einww. aber, die die biolog. Aktivität des Extrakts vermindern, vermindern auch das Oxydations-Red.-Potential. Das labile Verh. der akt. Substanzen ist vermutlich

durch ihre Neigung zur Oxydation bedingt. (Compt. rend. Soc. Biol. **101**. 1039—42. 13/8. 1929. Inst. Pasteur.) WRESCHNER.

E_1. Enzymchemie.

Emil Abderhalden und **Friedrich Schweitzer**, *Weitere Studien über den Einfluß der Gesamtstruktur von Polypeptiden und von Derivaten von solchen auf ihre Spaltbarkeit durch n-Alkali, Erepsin und Trypsinkinase.* Durch Einführung von Substituenten in die freie Aminogruppe des Polypeptidmol. kann eine Stabilisierung oder eine Auflockerung der Bindung erzielt werden. Am Beispiel folgender Derivv. des d,l-Leucylglycyl-d,l-leucins wurde diese Beobachtungen weiter verfolgt. Die Substratkonz. war meist $^1/_{20}$-m., die Alkalikonz. n., Temp. 37°. Bei *Benzoyl-*, *p-Nitrobenzoyl-* u. *p-Chlorbenzoyl-d,l-leucylglycyl-d,l-leucin* war die Hydrolyse beschleunigt; es wurden zwei Aminosäuren abgespalten. *Benzyl-d,l-leucylglycyl-d,l-leucin* wurde zunächst etwas beschleunigt aufgespalten, allmählich zeigte sich eine deutliche Verzögerung; letztere war bei *β-Naphthalinsulfo-* u. bei *Methyl-d,l-leucylglycyl-d,l-leucin* erheblich; auch wurde nur eine Aminosäure abgespalten. *β-Naphthalinsulfoglycyl-d,l-tyrosin* wurde nicht gespalten. 50%ig. alkoh. KOH spaltete *d,l-Leucylglycyl-d,l-leucinanilin* wie das Polypeptid; sein *Methylderiv.* wurde erheblich langsamer u. weniger hydrolysiert. *Erepsin* war gegen sämtliche Derivv. des d,l-Leucylglycyl-d,l-leucins wirkungslos. *Trypsinkinase* spaltete alle, ausgenommen *d,l-Leucylglycyl-d,l-leucinanilin* u. sein *Methylderiv.* (nicht absol. eindeutig).

β-Naphthalinsulfo-d,l-leucylglycyl-d,l-leucin, $C_{24}H_{33}O_6N_3S$. Kleine, würfelförmige Krystalle; F. 200° (unkorr.) unter Braunfärbung. Sll. in h. A., ll. in h. Aceton, swl. in k. W. — *Benzoyl-d,l-leucylglycyl-d,l-leucin*, $C_{21}H_{31}O_5N_3$. F. 205—207° (unkorr.). Sll. in h., ll. in Aceton, unl. in Ä. u. in PAe. *p-Nitrobenzoyl-d,l-leucylglycyl-d,l-leucin*, $C_{21}H_{30}O_7N_4$. Kleine Pyramiden, F. 213° (unkorr.) unter Braunfärbung. Sll. in A., ll. in h. Aceton, l. in h. Chlf., swl. in Bzl. u. Toluol; unl. in Ä. u. PAe. *p-Chlorbenzoyl-d,l-leucylglycyl-d,l-leucin*, $C_{21}H_{30}O_5N_3Cl$. Nadelförmige Krystalle; F. 189° (unkorr.); l. wie p-Nitrobenzoylderiv. — *Benzyl-d,l-leucylglycyl-d,l-leucin*, $C_{21}H_{33}O_4N_3$. Aus α-Bromisocapronylglycyl-d,l-leucin u. Benzylamin, Krystalle von F. 226° (unkorr.) unter Zers. Biuretrk. negativ; Geschmack säuerlich-bitter; bildet in W. relativ swl. nadelförmige Ag- u. Ba-Salze. Ll. in A., wl. in sd. W. u. sd. Aceton; unl. in Bzl., Toluol, Chlf., Ä., PAe. — *Methyl-d,l-leucylglycyl-d,l-leucin*, $C_{15}H_{29}O_4N_3$. Aus α-Bromisocapronylglycyl-d,l-leucin u. Methylaminlsg. F. 253° (unkorr.) unter Zers. Biuretrk. negativ. Nur l. in h. W. — *Chloracetyl-d,l-leucylanilin.* Aus d,l-Leucylanilin (nach ABDERHALDEN u. BROCKMANN). L. in Chlf. u. Chloracetylchlorid. Umlösung aus sd. W. F. 168° (unkorr.). — *Glycyl-d,l-leucylanilin*, $C_{14}H_{21}O_2N_3$. Aminierung durch wss. konz. NH_3 unmöglich. Chlorkörper 6 Tage lang mit 7 Voll. alkoh. NH_3 (bei 0° gesätt.) bei 37°; im Vakuum mit A. wiederholt zur Trockene verdampft, in h. Toluol gel.; beim Erkalten krystallisiert das *HCl-Salz.* F. 131° unter Zers.; sll. in W. u. A., unl. in Ä. u. PAe., umkrystallisierbar in Bzl. u. Toluol. Nach der Silbersulfatmethode gereinigt. Das Anilid krystallisiert beim Erkalten in sternförmigen Krystallen. F. 115—117° (Sintern beginnt bei 96°). Ll. in A., Aceton, Chlf., in h. Bzl., h. Toluol; wl. in h. W., unl. in Ä. u. PAe. Biuretrk. positiv, Geschmack bitter. — *d,l-α-Bromisocapronylglycyl-d,l-leucylanilin*, $C_{20}H_{30}O_3N_3Br$. Glycyl-d,l-leucylanilin in Chlf.; gekuppelt mit d,l-α-Bromisocapronylbromid ($1^1/_4$ Mol.). Sternförmig angeordnete Krystallnadeln aus 75%ig. A.; F. 176° (unkorr.) unter Verfärbung; wl. in h. W., sll. in h. A., unl. in Ä. u. PAe. *d,l-Leucylglycyl-d,l-leucylanilin*, $C_{20}H_{32}O_3N_4$. Durch Aminierung des Bromkörpers mit alkoh. NH_3 bei 37°. Krystalldrusen aus W. F. gegen 150° unscharf unter Bräunung; ll. in A., h. Bzl., h. Toluol; swl. in sd. W.; unl. in Ä. u. PAe., k. W. u. verd. Laugen; verd. Mineralsäuren bilden l. Salze. Mit $CuSO_4$ u. NaOH bildet sich ein rötliches Blau. — *Methyl-d,l-leucylglycyl-d,l-leucylanilin*, $C_{21}H_{34}O_3N_3$. Aus d,l-α-Bromisocapronylglycyl-d,l-leucylanilin u. Methylamin. Zuweilen krystallin. Nadeln oder Pyramiden. Umkrystallisation durch Lösen in h. A., mit h. W. tropfenweise verd. bis Trübung, angeimpft. F. 160—161° (unkorr.), l. in A., wl. in h. W., unl. in k. W. u. verd. Laugen, l. in verd. Säuren. Geschmack bitter; mit $CuSO_4$ u. NaOH intensive Rotfärbung. (Fermentforsch. **11**. 45—63. 1929. Halle, Physiol. Inst. d. Univ.) ZEISSET.

Emil Abderhalden und **Fritz Reich**, *Studien über den Einfluß verschiedener Alkohole in verschiedener Konzentration auf den zeitlichen Verlauf der Hydrolyse von Eiweiß und von Polypeptiden durch Proteasen bzw. den Trypsinkinase- und Erepsin-*

komplex. Der Einfluß einer Reihe von Alkoholen auf die Wrkg. von Pepsinsalzsäure (Magensaft), Trypsinkinase u. Pankreassaft, sowie auf Erepsin u. auf Darmsaft wurde studiert. Für Pepsinsalzsäure u. Pankreassaft, z. T. auch für Darmsaft, war Casein (HAMMARSTEN) das Substrat. Die Wrkg. von Trypsin wurde mittels d,l-Leucylglycyl-d,l-leucins u. die Wrkg. von Erepsin u. auch von Darmsaft mittels d,l-Leucylglycin geprüft. Innerhalb der angewandten Alkoholkonzz., welche z. T. durch die geringe Löslichkeit vieler Alkohole in W. nach oben begrenzt waren, wirkten a) nur fördernd: *Hexylalkohol* auf *Trypsinkinase, Trimethylcarbinol* auf *Erepsin*; b) nur hemmend wirkten, sofern überhaupt ein Einfluß in Erscheinung trat: *n-Propylalkohol, Hexylalkohol, Isopropylalkohol, Isobutylalkohol, Benzylalkohol* auf *Erepsin*; *Methylalkohol, Äthylalkohol, n-Butylalkohol, Isoamylalkohol* auf *Pepsin*; *n-Butylalkohol, n-Amylalkohol, tert. Butylalkohol, Isoamylalkohol, Benzylalkohol* auf *Trypsinkinase.* c) Bei geringen Konzz. wirkten fördernd u. bei größeren hemmend: *Methylalkohol, n-Butylalkohol, Isoamylalkohol* auf *Erepsin*; *Äthylalkohol* auf *Erepsin, Darmsaft, Pankreassaft*; *n-Propylalkohol, n-Amylalkohol, Hexylalkohol, Isopropylalkohol, tert. Butylalkohol, Isobutylalkohol, Benzylalkohol* auf *Pepsin*; *Methylalkohol, Äthylalkohol, n-Propylalkohol, Isopropylalkohol, Isobutylalkohol* auf *Trypsinkinase.* d) Keine Wrkg. war innerhalb des geprüften Konz.-Bereichs feststellbar bei: *n-Amylalkohol, Heptylalkohol, Octylalkohol* auf *Erepsin.* Ergänzend wurde noch die Wrkg. von *Coffein* u. *Nicotin* untersucht. *Coffein* wirkte auf *Erepsin* nur fördernd. *Nicotin* wirkte auf *Erepsin* — auch bei sehr großen Konzz. — nicht ein. Auf *Magensaft* war die Wrkg. von Nicotin nach 3 Stdn. hemmend, sie glich sich nach 21 Stdn. wieder aus. (Fermentforsch. **11.** 64 bis 77. 1929. Halle, Physiol. Inst. d. Univ.) ZEISSET.

Emil Abderhalden und **Oskar Herrmann**, *Beitrag zur Kenntnis der in Organen vorhandenen, auf Eiweiß und Eiweißabbaustufen eingestellten Zellfermente.* Die Beziehungen zwischen den Zellfermenten u. den Fermenten, welche den Eiweißstoffwechsel beherrschen, sind noch nicht eindeutig erkannt. Es ist wohl bekannt, daß in den Zellen neben spezifisch eingestellten Proteasen auch Fermente vorkommen, welche Polypeptide spalten (Literatur s. E. ABDERHALDEN, Lehrbuch der Physiol. Chem., 5. Aufl. [1923] **1.** XXVII u. **2.** XVI); aber die Frage bleibt offen, ob letztere mit den zurzeit als Erepsin u. Trypsinkinase bezeichneten Fermentkomplexen identisch sind, oder ob es sich um verschiedene Fermentkomplexe handelt. Vff. sind der Ansicht, daß eine weitere Differenzierung von Erepsin u. Trypsin möglich ist u. beschränken sich auf die Unters. der peptolyt. Leber- u. Nierenfermente; in Glycerinextrakten aus Organtrockenpulver u. in Eluaten aus solchen Glycerinextrakten u. Preßsäften (bei 300 at gewonnen), sowie deren Restlsgg., welche nach der Adsorption verbleiben (von Vff. „Adsorbate" genannt). — *Organtrockenpulver.* Das Gewebe wurde von Fett u. Bindegewebe befreit, gut zerkleinert, mit Aceton u. Ä. entwässert, getrocknet u. pulverisiert. — *Glycerinextrakte.* Durch 12-std. Mazerieren mit ca. 7 Teilen 87%ig. Glycerin bei Zimmertemp.; sie wurden mit dem gleichen Vol. Phosphatpuffer (p_H = 7,9) vermischt u. zentrifugiert u. waren wirksam gegen die geprüften Di- u. Tripeptide. Gegen Halogenacylkörper u. gegen Derivv. von Polypeptiden, welche von Trypsinkinase angegriffen werden, verhielten sie sich unterschiedlich. Vielleicht fehlten die betreffenden Fermente in den Zellen oder wurden sie nicht mit extrahiert. — Glycerinextrakt u. Preßsaft wurde nach der Adsorptions- u. Elutionsmethode von WILLSTÄTTER (bei verschiedenen p_H-Werten) getrennt. Folgendes Beispiel wird angegeben: Durch vorsichtiges Ansäuern wurden die Eiweißstoffe gefällt, dann wurde auf p_H = 4,7 eingestellt, $^1/_{10}$ Vol. Acetatpuffer hinzugefügt u. ($^1/_4$—$^1/_2$ Stde. lang) mit $^1/_3$ Vol. Tonerde adsorbiert. Die Adsorption wurde zweimal wiederholt, dann wurde mit 20%ig. Glycerin gewaschen u. mit Phosphatpuffer, p_H = 8,4, eluiert. „Eluat" u. „Adsorbat" wurden zum Teil bei p_H = 8,4, zum Teil bei wechselndem p_H (9,0—7,1) geprüft. Substrate waren: *Glycyl-d,l-leucin, Glycyl-l-phenylalanin, d,l-α-Aminobutyrylglycin* u. *Phenylisocyanatverb.* davon, *α-Aminobutyrylglycylglycin, d,l-Leucyl-d-glutaminsäure, d,l-Leucylglycyl-d,l-leucin, Diglycylglycin* u. *Phenylisocyanatverb.* davon u. *Triglycylglycin*; außerdem *Chloracetyl-d,l-leucin, Chloracetyl-l-phenylalanin, Chloracetyl-l-tyrosin, β-Naphthalinsulfoglycyl-d,l-phenylalanin* u. *Hippursäure.* „Eluate" u. „Adsorbate" aus Leber u. Niere griffen diese Verbb. bald schwächer, bald stärker an; die gefundenen Werte gestatten keine Schlüsse auf Gesetzmäßigkeiten zu ziehen; die verwendeten Fermente waren offenbar noch nicht in reinem Zustand isoliert, autolytische Vorgänge u. die Ggw. von Eiweiß störten häufig. Mit einigen Ausnahmen wurde gefunden, daß Polypeptide optimal bei p_H = 7,1, u. Derivv.

optimal bei p_H = 8,4 angegriffen werden. Eluate, welche mit Phosphatpuffer, p_H = 8,4, gewonnen waren, waren wirksamer als die mit Puffer p_H = 7,1 gewonnenen. Die Verbb. *d,l-α-Bromisocapronyldiglycylglycin, Phenylisocyanatglycyl-d,l-phenylalanin, Phenylisocyanatdiphenylglycin* u. das entsprechende Deriv. der *Rac.-Körper d,l-Leucyl-d,l-phenylalanin* wurden nicht angegriffen. Erepsinartige Komplexe waren vorhanden. (Fermentforsch. **11.** 78—85. 1929. Halle, Physiol. Inst. d. Univ.) Zeisset.

Emil Abderhalden und **Ernst Schwab**, *Vergleichende Untersuchungen über den fermentativen Abbau einiger Proteine bei in der Reihenfolge wechselnder Einwirkung von Pepsin, Trypsinkinase und Erepsin.* Die Verdauung von Eiweißstoffen durch Pepsin-Salzsäure führt nur zu Peptonen; Aminosäuren wurden nicht beobachtet; Polypeptide werden nicht angegriffen. Trypsinkinase spaltet Eiweißstoffe u. Polypeptide. Es fragt sich, ob beide Fermentkomplexe verschiedene Bindungsarten lösen; zutreffendenfalls müßten im Eiweiß neben den Polypeptidketten auch andere Atomgruppierungen vorhanden sein. Ferner kann die Pepsinwrkg. mit besonderen Kombinationen von Polypeptidketten zusammenhängen. Versuchsergebnisse sind schwer auswertbar, denn in den Peptonen sind nur wenige Aminosäuren gebunden. — Die Substrate *Casein, Fibrin, Edestin* u. *Gelatine* wurden sowohl mit Pepsin-Salzsäure (von Merck, u. Magensaft), als auch Trypsinkinase verdaut, bis die Hydrolyse maximal war. Dann wurden die Proteasen durch Aufkochen zerstört u. die Verdauung mit Erepsin weiter fortgesetzt. In einzelnen Fällen (Casein, Fibrin) wurde dann nochmals die Wrkg. von Trypsinkinase bzw. Pepsin-Salzsäure untersucht. Die Ergebnisse waren verschieden. *Casein* wurde von Pepsin u. Erepsin stärker aufgespalten als von Trypsinkinase u. Erepsin; auch bewirkte eine Nachverdauung mit Trypsinkinase im ersten Fall eine weitere Aufspaltung, während Pepsin im anderen Falle nicht in nennenswertem Maße angriff. *Fibrin* wurde von Pepsin u. Erepsin weniger aufgespalten als von Trypsinkinase u. Erepsin. Bei der Nachverdauung blieb Trypsinkinase wirkungslos, Pepsin griff an. *Edestin* u. *Gelatine* wurden von Pepsin u. Erepsin weniger angegriffen als von Trypsinkinase u. Erepsin. In keinem Falle war die Aufspaltung vollständig, zuweilen war sie geringfügig. Vielleicht waren hemmende Stoffe zugegen. Vielleicht auch enthalten Pankreas- u. Darmsaft noch andere Fermentkomponenten, als zur Anwendung kamen. Die Verss. werden mit nicht getrennten Fermentgemischen fortgesetzt. Vorerst kann nur geschlossen werden, daß Pepsin u. Trypsinkinase das Eiweiß in verschiedener Weise aufspalten, u. daß ihre Spaltprodd. von Erepsin angegriffen werden. Eine andere Deutung der Verss. erscheint möglich, wenn es gelingt, die Fermentkomplexe Pepsin u. Trypsin in ihre Komponenten zu zerlegen u. diese rein zur Wrkg. zu bringen. Vielleicht erlaubt schon die Einw. einer reinen wirklichen Dipeptidase auf ein mit Pepsin-Salzsäure gewonnenes Verdauungsgemisch Rückschlüsse auf die Wirkungsweise des Pepsins. (Fermentforsch. **11.** 92—103. 1929. Halle, Physiol. Inst. d. Univ.) Zeisset.

Emil Abderhalden und **Adolf Schmitz**, *Beitrag zum Problem der Aufteilung des Erepsin- und Trypsin- bzw. Trypsinkinasekomplexes in Anteile mit spezifischer Wirkung.* Zahlreiche Beobachtungen lassen vermuten, daß weder der Erepsin-, noch der Trypsin-, bzw. Trypsinkinasekomplex einheitlich sind. Anschließend an frühere Unterss. wurden daher die 6 strukturisomeren Tetrapeptide, welche aus 2 Molekülen d,l-Leucin u. aus 2 Mol. Glykokoll aufgebaut werden können, auf ihr Verh. gegen Erepsin bei p_H = 9,3 bzw. 9,0, 8,4, 7,8 u. 7,1 geprüft. Zur Anwendung kamen 3 verschiedene Erepsinlsgg., welche aus frischem Dünndarm dargestellt waren u. frei von Trypsin waren u. von welchem nur „*Erepsin 1*" d,l-Leucylglycin spaltete. Dieses wurde auch in mehrtägigen Intervallen bis zu einer Höchstdauer von 18 Tagen auf seine Wirksamkeit geprüft.

A. *Erepsin 1*: Die 1 Tag alte Fermentlsg. spaltete folgende Verbb.: *d,l-Leucylglycin* bei p_H = 8,4, *Glycyl-d.l-leucyl-d,l-leucylglycin* optimal bei p_H = 0,9—8,4; *d,l-Leucyl-d,l-leucylglycylglycin* optimal bei p_H = 9,0, *d,l-Leucylglycylglycyl-d,l-leucin* optimal bei p_H = 8,4; *Glycylglycyl-d,l-leucyl-d,l-leucin* optimal bei p_H = 8,4; *Glycyl-d,l-leucylglycyl-d,l-leucin* optimal bei p_H = 9,3. *d,l-Leucylglycyl-d,l-leucylglycin* optimal bei p_H = 9,3. 3 Tage altes Erepsin spaltete *Glycyl-d,l-leucyl-d,l-leucylglycin* optimal bei p_H = 8,4; *d,l-Leucyl-d,l-leucylglycylglycin* optimal bei p_H = 9,0; *Glycyl-d,l-leucylglycyl-d,l-leucin* optimal bei p_H = 9,3; *d,l-Leucylglycyl-d,l-leucylglycin* optimal bei p_H = 9,3. 5 Tage altes Erepsin spaltete *d,l-Leucylglycin* nicht mehr, u. *d,l-Leucylglycyl-d,l-leucylglycin* optimal bei p_H = 7,1. 8 Tage altes Erepsin spaltete *Glycyl-d,l-leucylglycyl-d,l-leucin* u. *d,l-Leucylglycyl-d,l-leucylglycin* optimal

bei p_H = 7,1. 10, bzw. 12, bzw. 18 Tage altes Erepsin spalteten *d,l-Leucylglycyl-d,l-leucylglycin* optimal bei p_H = 7,1 noch ebenso stark wie am 5. Tag u. stärker als am 1. u. 2. Tag. — B. *Erepsin 2* spaltete *d,l-Leucylglycin* nur schwach. Nicht angegriffen wurden die Dipeptide *Glycylglycin* u. *d,l-Leucyl-d,l-leucin*. Gespalten wurden dagegen die Dipeptide *Glycyl-d,l-leucin* u. *Glycyl-l-tyrosin*, sowie die Tripeptide *Glycyl-d,l-leucylglycin*; *d,l-Leucylglycyl-d,l-leucin* u. *Glycyl-d,l-leucyl-d,l-leucin*, ferner die Tetrapeptide *Glycyl-d,l-leucylglycyl-d,l-leucin* u. *d,l-Leucylglycyl-d,l-leucylglycin* u. das Pentapeptid *d,l-Leucylglycyl-d,l-leucylglycyl-d,l-leucin*. Nicht angegriffen wurden die Tetrapeptide *d,l-Leucyl-d,l-leucylglycylglycin* u. *Glycylglycyl-d,l-leucyl-d,l-leucin*. Das optimale p_H war = 7,1, nur bei Glycyl-d,l-leucyl-d,l-leucin konnte es nicht eindeutig festgestellt werden; Glycyl-l-tyrosin wurde nur bei p_H = 7,8 untersucht. — C. *Erepsin 3* wurde bei p_H = 8,4, 7,8 u. 7,1 untersucht. Es spaltete von vornherein weder *d,l-Leucylglycin* noch *Glycylglycin*. Dagegen wurden bei einem optimalen p_H = 7,1 *Glycyl-d,l-leucin*, *d,l-Leucylglycylglycin* u. *Glycyl-d,l-leucylglycin* gespalten. Vff. halten die Existenz von besonderen Di-, Tri-, Tetra-, Penta- usw. Peptidasen für wenig wahrscheinlich u. sind der Ansicht, daß bestimmte Polypeptide einen gemeinsamen Charakter aufweisen, der für die Kombination mit der entsprechenden Fermentgruppe maßgebend ist, u. daß wir noch nicht mit allen diesbezüglichen Möglichkeiten vertraut sind. Ferner könnte der gesamte physikal. Zustand des Fermentmoleküls (im Sinne von Fodor) von großer Bedeutung sein. Ob ein Zusammenhang obiger Befunde mit denen von Linderstrøm-Lang (C. **1929**. II. 1168) besteht, konnte noch nicht entschieden werden. — Die Darst. der Polypeptide erfolgte zum größten Teil nach bekannten Methoden; neu dargestellt wurden Glycyl-d,l-leucyl-d,l-leucylglycin u. Diglycyl-d,l-leucyl-d,l-leucin. — *Chloracetyl-d,l-leucyl-d,l-leucylglycin*, $C_{16}H_{28}O_5N_3Cl$. Aus Di-d,l-leucylglycin durch Kupplung mit 1,2 Mol. Chloracetylchlorid in alkal. Lsg.; ll. in A., schwerer l. in Ä., swl. in h. W., unl. in PAc. — *Glycyl-d,l-leucyl-d,l-leucylglycin*, $C_{16}H_{30}O_5N_4$. Durch Aminieren von obigem Chlorkörper mit 5 Teilen wss. NH_3 bei 37°. Dauer 5 Tage. Aus h. W. umkrystallisiert, F. 228° (unkorr.). Biuretrk. positiv. — *Chloracetylglycyl-d,l-leucyl-d,l-leucin*, $C_{16}H_{28}O_5N_3Cl$, aus Glycyl-d,l-leucyl-d,l-leucin. Kupplungsprod. fest abgeschieden; ll. in h., swl. in Ä. u. W., unl. in PAc. Umkrystallisiert aus A. + W.; sternförmig gruppierte Nadeln. F. 202° (unkorr.). — Daraus *Diglycyl-d,l-leucyl-d,l-leucin*, $C_{16}H_{30}O_5N_4$. Chlorkörper aminiert mit 5 Teilen 25%ig. wss. NH_3 bei 37°; Tetrapeptid bleibt ungel., aus h. W. umkrystallisiert. F. 233° (unkorr.). Biuretprobe positiv violettstichig. (Fermentforsch. **11**. 104 bis 118. 1929. Halle, Physiol. Inst. d. Univ.) Zeisset.

Emil Abderhalden und **Walter Zeisset**, *Studien über das Verhalten der beiden isomeren Razemkörper α-Brompropionylnorvalin und Alanylnorvalin gegenüber n-Alkali, Erepsin und Trypsinkinase.* Durch Umkrystallisation aus W. trennten Vff. das bei der Synthese entstehende inakt. α-Brompropionylnorvalin in zwei einheitliche Fraktionen, unterscheidbar durch Löslichkeit in W., Krystallform u. F. Auch ihre Aminierungsprodd. zeigten Unterschiede. Es wurden die isomeren Racemkörper getrennt isoliert. Sie verhalten sich gegen n. NaOH unter sich gleichartig. Fermente (Erepsin, bzw. Trypsinkinase) greifen nur die mit *A* bezeichneten Fraktionen an. Diese haben die Zus.: *d-α-Brompropionyl-d-norvalin + l-α-Brompropionyl-l-norvalin*, bzw. *d-Alanyl-d-norvalin + l-Alanyl-l-norvalin*. Fraktion *B* hat die Zus.: *l-α-Brompropionyl-d-norvalin + d-α-Brompropionyl-l-norvalin*, bzw. *l-Alanyl-d-norvalin + d-Alanyl-l-norvalin*.

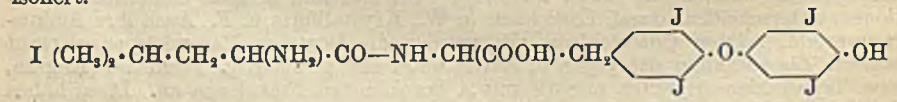
Experimentelles. *Opt.-inakt. α-Brompropionylnorvalin*, $C_8H_{14}O_3NBr$. Darst. aus d,l-Norvalin u. d,l-α-Brompropionylbromid. Umkrystallisation aus ca. 20 Vol. sd. W. Es krystallisiert Fraktion *A*, die Mutterlaugen liefern Fraktion *B* mit höherem F. Reindarst. durch wiederholte Umkrystallisation: Fraktion *A*: fettglänzende Blättchen, F. 128,5—129,5°, sintern bei 126°, Zers. 159—160°; Fraktion *B*: matte Nadeln, F. 130,5—131,5°, sintern bei 129°, Zers. 159—160°. Getrennte Aminierung mit konz. wss. NH_3 bei 37° (ca. 5 Tage) liefert opt.-inakt. *Alanylnorvalin A*, $C_8H_{16}O_3N_2$: Nadeln aus sd. 96%ig. A., F. 218—219° unter Bräunung, u. opt.-inakt. *Alanylnorvalin B*, $C_8H_{16}O_3N_2$: mkr. wetzsteinförmige Nadeln aus wss. Lsg. mit A. gefällt; F. 224—225° unter Zers. (Fermentforsch. **11**. 119—25. 1929. Halle, Physiol. Inst. d. Univ.) Zeiss.

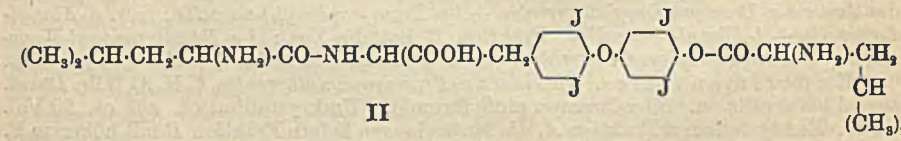
Emil Abderhalden und **Ernst Schwab**, *Vergleichende Studien über den Abbau von Casein, einerseits durch Pankreatin bzw. Pankreassaft und andererseits durch Trypsinkinase + Erepsin.* Es wurde geprüft, ob Proteine von *Trypsinkinase + Erepsin* ebensoweit aufgespalten werden wie von *Pankreassaft* bzw. *Pankreatin*. Als Substrate dienten 3%ig., 2%ig. u. 1%ig. Caseinlsgg. Gefunden wurde, daß der Umfang der Hydro-

lyse um so größer war, je kleiner die Substratkonz. war. Mit Pankreatin konnte eine viel umfassendere Wrkg. erzielt werden als mit Trypsinkinase + Erepsin. Daraus kann geschlossen werden, daß Pankreatin entweder Fermentkomponenten enthält, welche bei der Erepsin- bzw. Trypsindarst. ausgeschaltet werden, oder daß diese Fermente bei der Darst. einer Veränderung unterliegen, wodurch ihre Wrkg. eingeschränkt wird. Auch wurde gefunden, daß Erepsin immer noch wirkt, wenn die Verdauung mittels Pankreatins zum Stillstand gekommen war, was darauf zurückgeführt wird, daß im Pankreatin offenbar unzureichende Erepsinmengen enthalten waren. Andererseits bewirkte Pankreatin stets noch eine Spaltung, wenn die Wrkg. von Trypsinkinase + Erepsin zum Stillstand gekommen war. — Die Verss. mit Pankreassaft sollen in gleicher Weise wiederholt werden.

Anordnung der Versuche. Von dem zur Verfügung stehenden Pankreatin wurde ein wss. Auszug — gewonnen durch $^1/_2$-std. Digerieren bei 37° u. nachheriges Titrieren — verwendet. Die Fermente wurden in folgender Reihenfolge verwendet: *a*) Pankreatin, Erepsin; *b*) Trypsinkinase + Erepsin, Pankreatin; *c*) Pankreassaft, Erepsin, Pankreatin; *d*) Trypsinkinase, Erepsin, Pankreatin. Verdaut wurde solange, bis keine weitere Aciditätszunahme nach WILLSTÄTTER-WALDSCHMIDT-LEITZ festgestellt werden konnte (maximal 8 Tage). Wo Trypsinkinase gleichzeitig mit Erepsin (im Verhältnis 1 : 1) verwandt wurde, wurde nach Aufhören der Wrkg. der zuerst angewandten Fermentmischung das p_H von 9,5 auf 8 gebracht u. dieselbe Fermentmischung erneut zugefügt. Stets wurde vor Hinzufügen eines neuen Fermentes das für dasselbe optimale p_H hergestellt, dann erst wurde Ferment hinzugefügt u. auf ein bestimmtes Vol. gebracht, so daß die Substratkonz. — bezogen auf die Konz. bei Beginn der Verss. — ständig sank; z. B. von 37, auf 1,5% auf 1% oder von 1% auf 0,7%. (Fermentforsch. **11.** 127—42. 16/1. 1930. Halle, Physiol. Inst. d. Univ.) ZEISS.

Emil Abderhalden und **Ernst Schwab**, *Studien über das Verhalten von Polypeptiden, an deren Aufbau Thyroxin beteiligt ist, gegenüber Fermenten und Prüfung ihres biologischen Verhaltens.* Aus synthet. Thyroxin wurden folgende Polypeptide u. ihre Vorstufen aufgebaut u. auf ihr Verh. gegen Fermente geprüft. 1. *d,l-Leucyl-d,l-thyroxin* (I) u. dessen N-Methylderiv. Das swl. Polypeptid bewirkt in Mengen von 0,2 mg beim Axolotl eine Beschleunigung der Metamorphose u. wird von Erepsin u. Schilddrüsenextrakt hydrolysiert, nicht aber von Trypsinkinase. Letztere griff nur die Vorstufe, das *d,l-α-Bromisocapronyl-d,l-thyroxin* an, nicht aber das *N-Methyl-d,l-leucyl-d,l-thyroxin*, welches auch gegen Erepsin indifferent war. 2. *Di-d,l-leucyl-d,l-thyroxin* (II) wurde von Trypsinkinase nicht angegriffen, überraschenderweise aber von Pepsinsalzsäure bzw. Magensaft. Die Hydrolyse wurde titrimetr. u. durch Isolierung des abgespaltenen Leucin als Cu-Salz nachgewiesen. Der darnach gewonnene sirupöse Rückstand wurde nicht untersucht. Im Kontrollvers. wurde kein Leucin als Cu-Salz isoliert.





II

Darstellung der Substrate. *d,l-α-Bromisocapronyl-d,l-thyroxin*, $C_{21}H_{20}O_5NBrJ_4$. d,l-Thyroxin wurde mit d,l-α-Bromisocapronylchlorid in alkal. Lsg. gekuppelt u. mit HCl in geringem Überschuß angesäuert. Die gebildete gelatinöse, stark quellungsfähige u. nicht filtrierbare M. wurde durch Zentrifugieren isoliert, mehrmals mit W. gewaschen, im Vakuumexsiccator über P_2O_5 getrocknet. Sie war wl. in W., sll. in A. u. Chlf., l. in Ä. u. wurde in Chlf. gel. u. mit PAe. gefällt. Amorphes Pulver sintert von 139° an. F. 162° unter Blasenbldg. — Daraus dargestellt *d,l-Leucyl-d,l-thyroxin*, $C_{21}H_{22}O_5N_2J_4$, durch 3 Tage langes Aminieren mit konz. wss. NH_3 bei 37°; farblose Flocken, Fällung vervollständigt mittels W.; zwl. in W. (leichter als Thyroxin), sintert bei 180°, verfärbt sich bei 191°; F. 215° unter Zers. (schwarze Schmelze). — *N-Methyl-d,l-leucyl-d,l-thyroxin*, $C_{22}H_{24}O_5N_2J_4$, aus d,l-α-Bromisocapronyl-d,l-thyroxin durch 1-std. Erhitzen mit 10 Vol. 30%ig. wss. $CH_3 \cdot NH_2$ auf 100°, nicht

krystallisierbar. Zers. oberhalb 150°. — *Di-d,l-α-bromisocapronyl-d,l-thyroxin*, $C_{27}H_{29}O_6NBr_2J_4$, swl. in W., ll. in A. u. Chlf., l. in Ä., unl. in PAe. Zur Reinigung wurde in Ä. gel. u. mit PAe. gefällt. Backt bei 56—57° zusammen, oberhalb 110° Zers. unter Blasenbldg. — Daraus dargestellt *Di-d,l-leucyl-d,l-thyroxin*, $C_{27}H_{33}O_6N_3J_4$, durch 3-tägiges Aminieren bei 37° mit absol. alkoh. NH_3; Verdampfen im Vakuum, Ausziehen mit W. u. Umlösen in NH_3-haltigem A. Amorphes Prod., sintert bei 152°, 155—158° Aufschäumen unter Braunfärbung; swl. in W., unl. in organ. Lösungsmm. (Fermentforsch. **11.** 164—69. 16/1. 1930. Halle, Physiol. Inst. d. Univ.) ZEISSET.

John M. Wilcox, *Beziehung zwischen isoelektrischem Punkt der Urease und Reversibilität der Wirkung.* Die Wrkg. der Urease ist vom isoelektr. Punkt abhängig. Nach der alkal. Seite herrscht die Tendenz zur Harnstoffspaltung in $(NH_4)_2CO_3$ vor, nach der sauren Seite ist die Neigung, Harnstoff zu bilden, mehr ausgeprägt. Der isoelektr. Punkt für krystalline Urease liegt nach SUMNER bei 6,1—6,5. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. **27.** 228—31. Dez. 1929. Ohio. Univ. Cleveland, Physiolog. Abt.) WEIDENHAGEN.

Hiroshige Kurokawa, *Experimentelle Studien über die Erythrocyten- und Plasmakatalase.* I. Mitt. *Experimentelle Untersuchungen über die Erythrocytenkatalase.* Es wird der Vers. unternommen, das Verhältnis zwischen Blutkatalase u. Hämoglobin zu bestimmen. — Der Hämoglobingeh. geht mit dem Katalasegeh. (bestimmt nach INOUE, Tokyo-Igakkai Zasshi **34** [1920]. 1190) nicht parallel. Dem Hämoglobinkatalaseindex ist keine große Bedeutung zuzuschreiben. Die Katalase ist höchstwahrscheinlich im Innern der Erythrocyten vorhanden. Zwischen Amphibien-, Vogel- u. Mammalienblut läßt sich kein grundlegender Unterschied im Verh. gegenüber H_2O_2 erkennen. (Tohoku Journ. exp. Med. **14.** 520—38. 27/1. 1930.) NORD.

Hiroshige Kurokawa, *Experimentelle Studien über die Erythrocyten- und Plasmakatalase.* II. Mitt. *Experimentelle Untersuchungen über die Plasmakatalase.* (I. vgl. vorst. Ref.) Zur Best. des Plasmakatalasegeh. (PKG) wurde die Jodometrie benutzt. — Die Plasmaverdünnung (1 ccm + 4 ccm NaCl-Lsg.) kommt in ein Reagensglas, welches vorher mit 5 ccm $1^0/_{00}$ig. H_2O_2-Lsg. beschickt war. Nach 40 Minuten wird titriert u. der PKG in ccm $^1/_{50}$-n. Thiosulfatlsg. gemessen. — Das Blutplasma enthält beim Kaninchen etwa 1—3 PKG-Einheiten. Der Geh. der Kaninchenleber an Katalase beträgt etwa 8,1·1000 bis 16,6·1000 PKG/g Lebergewebe. Bei mechan. Läsion der Leber wird die Katalase im Plasma vermehrt. Chlf.-, P- u. Tetrachlorkohlenstoffvergiftungen verursachen ebenfalls eine Vermehrung der Plasmakatalase. (Tohoku Journ. exp. Med. **14.** 539—68. 27/1. 1930.) NORD.

E. Newton Harvey und **John E. Deitrick**, *Die Erzeugung von Antikörpern für Luciferase und Luciferin aus Cypridina beim Kaninchen.* Eine Antiluciferase kann im Blut von Kaninchen durch wiederholte Injektion von Luciferase, die aus Cypridina hilgendorfii gewonnen ist, erzeugt werden. Die Antiluciferase wird durch $^1/_2$-std. Erhitzen von 56 auf 61° nicht zerstört, wohl aber, wenn sie der Temp. von 71° für 30 Min. u. der von 95° für 5 Min. ausgesetzt wird. Es war kein Anzeichen vorhanden, daß Komplement zur Wrkg. der Antiluciferase notwendig ist. Ein Antiluciferin konnte nicht erzeugt werden. Hiernach ist anzunehmen, daß Luciferase ein Protein ist oder mit einem solchen verbunden, u. daß Luciferin kein antigenes Protein ist. (Journ. Immunology **18.** 65—71. Jan. 1930. Princeton, Univ., Physiol. Lab.) WAD.

A. Kultjugin und **G. Sawostjanow**, *Über die Aktivitätsveränderung der Blutkatalase.* Die Katalaseaktivität wurde an Präparaten aus Erythrozyten der Katze gemessen. Die Katalaseaktivität nach A. BACH u. S. ZUBKOWA bestimmt u. beim Hauptkontrollvers. gleich 100 gesetzt ergibt: Intensivste Abnahme der Aktivität in den ersten 4 Stdn., Verminderung der Aktivität bei steigender Temp., bei 60° vollständige Zerstörung. Kationen haben keinen Einfluß, Sulfate schädigen wenig, Chloride setzen die Wirksamkeit um $60^0/_0$ herab, Nitrate heben sie vollständig auf. Blutseren verschiedener Tiere zugesetzt erhöhen die Aktivität wenig. Blutalbumin u. Eiweiß aus Hühnerei erhöhen wenig. Gelatine, Stärke u. Dextrin sind ohne Einfluß; doch verzögern diese Stoffe die zeitliche Aktivitätsabnahme bei Zimmertemp. Die Aktivitätsabnahme bei 50° wurde durch diese Stoffe unwesentlich verzögernd beeinflußt. Blutseren, Blutalbumin u. Hühnereiweiß heben die hemmende Wrkg. der Chloride u. Nitrate weitgehend auf. Gelatine u. Stärke sind ohne Einfluß. Blutseren von Tieren heben mit wachsender Konz. die hemmende Wrkg. von $^1/_{10}$-m. NaCl-Lsg. weitgehend auf. (Biochem. Ztschr. **211.** 131—143. 1929. U. S. S. R. Staatsuniv. zu Saratow.) HERRM.

W. Morrell Roberts, *Schwankungen der Blutphosphatase-Aktivität bei verschiedenen Krankheiten.* Vf. änderte die von KAY (C. **1926**. II. 3056) mitgeteilte Methode ab u. stellt zunächst fest, daß die Enzym-Konz. im Plasma größer als in den Blutkorpuskeln ist. — Zur Ausführung der Best. wird die Wirksamkeit der in 2 ccm Venenblut (in 4 ccm dest. W.) vorhandenen Enzyme unterbunden u. das Eiweiß mit 4 ccm 20%ig. Trichloressigsäure gefällt. Nach wenigen Minuten wird filtriert (Filtrat A). — Eine zweite Blutprobe wird in einem 10 ccm fassenden Stöpselzylinder (mit 2,3 ccm dest. W. gemischt) mit $^1/_{10}$-n. Sodalsg. auf p_H = 8,8—9,2 eingestellt. — Nach Hinzufügen von 1 ccm frischer, 1%ig. β-Na-Glycerophosphatlsg. wird am Wasserbad (38—40°) 2 Stdn. lang erwärmt, nachher mit 4 ccm Trichloressigsäurelsg. gefällt u. filtriert (Filtrat B). Der entstehende anorgan. Phosphor wird in aliquoten Teilen der Filtrate nach BENEDICT bestimmt. Zur Korrektur der bei der Hydrolyse des Glycerophosphats erhaltenen Werte müssen (entsprechend den blinden Beststs.) etwa 0,6 Einheiten von den B-Werten abgezogen werden. — Die Phosphataseaktivität wird durch den Unterschied der A- bzw. B-Werte wiedergegeben, bezogen auf 100 ccm Blut, wobei 1 Phosphataseeinheit einer Enzymmenge entspricht, welche 1 mg P aus überschüssigem Glycerophosphat in 2 Stdn. freimacht. (Brit. Journ. exp. Pathology **11**. 90—95. April 1930.) NORD.

Margarete Katzenstein, *Untersuchungen über Speichellipase.* Der Lipasegeh. des menschlichen Speichels, der erneut mit Sicherheit nachgewiesen wurde, ist bei Krankheiten mit vermehrter Salivation geringer, bei Krankheiten mit verminderter Speichelabsonderung höher als normal. Das Parotissekret ist im allgemeinen lipasereicher als der Gesamtspeichel. Auch im Hundespeichel wurde Lipase festgestellt. Hier war das reine Parotissekret lipasefrei. (Ztschr. ges. exp. Medizin **69**. 179—92. 17/12. 1929. Frankfurt a. M., Univ.-Kinderklinik. WEIDENHAGEN.

B. Koldajew und **Pikul**, *Über die lipolytische Wirkung des Speichels.* Der Parotis- u. Submaxillarisspeichel von Hunden, aus Fisteln nach PAWLOW erhalten, besitzt deutliche lipolyt. Wrkgg. gegen synthet. Tri- u. Monobutyrin u. Olivenöl. Die Aktivität wird durch Erhitzen auf 100° vernichtet. Das Wirkungsoptimum liegt zwischen p_H 7,6 u. 7,8. Die lipolyt. Wrkg. des Parotisspeichels ist gewöhnlich 2—3mal größer als die des Submaxillarisspeichels. Die Wrkg. ist unabhängig von dem Geh. an amylolyt. Ferment u. verändert sich auch auf verschiedene Nahrungsreize hin nicht. Der auf schwache HCl abgesonderte Parotisspeichel enthielt keine lipolyt. Fermente. (Biochem. Ztschr. **212**. 53—60. 1929. Kiew, Bakteriolog. Inst.) HERRMANN.

E₂. Pflanzenchemie.

M. Dubuisson, *Untersuchungen über die Manganverteilung bei den Pflanzen.* (Vgl. auch C. **1930**. I. 3800.) In älteren Pflanzenteilen ist der Mn-Geh. höher als in jüngeren. In gleich alten Teilen findet sich an der Oberfläche mehr als in tieferen Partien. (Ann. Physiol. Physicochimie biol. **5**. 845—56. 1929. Gent, Univ.) OPP.

Bruno Rewald, *Über das Kohlehydrat der Phosphatide.* (Vorläufige Mitt.) (Vgl. auch C. **1930**. I. 3067.) Sojaphosphatid wurde in H_2O kolloidal verteilt u. die Lsg. mit Ä. unter steter Erneuerung desselben erschöpfend extrahiert. Die zum Schluß von Fett u. Phosphatid freie wss. Lsg. gab mit FEHLINGscher Lsg. keine Red., doch sofort nach Zufügung geringer Menge Säure u. Aufkochen. Damit ist bewiesen, daß in dem Phosphatid keine Pentosen oder Hexosen vorgebildet, sondern nur Di- oder Polysaccharide vorhanden sind, u. daß keine chem. Verb. Kohlenhydrat-Phosphatid vorliegt. In dem nicht rein isolierten Zucker konnte in der Hauptsache nur Glucose nachgewiesen werden. Auch im Eigelblecithin scheint eine ganz geringe Menge Di- oder Polysaccharid vorhanden zu sein. (Biochem. Ztschr. **211**. 199—201. 1929. Hamburg.) HERRMANN.

H. Colin und **E. Guéguen**, *Der Zucker der Florideen.* Der krystallisierte Zucker von Rhodymenia palmata ist entgegen KYLIN (C. **1915**. II. 1197) nicht ident. mit Trehalose. Seine Isolierung erfolgte aus den Extrakten durch fraktionierte Krystallisation aus A., in welchem er in der Wärme leichter l. ist als die beigemengten Salze. Der Zucker bildet aus A. prismat. rosettenförmig angeordnete Krystalle, aus wss. Lsg. größere, nicht hygroskop. Prismen. Geschmack rein süß, ohne nachfolgende Bitterkeit. Die krystallograph. Best. von **Gaudefroy** (vgl. Original) ergibt keine Identität mit Trehalose. Beim Erwärmen entweicht von 90° an allmählich W. bis 150°. Im Vakuum findet der W.-Verlust schon von 50° an statt. Trehalose schmilzt bei 100° im Krystallwasser, verliert dasselbe zwischen 130—150° u. schmilzt dann bei 210°.

$[\alpha]_D$ des neuen Zuckers im W.-freien Zustand +160—161°, im W.-haltigen 149—150°. Invertin u. Emulsin bewirken keine Spaltung. Das Autolysat von untergäriger Hefe spaltet jedoch rasch unter Bldg. von Galaktose. Der Floridcenzucker ist also ein α-Glucosid der Galaktose. (Compt. rend. Acad. Sciences **190**. 653—55. 10/3. 1930.) GU.

Louis Elsberg Wise und **Floyd C. Peterson**, *Die Chemie des Holzes.* II. *Das wasserlösliche Polysaccharid des westlichen Lärchenholzes.* (I. vgl. C. **1928**. II. 2032.) Das wasserl. *ε-Galaktan* des Lärchenholzes von SCHORGER u. SMITH (Ind. engin. Chem. **8** [1916]. 494) ergab bei der Hydrolyse 84,6% *Galaktose* u. 11,95% *Arabinose.* 70% der Galaktose wurden krystallisiert erhalten, die Arabinose als Benzylphenylhydrazon u. Diphenylhydrazon isoliert. Die quantitative Best. der Galaktose erfolgte nach der Methode von TOLLENS-VAN DER HAAR als Schleimsäure, für die der Arabinose eignet sich am besten in Ggw. von Galaktose die Thiobarbitursäuremethode von DOX u. PLAISANCE. (Ind. engin. Chem. **22**. 362—65. April 1930. Syracuse, Univ.) OHLE.

John R. Bowman und **Ronald B. Mc Kinnis**, *Untersuchung des Pentose- und Uronsäuregehaltes der Orangeschalen und eine Arabinogalakturonsäure aus Orangepektin.* Vff. untersuchen den weißen Bestandteil der Orangeschalen auf Uronsäuren in einer Apparatur (vgl. Abbildung im Original), welche die gleichzeitige Best. von Furfurol u. CO_2 gestattet. Während die Digalakturonsäure aus Apfelpektin 100% CO_2 u. 33—34% Furfurol liefert, gibt die weiße Orangenschale auf 100% CO_2 64—68% Furfurol, woraus zu schließen ist, daß in dem Orangepektin auf 1 Mol. Galakturonsäure 1 Mol. einer Pentose enthalten ist. An Alkohol gibt die weiße Orangenschale keine pentosehaltigen Bestandteile ab. Aus diesem Material wird von h. 1%ig. NaOH in 1 Stde. die *Arabinogalakturonsäure* extrahiert. Die Säure selbst ist ein gelblichbraunes, geruch- u. geschmackloses Pulver, unl. in W. u. organ. Lösungsmm., ll. in verd. Alkalien. Gibt keine definierten Salze. Reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. u. FEHLINGsche Lsg. sehr wenig. Enthält Arabinose u. Galakturonsäure im Mol-Verhältnis 1 : 1 auf Grund der Furfurol-CO_2-Best. Durch Hydrolyse mit sd. 2%ig. H_2SO_4 (17,5 Stdn.) zerfällt sie in die beiden Komponenten. Die Galakturonsäure wurde als Schleimsäure, die Arabinose als Diphenylhydrazon identifiziert. (Journ. Amer. chem. Soc. **52**. 1209 bis 1215. März 1930. Pittsburgh, Univ.) OHLE.

A. E. Tschitschibabin, **A. W. Kirssanow** und **M. G. Rudenko**, *Über nicht gerbende Substanzen aus Badan* (*Saxifraga crassifolia*). II. *Arbutin.* (I. vgl. C. **1929**. I. 2426.) Während in den Wurzeln von Saxifraga crassifolia (Badan) im wesentlichen Bergenin vorkommt, enthalten die frischen Blätter der Pflanze ausschließlich *Arbutin* (Glucosid des Hydrochinons). Im Gegensatz zum Vork. in anderen Pflanzen, ist in diesem Falle Arbutin nicht von Methylarbutin begleitet. — Arbutin enthält 1 Mol. Krystallwasser u. schm. bei langsamer Erwärmung bei 195—196°; *Pentaacetylderiv.* vom F. 144—145°. (LIEBIGs Ann. **479**. 303—06. 23/4. 1930. Akademie der U. S. S. R., Labor. f. Arzneipflanzen.) BERGMANN.

E_3. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Arthur R. Gerhart, *Respiration in Erdbeerfrüchten.* Beschreibung eines außerordentlich empfindlichen Respirometers (Abbildung im Original), mit dem an einer einzelnen Erdbeere in $^1/_2$ Min. der Respirationsgrad leicht zu messen ist. Festlegung der Respirationskurve der Missionary-Erdbeere für 5—40°, deren Maximum-Anfangswert bei 36,5° liegt, u. die dann rasch sinkt. Das Maximum variiert mit der Zeit, über die hin es beobachtet wird. Der Temp.-Koeffizient betrug bei der genannten Erdbeere 2,5 für Tempp. unter 25°. Eine vorübergehende Zunahme des Respirationsbetrages von Erdbeeren als Ergebnis einer Einw. trockner Luft wurde beobachtet; später sinkt er. Erdbeeren sind gegen W.-Verlust in trockner Luft sehr geschützt. Der Verlust betrug nach 50 Stdn. nur etwa 2%, in feuchter Luft 1,1%. Der W.-Geh. der Erdbeeren ist daher sehr konstant, etwa 89,5—90%. Eine Verschlechterung von Erdbeeren bei Eisschranktemp., gemessen an der Gewichtsabnahme, betrug etwa 4,5—5% in 2 Tagen, 10% in 4 Tagen. Die Gibson-Erdbeere, im Norden gewachsen, hat einen viel höheren Respirationsgrad als die südlich gewachsene Missionary-Erdbeere. Der Säuregeh. von Erdbeeren sinkt, wenn dieselben aus der grünen Stufe eben in die Reifestufe übergehen, gerade dem Eintritt des Verderbens vorhergehend. Der Respirationsquotient CO_2/O_2, bestimmt mit dem KRAJNIK-App., wurde für reife Früchte am höchsten gefunden, etwa zu 1,2. Äthylengas in Konzz. 1 : 1000, 1 : 1500 u. 1 : 2000 war ohne Wkg. auf Beschleunigung der sichtbaren Änderungen bei der Reifung von Erdbeeren. (Botanical Gazette **89**. 40—66. März 1930. Chicago, Univ.) GROSZFELD.

G. Mezzadroli und **E. Vareton**, *Weitere Untersuchungen über die von einem Radiooscillator für ultrakurze Wellen von λ = 2—3 m auf die Keimung der Samen und das Wachstum der Pflanzen ausgeübte Wirkung.* I. Mitt. (Vgl. C. **1930**. I. 3198.) Die von einem Radiooscillator vom modifizierten Typ ECCLES-MESNEY (E. MONTU, Radiotelegrafia, Radiotelefonia, Hoepli, Mailand, S. 586) emittierten ultrakurzen elektromagnet. Wellen der Wellenlänge λ = 2—3 m haben immer eine günstige Wrkg. auf die ihnen ausgesetzten Samen u. Pflanzen, welche sich mit der Intensität der elektromagnet. Wellen verstärkt, solange man in bestimmten Grenzen bleibt. In großer Nähe des Radiooscillators (15 cm) ist die Wrkg. am ausgeprägtesten u. nimmt mit der Entfernung ab. Werden die Samen u. Pflanzen während der Bestrahlungszeit (90 Min. täglich) mit einem oscillierenden Stromkreis nach LAKHOVSKY versehen, so ist bei gleicher Entfernung der günstige Einfluß stärker ausgeprägt. Werden die Samen u. Pflanzen der Wrkg. eines Systems von stationären Wellen (Drähte von LECHER) ausgesetzt, so zeigt sich ein stärkerer günstiger Einfluß in den Gegenden der Schwingungsbäuche als in denen der Knoten. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] **11**. 93—98. 5/1. 1930.) BEHRLE.

Carl Neuberg und **Maria Kobel**, *Über den Verlauf der Brenztraubensäurebildung bei der Hefengärung.* Die jetzt als biochem. Spaltungsprod. des Zuckers einwandfrei nachgewiesene Brenztraubensäure (C. **1930**. I. 3570) stellt die Erhebung auf eine Oxydationsstufe dar. Die bisher unbekannte reduktive Gegenleistung wurde nunmehr durch Isolierung der äquivalenten Menge Glycerin aufgeklärt. Verwendetes Substrat: hexose-di-phosphorsaures Magnesium, Enzymmaterial: Trockenunterhefe. (Biochem. Ztschr. **219**. 490—94. 25/3. 1930. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm Inst. für Biochemie.) KOBEL.

Kenjiro Shoji, *Polarographische Studien über Gärungsprodukte.* Teil IV. (III. Mitt. vgl. SHIKATA u. SHOJI, Bull. Agr. Chem. Soc. Japan **5** [1929]. 212.) Durch polarograph. Beststs. (HEYROVSKY u. SHIKATA, C. **1925**. II. 1258) hat Vf. festgestellt, daß der japan. Reiswein „saké" Fumarsäure enthält, daß Spuren dieser Säure in der japan. Sojabohnensauce „shōyu" vorhanden sind u. daß im japan. Weinessig keine Fumarsäure vorkommt. (Scient. Papers Inst. physical. chem. Res. **12**. Nr. 221—27. Bull. Inst. physical chem. Res. [Abstracts], Tokyo **9**. 9—11. 20/2. 1930.) KOBEL.

Emil Abderhalden, *Vergleichende Versuche über den Einfluß verschiedener Konzentrationen verschiedener Alkoholarten auf die alkoholische Gärung.* Es wurde der Einfluß wechselnder Konzz. von Alkoholen auf die alkoh. Gärung von Traubenzucker untersucht, wobei die in Vorverss. erkannten Fehlerquellen (funktionelle Verschiedenheit der Hefe zu verschiedenen Zeiten, bedingt durch W.-Verlust, Selbstgärungsvorgänge u. dgl., wechselnde Mengen akt. Zellen in der Gewichtseinheit; ungleiche Verteilung der Zusätze oder der Hefezellen in der Gärfl. u. a. m.) nach Möglichkeit ausgeschaltet wurden. Die verwendete untergärige Hefe von der Hochschulbrauerei Berlin kam in frischem Zustand u. auch als schimmelfreies Trockenhefepulver von einheitlicher Korngröße zur Anwendung; ferner wurden Hefemacerations- u. Preßsäfte verwendet. Verss. wurden mit 10 g Traubenzucker gel. in 25 ccm Phosphatpuffermischung p_H = 6,0 u. 5 g frischer Hefe durchgeführt. *Methylalkohol* in Konzz. von 0,01—0,02 : 25 ccm (maximal 0,05 : 25,0) beschleunigte, u. hemmte in größeren Konzz. *Äthylalkohol* beschleunigte noch bei einer Konz. 0,05 : 25, hemmte aber auch schon bei weit geringeren Konzz. *n-Propylalkohol* u. *Isopropylalkohol* hemmten meist, oder waren wirkungslos; zuweilen beschleunigten sie in Konzz. 0,0005—0,001 : 25. *n-Butylalkohol* beschleunigte zuweilen schwach in Konzz. 0,001—0,005 : 25. *Isobutylalkohol*: Vers.-Ergebnisse nicht eindeutig. *Tertiärer Butylalkohol* beschleunigte in Konzz. von 0,0001—0,001 : 25. *Amyl-, Isoamyl-, Hexyl-, Heptyl-* u. *Benzylalkohol* ließen keine Beschleunigung erkennen. Die Verss. mit Trockenhefe — 2 g, aufgeschwemmt in 20 ccm Phosphatpuffer — lieferten qualitativ dieselben Ergebnisse, die gärungsfördernde Konz. von Alkohol war aber geringer. Vergleichbar sind die beiden Reihen nicht; da die Zahl der jeweils verwendeten akt. Hefezellen nicht bekannt ist. (Fermentforsch. **11**. 86—91. 1929. Halle, Physiol. Inst. d. Univ.) ZEISS.

E₄. Tierchemie.

M. Dubuisson und **F. Thomas**, *Untersuchungen über die Manganverteilung bei einigen Säugetieren.* (Vgl. C. **1930**. I. 3798.) Dem Mn im Organismus höherer Tiere wird eine physiolog. Bedeutung nicht zugeschrieben. Die vorliegenden Unterss. geben auch keinen Anlaß, die Auffassung zu ändern, allein es scheint bemerkenswert, daß

der Geh. einzelner Organe, ja auch einzelner Teile dieser Organe bei verschiedenen Tieren (z. B. Rinderherz) eine sehr hohe Konstanz aufweist. (Ann. Physiol. Physicochimie biol. **5**. 857—63. 1929. Gent, Univ.) OPPENHEIMER.

M. Azêma und **H. Pied**, *Nachweis von Vanadium im Blut von Ascidien.* (Compt. rend. Acad. Sciences **190**. 220—22. 20/1. 1930.) OPPENHEIMER.

W. Astapow, *Fett aus den Eingeweiden der Krabbe.* Die Eingeweide enthalten nach LJUBARSKI 14,1% Fett. Auf freiem Feuer konnten nur 7% Fett ausgeschmolzen werden: D. 0,9272; SZ. 5,87; JZ. 166,36; VZ. 172,96; REICHERT-MEISSL-Zahl 8,65; HEHNER-Zahl 72,39; Unverseifbares 22,71%. Das Öl ist sehr viscos u. ähnelt den Fischölen. (Öl-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] **1930**. No. 2 [55]. 45. Wladiwostok.) SCHÖNFELD.

A. Leulier und **L. Revol**, *Über die Verteilung des Cholesterins und seiner Äther in den Nebennierenkapseln.* Beststs. des Gesamtcholesterins nach GRIGAUT (I) u. der Cholesterinester nach WINDAUS (II) in der Rinde u. im Mark der Nebenniere ergaben folgende Werte: Schaf I: Rinde 2,30—3,85‰; Mark 4,19—6,52‰; II: Rinde, freies Cholesterin 3,23—3,685‰, Cholesterinester 0,30—0,917‰; Mark, freies Cholesterin 5,01—5,91‰, Cholesterinester 0,096—0,41‰. Ochse I: Rinde 2,73—3,90‰; Mark 3,75—4,09‰; II: Rinde, freies Cholesterin 3,98‰, Cholesterinester 0,010‰; Mark, freies Cholesterin 5,59‰, Cholesterinester 0,30‰. Pferd I: Rinde 7,60—38,20‰; Mark 8,33—20,00‰; II: Rinde, freies Cholesterin 4,23—4,94; Cholesterinester 13,17 bis 28,36‰; Mark, freies Cholesterin 4,64—5,54‰, Cholesterinester 7,66—15,67‰. Das Nebennierenmark enthält demnach beim Schaf u. beim Ochsen ebenso viel Cholesterin wie die Rinde. Beim Pferd ist der Cholesteringeh. der Rinde höher, besteht jedoch hauptsächlich aus Cholesterinestern. Das freie Cholesterin findet sich in Rinde u. Mark ungefähr in gleicher Menge u. in ungefähr derselben Konz. wie beim Schaf u. Ochsen. (Compt. rend. Acad. Sciences **190**. 657—59. 10/3. 1930.) GUGGENHEIM.

E_5. Tierphysiologie.

Z. Oshima, *Über den Fettstoffwechsel der Leber.* I. Mitt. *Der Einfluß von Hormonen auf den Fettgehalt der Leber.* Bei Kaninchen stieg der Fettsäuregeh. der Leber nach subcutaner Einspritzung von *Pituitrin* deutlich an, etwas weniger nach *Menformon*, am geringsten war die Wrkg. von Thyroxin. — Wenn der Fettsäuregeh. ansteigt, sinkt der Jodwert meist. An der Zunahme sind also hauptsächlich gesätt. Fettsäuren beteiligt. (Ztschr. ges. exp. Medizin **64**. 694—706. 1929. Wien, Inst. f. allg. u. experim. Pathol. d. Univ.) F. MÜLLER.

Z. Oshima, *Über den Fettstoffwechsel der Leber.* II. Mitt. *Der Einfluß von biogenen Aminen auf den Fettgehalt der Leber.* (I. vgl. vorst. Ref.) Durch *Cholin* wird der Fettsäuregeh. der Leber nur wenig beeinflußt, höchstens ein wenig vermehrt. Deutlich ist die Zunahme nach *Tyramin*. Nach *Histamin* fand sich eine Abnahme des Fettsäuregeh., im ganzen ist aber der Einfluß dieses Stoffes auf den Fettstoffwechsel gering. (Ztschr. ges. exp. Medizin **64**. 707—13. 1929. Wien, Inst. f. allg. u. experim. Pathol. d. Univ.) F. MÜLLER.

S. Loewe und **H. E. Voss**, *Der Stand der Erfassung des männlichen Sexualhormons* (*Androkinins*). Der schnellste u. beste Test ist der von den Vff. ausgearbeitete cytolog. Regenerationstest an den Vesikulardrüsen der weißen Maus. Nach der Kastration treten an diesen Drüsen Veränderungen auf, die sich auf Epithel, Sekretgranula, Kerne, Golgiapp., Chondriosomen u. Sekret des Lumens erstrecken u. die quantitativ erfaßbar sind. 1 Mäuseeinheit *Androkinin* ist in der geprüften Substanz enthalten, wenn diese, über 8 Einspritzungstage verteilt, am 10. Tage die fünf cytolog. Phänomene über eine nicht näher beschriebene, mit „Note 2" bezeichnete Stufe hinaus entwickelt, also die Kastrationsfolgen in bestimmter Weise aufhebt. Es sind zur Prüfung vor 4 Wochen kastrierte Tiere zu verwenden, da erst in dieser Zeit die Rückbldg. vollendet ist. — Wirksame Extrakte wurden aus Hoden hergestellt durch Ausziehen mit Lipoidlösungsmm., Umlösen des Rückstands aus Aceton u. verd. A. Es gelang durch Benutzung des Dreiphasenprinzips der Dialyse durch fl. Membranen das *Androkinin* in wss. Lsg. zu bringen. — Ausbeute: 1 Mäuseeinheit aus 1 g Hoden in gut gelingenden Verss. — Eigg.: Fehlende Artspezifität, Haltbarkeit über Monate, Unempfindlichkeit gegen mittlere Säurekonzz., Thermostabilität für Siedetemp. der angewandten Solventien. — Vork.: Hoden, Männerharn, männliche Blüten (Salix caprea), Nebenhoden, wahrscheinlich Stierblut. (Klin. Wchschr. **9**. 481—87. 15/3. 1930. Mannheim, Hauptlabor. Städt. Krankenanstalt.) WADEHN.

Otfried O. Fellner, *Vorderlappen- oder Femininterapie. Feminin* wirkt nicht nur bei Ausfallserscheinungen sicher, sondern ist auch bei Überdosierung völlig unschädlich. Die Therapie mit Vorderlappensexualhormon erfordert größte Vorsicht. (Klin. Wchschr. **9**. 494—95. 15/3. 1930. Wien, Univ. Inst. f. exp. u. allg. Pathol.) Wadehn.

Willard M. Allen, *Physiologie des Corpus luteum. V. Die Bereitung und die chemischen Eigenschaften des Progestins, eines Hormons des Corpus luteum, das die prägravide Umwandlung hervorruft.* Die Darst. des *Progestins* aus den Gelbkörpern ist mit der Darst. des Brunsthormons aus Placenta völlig ident. u. beruht auf der Reinigung des A.-Extrakts durch Umlösen aus Aceton bei —5°, verd. A. u. Ausschütteln der 40%ig. alkoh. Lsg. mit PAc. Das Hormon ist in PAc. unl. — Die chem. Eigg. des *Progestins* sind denen des Brunsthormons sehr ähnlich, es ist also unempfindlich gegen erhöhte Temp. (100°), gegen Säuren (Eg., 2%ig. HCl), aber zum Unterschied gegenüber dem Brunsthormon empfindlich gegen alkal. Verseifung. Aus 1 kg frischen Gelbkörpern sind 50 Kaninchencinheiten *Progestin* zu erhalten. (Amer. Journ. Physiol. **92**. 174—88. 1/2. 1930. Rochester, Departm. of Anatomy, Univ. of Rochester, School of Med.) Wadehn.

W. W. Swingle und **J. J. Pfiffner**, *Ein wäßriger Extrakt der Nebennierenrinde hält doppelseitig adrenalektomisierte Katzen am Leben.* Frische Nebennieren werden möglichst vom Mark befreit u. mit 95%ig. A., dann mehrfach mit 80%ig. A. extrahiert. Alkoh. Auszüge bei niederer Temp. einengen, Rückstand mit Bzl. ausziehen, Rückstand vom benzol. Auszug mit Aceton extrahieren, nach Entfernung des Acetons in 70%ig. A. aufnehmen, die alkoh. Lsg. mit PAc. ausziehen. Der akt. Stoff bleibt in der alkoh. Lsg. Nach Verdampfen des A. hinterbleibt eine wss. Lsg., die 5—30 mg feste Stoffe auf 30 g Ausgangsmaterial enthält. — 25 nebennierenlose Katzen als Kontrollen lebten durchschnittlich 7 Tage, maximal 14 Tage; die tägliche Injektion von ½—1 ccm des wss. Nebennierenrindenextraktes schützte die Tiere völlig, sie lebten noch nach 80 Tagen, d. h. während der jetzigen ganzen Beobachtungsdauer. (Science **71**. 321 bis 322. 21/3. 1930. Princeton Univ., Departm. of Biol.) Wadehn.

O. W. Barlow und **J. F. Frye**, *Die antiasthmatische Wirkung von Adrenalin, Ephedrin und Atropin.* Am besten wirkte Adrenalin, bei Anfällen geringerer Heftigkeit war auch Ephedrin gut wirksam, Atropin versagte. (Arch. internal Med. **45**. 538—45. April 1930. Cleveland.) Wadehn.

S. J. Malkin, *Über den Einfluß einiger Hormone auf den osmotischen Druck der Blutproteine.* Fütterung mit einem Schilddrüsenpräparat bringt Erhöhung des osmot. Druckes der Blutproteine bei Kaninchen um 7 cm W.-Säule, Injektion von 4 Einheiten Insulin eine Senkung (7—17 cm), Injektion von 0,3—0,7 Pituitrin „T" eine Senkung (12—13 cm) hervor. (Klin. Wchschr. **9**. 551—52. 22/3. 1930. Kasan, Med. Fakultätsklin. Uljanow-Lenin-Univ.) Wadehn.

Samuel Karelitz, **Philip Cohen** und **Sidney D. Leader**, *Inaktivierung von Insulin durch Zellen und Plasma von Menschenblut.* Wird Insulin (3 Einheiten) mit 10—15 ccm Plasma 1 Stde. bei 37° gehalten, so ist seine Aktivität ganz oder fast ganz verschwunden; die Vermischung mit 1—3 ccm Plasma hat kaum eine schwächende Wrkg. Zwischen diesen Werten finden sich alle Stadien der Abschwächung. Die Einw. von Blutkörperchen vernichtet ebenfalls die Aktivität des Insulins, es genügen 5 ccm Blutzellen oder 1 ccm hämolysierte Blutzellen, um 3 Einheiten völlig zu paralysieren. Diabetikerblut ist noch wirksamer. Diese Inaktivierung ist einer spezif. Substanz zuzuschreiben. (Arch. internal Med. **45**. 546—58. April 1930. New York.) Wadehn.

Stanley E. Kerr, *Untersuchungen über die anorganische Zusammensetzung des Blutes. III. Der Einfluß des Serums auf die Permeabilität der Erythrocyten gegenüber Kalium und Natrium.* (II. vgl. C. **1929**. II. 2548.) Es wurden verschiedene Mengen Serum u. verschiedene Konzz. von K in ihrer Wrkg. auf die Durchlässigkeit der roten Blutkörper von Hund, Schaf, Rind u. Mensch untersucht. Je verdünnter das Serum ist, um so mehr werden die roten Blutzellen durchlässig für Kationen. Die durch die Zellmembran durchtretende K-Menge hängt außerdem von der Konz. des K in dem umgebenden Medium ab, da mit steigendem Serumgeh. in der Außenfl. auch der K-Geh. ansteigen muß, damit K in die Zellen eintritt. Die Erythrocyten von Schaf u. Rind sind weniger durchlässig als die vom Hund. Bei den ersten ist auch der Einfluß des Serums weniger deutlich. — Wenn man menschliche rote Blutkörper mit isoton. Salzlsgg. wäscht, die wenig oder gar kein Serum enthalten, so verlieren sie K. Aus isoton. KCl-Lsg. nehmen sie K auf. Somit geht bei Behandlung mit 0,85%ig. NaCl-Lsg. ein

Teil der Ionen aus den Erythrocyten verloren. (Journ. biol. Chemistry **85**. 47—64. Dez. 1929. Beirut, American. Univ. of Beirut, Dept. of Biol. chem.) F. MÜLLER.

Katsumasa Noshi, *Studien über die Milchsäure im Blute.* I. Mitt. *Über den Ruhewert und die Verteilung der Milchsäure im Blute.* Wenn man nicht Sorge trägt, Muskelbewegungen auszuschalten, schwankt der Nüchternwert der Milchsäure im Blut bei Hund, Taube, Frosch, Kaninchen sehr erheblich, so bei Kaninchen zwischen 25 bis 164 mg-%. In Urethannarkose ist er nach 2 Stdn. Ruhe fast konstant, so bei Kaninchen 8,4, bei Tauben 14,7, bei Fröschen 10,3 mg-%. Die Blutkörperchen dieser Tiere enthalten 6,5 u. 5 mg-%, beim Menschen 9 mg-%. — Steigt die Milchsäure im Vollblut, so steigt zwar die Milchsäure im Serum u. in den Blutkörperchen, aber mehr im Serum. (Journ. Biochemistry **11**. 307—20. Okt. 1929. Osaka, Med. Akademie, II. med. Klinik.) F. MÜLLER.

Katsumasa Noshi, *Studien über die Milchsäure im Blute.* II. Mitt. *Über das Permeabilitätsproblem der Blutkörperchen gegen d,l-, d- und l-Milchsäure.* (I. vgl. vorst. Ref.) Im strömenden Blut nehmen die Blutkörperchen von Mensch, Hund, Kaninchen, Taube u. Frosch *Milchsäure* aus dem Plasma auf. — Auch in Phosphatgemisch von $p_H = 7,7$ suspendierte Erythrozyten dieser Tierarten nehmen *d,l-Milchsäure* aus der Außenfl. auf u. zwar proportional der Konz. — *d-Milchsäure* dringt bei gleicher Versuchsanordnung leichter als *l-Milchsäure* in die Erythrozyten ein. (Journ. Biochemistry **11**. 321—31. Okt. 1929.) F. MÜLLER.

G. B. Ray und **L. A. Isaac**, *Chemische Untersuchungen über die Milz.* IV. *Hinweis auf die Begünstigung der Bildung einer farblosen Form des Hämoglobins nach Entfernung der Milz.* (II. vgl. C. **1928**. II. 1585.) Nach Entfernung der Milz fanden Vff. beim Hund Hämoglobinabkömmlinge, die O_2 nicht mehr binden, u. zwar bis zu 20 bis 30% des Gesamtfarbstoffs. Der Stoff ließ sich durch Ferricyankalium in Methämoglobin umwandeln. Es wurde spektrophotometr. festgestellt, daß die Absorptionskurve ebenso verlief, wie beim n. Hämoglobin, daß dagegen die absol. Zahlen der Lichtabsorption niedriger sind als bei ihm. Der, was die O_2-Bindung betrifft nichtfunktionelle, aber sonst sehr wirksame Stoff beeinflußt also den Verlauf der Absorptionskurve des Oxyhämoglobins nicht. Er verhält sich wie Hämatin, ist aber farblos. (Journ. biol. Chemistry **85**. 549—58. Jan. 1930. Cleveland, Western Reserve Univ., School of Med., Dept. of Physiol.) F. MÜLLER.

Helen S. Mitchell und **Lila Miller**, *Die anorganischen Bestandteile des Spinats bei Behandlung der durch die Ernährungsart bedingten Anämie.* Junge Ratten wurden dadurch anäm. gemacht, daß das Muttertier mehrere Monate lang nur Milch u. Weizenkeimlinge erhielt. Sie wurden 4 Wochen alt in Vers. genommen. Zu der Milch wurden verschiedene Zulagen gegeben, darunter Spinatextrakt, entsprechend 0,5 mg Fe, 0,014 mg Cu u. 0,012 mg Mn. Es zeigte sich, daß die Salze in gel. Form von stärkerer Wrkg. sind als in ungel. Form, wie sie in der Spinatextraktasche vorliegen. In der Asche von Spinatextrakt finden sich große Mengen von Metallen u. alkal. Erden. — Die Ratten brauchen pro Tag weniger als 0,5 mg Fe, wenn Cu oder dazu noch besser ein Gemisch von mehreren Schwermetallen gleichzeitig gegeben wird. (Journ. biol. Chemistry **85**. 355—63. Dez. 1929. Battle Creek, Battle Creek Sanitarium and Coll., Nutrit. Res. Lab.) F. MÜLLER.

F. S. Robscheit-Robbins und **G. H. Whipple**, *Blutregeneration bei schwerer Anämie.* XVII. *Einfluß von Mangan, Zink, Kupfer, Aluminium, Jod und Phosphaten.* Die zu untersuchenden Salze wurden der Nahrung der Hunde zugemischt u. die Hämoglobinbldg. pro Woche berechnet. Mn wirkte teils günstig, teils ungünstig. Cu war etwas wirksamer, aber auch ungleich. Zn, Al, Sb u. KJ negativ. K- u. Ca-Phosphat hatten wenig Einfluß. — Eine Summation der Wrkgg. von Fe-Salzen mit Mn, Cu oder Zn wurde nicht gefunden. (Amer. Journ. Physiol. **92**. 378—87. März 1930. New York, Univ. of Rochester School of Med. and Dent., Dept. of Pathol.) F. MÜLLER.

G. H. Whipple und **F. S. Robscheit-Robbins**, *Blutregeneration bei schwerer Anämie.* XVIII. *Einfluß von Leber- und Blutwurst, Eiern, Hühnerfleisch, Gelatine.* (XVII. vgl. vorst. Ref.) Der Geh. an Leber oder Blut entscheidet, ob das Nahrungsmittel bei den eingehaltenen Vers.-Bedingungen die Blutfarbstoffbldg. deutlich anregt oder nicht. Gelatine entspricht in der Wrkg. etwa dem Rindfleisch. (Amer. Journ. Physiol. **92**. 388—99. März 1930. New York, Univ. of Rochester School of Med. and Dent., Dept. of Pathol.) F. MÜLLER.

F. S. Robscheit-Robbins und **G. H. Whipple**, *Blutregeneration bei schwerer Anämie.* XIX. *Wirkung von Spinat, Kohl, Zwiebeln und Apfelsinensaft.* (XVIII. vgl.

vorst. Ref.) *Spinat, Rot-* u. *Weißkohl* hatten wenig Einfluß auf die Blutfarbstoffregeneration. Die verschiedenen Pigmente der untersuchten Pflanzen waren wirkungslos, auch *Chlorophyll.* — Vitamine haben nach Ansicht der Vff. keinen Einfluß. (Amer. Journ. Physiol. **92.** 400—407. März 1930. New York, Univ. of Rochester School of Med. and Dent., Dept. of Pathol.) F. MÜLLER.

G. B. Taylor, E. J. Manwell, F. S. Robscheit-Robbins und **G. H. Whipple,** *Blutregeneration bei schwerer Anämie. XX. Konservierung von Schaf- oder Gänsehämoglobin nach intravenöser Zufuhr, um Hundehämoglobin zu bilden.* (XIX. vgl. vorst. Ref.) Es wurden etwa 2 g pro Tag von dem fremden *Hämoglobin* gegeben. Die Tiere waren desensibilisiert worden. Es zeigte sich, daß anäm. gemachte Hunde das fremde Hämoglobin konservieren u. daraus neues arteigenes Hämoglobin aufbauen können. Dieser Aufbau u. die Verwertung dauern beim fremden Hämoglobin länger, als wenn man das arteigene einspritzt. (Amer. Journ. Physiol. **92.** 408—13. März 1930. New York, Univ. of Rochester School of Med. and Dent., Dept. of Pathol.) F. MÜLLER.

Kazuo Watanabe, *Über das Verhalten des Glucoseureids im Tierkörper, unter besonderer Berücksichtigung des Blutzuckers.* Das Glucoseureid wurde aus Glucose u. Harnstoff hergestellt u. Kaninchen eingespritzt. Unters. wurden der freie Blutzucker nach HAGEDORN-JENSEN, der gebundene u. gesamte Zucker nach JIZUKA u. der Blutharnstoff. — Es ergab sich, daß nach Zufuhr des Glucoseureids der gebundene Zucker immer bedeutend stärker zunimmt als der freie Blutzucker, der oft unverändert bleibt. — Ein Teil des injizierten Glucoseureids wird im Harn unverändert ausgeschieden. — Ein Unterschied zwischen hungernden u. n. ernährten Kaninchen fand sich nicht. (Journ. Biochemistry **11.** 79—102. Juli 1929. Tokio, Lasaki-Lab.) F. MÜLLER.

Genichiro Eda, *Einfluß des Ergotamins auf die Zuckerausscheidungsschwelle.* (Vgl. C. **1929.** II. 1424.) Zur Best. der Zuckerausscheidungsschwelle wurde Kohlehydrat in Form von gekochtem Reis mit Hühnereiern gegeben, bis eine Spur Glykosurie auftrat. 0,3—0,5 mg *Ergotamin* beeinflußten die Zuckerausscheidungsschwelle bei leichtem oder mittelschwerem Diabetes gar nicht oder setzten sie herab. — Einige Tage lang durchgeführte Ernährung mit Eiweiß u. Fett setzte beim Hunde die Zuckerassimilationskraft deutlich herunter, u. der Schwellenwert stieg deutlich an. In diesem Falle wirkten 0,25 mg Ergotamin immer erniedrigend auf den Schwellenwert. Der abnorm gesteigerte Schwellenwert wird stärker herabgesetzt als der n. — Auch wenn der Schwellenwert nicht verändert wurde, unterdrückte Ergotamin die alimentäre Hyperglykämie. — Ergotamin wirkt teils durch Herabsetzung des Tonus des Sympathicus erniedrigend auf den Schwellenwert, teils aus demselben Grunde u. durch Verzögerung der Zuckerresorption erhöhend auf die Kohlehydrattoleranz. (Journ. Biochemistry **11.** 13—29. Juli 1929. Tokio, Kaiserl. Univ. Med. Klinik.) F. MÜLLER.

Franz Švec, *Gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen Blutzuckergehalt und Blutgerinnungszeit.* III. Mitt. (II. vgl. C. **1928.** II. 460.) Die Gerinnungsfähigkeit des Blutes nahm nach der Injektion von *Insulin* verschiedener Herkunft ab. — Es besteht ein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen Blutzuckergeh. u. Gerinnungszeit, in dem Sinne, daß mit zunehmendem Zuckergeh. im Blut die Gerinnungsfähigkeit zunimmt u. umgekehrt. (PFLÜGERS Arch. Physiol. **224.** 62—64. 16/1. 1930. Bratislava, Kemensky Univ., Physiol. Inst.) F. MÜLLER.

Hans J. Fuchs, *Eine neue Theorie über die Blutgerinnung.* Der Gerinnungsprozeß wird in 2 nebeneinander ablaufende Vorgänge geteilt: 1. Die Blutplättchen enthalten Prothrombin-Cytocym, das mit den Ca-Ionen des Plasmas Thrombin bildet. Beim Hämophilen oder durch Peptoninjektion ist der Überschuß von Antiprothrombin so hoch, daß die Entstehung des Thrombins nach Nr. 2 vollkommen gehindert, außerdem die Umwandlung des Fibrinogens in das Fibrin wesentlich verzögert ist. Ferner agglutinieren die Plättchen im hämophilen Plasma weniger u. zerfallen schneller. Der Zerfall der Plättchen wird auch verzögert durch *Heparin, Hirudin, Novhirudin, Oxalat, Citrat, Fluorid* usw. 2. Im Plasma ist Prothrombin immer nur als Antiprothrombin vorhanden. Dieser kohlehydratartige Körper wird von der Leber ins Blut abgegeben. Zur Plasmagerinnung wird Prothrombin daraus inaktiviert, z. B. durch CO_2, ferner durch die Phosphatide des Cytocyms wie Cephalin. Diese sind in den Blutplättchen, den Leukocyten u. Erythrocyten, in den Gewebszellen enthalten. Reicht das frei gewordene Prothrombin nicht aus, so entsteht, wenn genügend Cytocym vorhanden ist, in Ggw. von Ca-Ionen Thrombin. — Das Prothrombin ist ident. mit dem „Komplementmittelstück". Ebensowenig wie freies Prothrombin normalerweise im Blut kreist,

tut dies freies Komplement. Artspezifität besitzen die Cytocymphosphatide, dagegen nicht Prothrombin oder Antiprothrombin. (Klin. Wchschr. **9.** 243—45. 8/2. 1930. Berlin.) F. MÜLLER.

M. v. Falkenhausen, *Untersuchungen über den Ausschüttungsmechanismus der gerinnungshemmenden Substanzen (Antiprothrombin) ins Blut nach Witte-Peptoninjektion.* (Vgl. C. **1929.** II. 1936. **1930.** I. 3070.) Bei der Gans bewirkt intravaskuläre Injektion von WITTE-Pepton ähnlich wie beim Hund infolge Ausschüttung von Antiprothrombin fast völlige Ungerinnbarkeit des Blutes. War die Gans zuvor entlebert worden, so wirkte die Injektion nur schwach u. kurze Zeit; es folgte im Gegenteil starke Beschleunigung der Blutgerinnbarkeit oder intravaskuläre Gerinnung. Das Antiprothrombin stammt daher wohl hauptsächlich aus der Leber. Ob es dort gebildet oder nur deponiert ist, ist nicht erwiesen. — Leberdurchströmung mit Phosphatid aus Rinderherzextrakt bewirkte Ausschüttung des antagonist. wirkenden Antiprothrombins. Die WITTE-Peptonwrkg. ist also als mittelbare oder unmittelbare Wrkg. eines Phosphatids aufzufassen. (Ztschr. ges. exp. Medizin **70.** 535—42. 15/3. 1930. Breslau, Univ., Med. Poliklinik, Inst. f. Pharmakol. u. exper. Therapie.) F. MÜLLER.

Kazuo Hara, *Beitrag zur Untersuchung der hämolytischen Wirkung des Saponins.* Die Saponinhämolyse ist um $p_H = 7,0$ herum am schwächsten u. nimmt bei Änderung der p_H nach beiden Seiten hin immer mehr zu. *Asparagin* oder *Glykokoll*, die als Puffer dienen, wirken nicht hämolysesteigernd. Sie fördern auch die Säurehämolyse nicht. — Die Saponinhämolyse in Phosphatgemischen verlief im allgemeinen ebenso. — Die einfache Säurehämolyse wird durch Aminosäuren, wie Asparagin oder Glykokoll infolge Verschiebung der p_H nach dem Neutralpunkt hin gehemmt. (Journ. Biochemistry **11.** 69—78. Juli 1929. Tokio, Kyoundo-Hosp. Lab.) F. MÜLLER.

P. Lecomte du Nouy, *Über die kritische Temperatur des Serums (55—58°) nach Photometermessungen.* Mit Hilfe des Photometers von VERNES, BRICQ u. YVON wird festgestellt, daß bei der krit. Temp. des Serums, d. h. bei Erhitzung auf 55—58° (5 Min.) eine Teilchenvergrößerung stattfindet, die photometr. nachzuweisen ist. Diese Vergröberung ist die 2. Stufe eines Prozesses, der mit einer Strukturänderung der Moll. (polarimetr. Best.) beginnt u. zu einer Viscositätserhöhung führt. Biolog. ausgedrückt ist dieser Vorgang ident. mit der Komplementzerstörung. (Ann. Inst. Pasteur **44.** 109—23. Jan. 1930.) SCHNITZER.

R. A. Kinsella und **O. E. Hagebush**, *Experimentelle Streptokokkenarthritis. IV. Wirkung von salicylsaurem Natrium auf die Hautüberempfindlichkeit.* Während Kaninchen mit experimenteller Streptokokkenarthritis nach 6 Tagen eine Überempfindlichkeit der Haut gegen Kulturfiltrat der Streptokokken zeigen, führt eine längere oder kürzere Vorbehandlung der Tiere mit 0,2 g Na salicylic. pro kg intravenös zum Ausbleiben dieser Rk., ohne jedoch den eigentlichen Krankheitsprozeß zu beeinflussen. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. **26.** 857—58. Juni 1929. St. Louis, School of med.) SCHNITZ.

Greta Hammarsten, *Über Calciumoxalat und seine Löslichkeit bei Gegenwart anorganischer Salze mit besonderer Berücksichtigung des Auftretens von Oxalurie.* Neutrales Ca-Oxalat bildet 3 verschiedene Hydrate. Es werden die Krystallformen des Mono-, Di- u. Trihydrats abgebildet u. beschrieben. Das Monohydrat krystallisiert monoklin, das Dihydrat tetragonal, das Trihydrat in cholesterinähnlichen Platten, die parallelogrammartig begrenzt sind. — Das Monohydrat ist das einzige, das über 0° beständig ist. Die beiden andern gehen beim Lösen u. durch Abgabe von Krystallwasser in eine stabile Form über. — Die Bldg. des Trihydrats wird beschleunigt durch Ggw. von Oxalationen, doch wirken H-Ionen nicht allgemein als Katalysatoren. — Bei den Verss., Krystallformen zu bekommen, wie sie sich im menschlichen Harn vorfinden, wurden tetragonale Tafeln in Mischung mit den monoklinen Monohydraten erhalten. Wenn man die Monohydratform im Harn findet, kann man mit ziemlicher Sicherheit annehmen, daß Oxalationen, verglichen mit Ca-Ionen, im Überschuß vorhanden sind. — Es wurden mit dem haltbaren Monohydrat Löslichkeitsbestst. ausgeführt. — Vor allem der Mg-Geh. vermehrt die Löslichkeit des Ca-Oxalats um das 7—8-fache gegenüber reinem W. Dies scheint infolge Bldg. eines Komplexsalzes vor sich zu gehen. Die Fähigkeit des Harns, Ca-Oxalat in Lsg. zu halten, dürfte von dem Geh. an Mg abhängen, aber nicht von dem Geh. an primärem Phosphat. Bis zu $p_H = 5,0$ setzt dieses im Gegenteil die Löslichkeit des Ca-Oxalats herab. — Erst über $p_H = 5,0$ nimmt die Löslichkeit infolge des hohen Säuregeh. zu. — Bei $p_H = 6,0—6,5$ steigt die Löslichkeit für Ca-Triphosphat. Zwischen $p_H = 5,0—6,5$ ist die Gefahr, daß Ca-Oxalat ausfällt, am größten. — In Mischungen verschiedener Elektrolyten

findet eine wechselseitige Wrkg. der Löslichkeit seitens der einzelnen Ionen statt. (Compt. rend. Lab. Carlsberg **17**. Nr. 11. 1—85. 1929. Carlsberg, Lab.) F. MÜLLER.

Tadao Sekitoo, *Über den Einfluß der Gallensäure auf die Salzausscheidung im Harn.* Bei Kaninchen beeinflußt subcutane Injektion von 1 bis 1,5 ccm 1%ig. Lsg. von *Natriumcholat* pro Kilogramm die NaCl-Ausscheidung nicht, vermindert aber die W.-Ausscheidung. — Gesamt-N- u. H_2SO_4-Ausscheidung nehmen ab, da die Eosinverbrennung gehemmt wird. Die H_3PO_4-Ausscheidung nimmt zu, ebenso Ca-Menge in Harn u. Blut. — *Cholsäure* wirkt umgekehrt wie Adrenalin auf den Ca-Stoffwechsel. — Na- u. K-Ausscheidung werden durch Cholsäure kaum verändert. (Journ. Biochemistry **11**. 251—64. Okt. 1929. Okayama, Physiol.-chem. Inst.) F. MÜLLER.

I. M. Rabinowitch, *Carotinämie und Diabetes. Die Beziehung zwischen Zucker-, Cholesterin- und Carotingehalt des Blutplasmas.* Diabetiker mit hohem Carotingeh. im Blut haben häufig auch hohe Cholesterinwerte. Erhöhter Cholesterinspiegel gibt im Allgemeinen eine schlechte Prognose. (Arch. internal Med. **45**. 586—92. April 1930. Montreal.) WADEHN.

F. Högler, A. Thomann und **K. Überrack**, *Über die Glucosefixation durch Blutkörperchen.* Die Methode der „Glucosefixation" nach O. LOEWI wurde an einem großen Material in verschiedenster Richtung überprüft. Es ergab sich, daß die Glucosefixation durch rote Blutkörperchen sowohl bei n. wie Diabetikerblutkörperchen durch Insulinzusatz nur in geringem Maße, fast noch in der Fehlerbreite der Methode liegend, erhöht wird. Zwischen der Glucoseaufnahme aus n. bzw. Diabetikerplasma besteht kein Unterschied. Durch Dialyse des Diabetikerplasmas läßt sich keine konstante Zunahme der Fixation aus diesem erkennen. Außerdem enthält die Methode große unübersehbare Fehlermöglichkeiten dadurch, daß die Quellung der verschiedenen Erythrocyten in den Glucose-NaCl-, bzw. Glucose-NaCl-Plasma-Gemischen eine verschiedenartige ist, wodurch das Vol. der Erythrocyten beeinflußt wird. Bei Berücksichtigung aller Fehlermöglichkeiten ist die Methode zu ungenau, um aus den vorliegenden Resultaten irgendwelche zwingenden Schlüsse zu ziehen. Der Vorgang der Glucoseaufnahme wird als eine Diffusion aus dem glucosehaltigen Plasma in die Blutkörperchen aufgefaßt. (Biochem. Ztschr. **209**. 1—31. 1929. Wien, Med. Abt. Kaiserin-Elisabeth-Hospitals.) MEIER.

Walter E. Elhardt, *Wirkung von Äthylalkohol auf das Wachstum von Hühnchen.* 44 Tage alte Hühnchen bekamen täglich teils 0,3 ccm bis schließlich 25 ccm 10%ig. A., teils nach einiger Zeit 20- u. 30%ig. A. in den Magen. Bei den letzten zeigten sich typ. Erregungserscheinungen, bei den ersten stärkeres Wachstum der Federn u. überhaupt stärkeres allgemeines Wachstum, sowohl bei Hähnen wie Hennen im Vergleich mit Kontrolltieren, die die gleichen Mengen W. ohne A. bekommen hatten. (Amer. Journ. Physiol. **92**. 450—52. März 1930. Ohio State Univ., Lab. of Physiol.) F. MÜ.

Helen Brown Burton, *Der Einfluß von Cerealien auf die Retention von Calcium und Phosphor bei Kindern und Erwachsenen.* Bei 6 Kindern u. 2 Erwachsenen wurden Stoffwechselverss. durchgeführt. Bei Weizennahrung war die Retention stärker als bei Hafernahrung. Bei Haferkost war der Verlust durch den Kot größer. Die 4 Knaben zeigten eine besonders starke Retention von Ca u. P. Sie waren während des Vers. viel im Freien u. außerdem noch bestrahlt worden. Die Mädchen zeigten trotz gleicher Behandlung nicht ganz so starke Retention. Im Prinzip war das Resultat bei den Erwachsenen ebenso: weniger Retention nach Hafer, stärkerer Verlust im Kot. (Journ. biol. Chemistry **85**. 405—19. Jan. 1930. Chicago, Univ., Dept. of Home Economies, Nutrit. Lab.) F. MÜLLER.

Manabu Suguro, *Über die Beziehung zwischen Hormon und Vitamin.* I. Mitt. *Experimentelle Studien über den Einfluß des Insulins auf Vitamin-B-Mangel im Lichte der aktiven immunisatorischen Agglutininbildung bei Kaninchen.* Der Agglutinintiter wird bei Vitamin B-Mangeltieren durch Insulin erhöht, bei n. Tieren erniedrigt. (Okayama-Igakkai-Zasshi **41**. 1052. Mai 1929. Okayama, Chirurg. Univ.-Klinik. Sep.) WADEHN.

Manabu Suguro, *Über die Beziehung zwischen Hormon und Vitamin.* II. Mitt. *Experimentelle Untersuchung über den Einfluß des Thyreoidins auf die avitaminösen (Vitamin B) Tiere im Lichte der immunisatorischen Agglutininbildung.* (I. vgl. vorst. Ref.) Avitaminöse Tiere haben einen kleineren Agglutinintiter als normale; die Fütterung mit Schilddrüse steigert bei avitaminösen Tieren, senkt bei n. Tieren den Agglutinintiter. (Okayama-Igakkai-Zasshi **41**. 1555—56. Juli 1929. Okayama, Chirur. Univ.-Klin. Sep.) WADEHN.

M. Suguro, *Vitamin und Hormon.* III. Mitt. *Über den Einfluß der Hormone des Hodens auf den Vitamin B-Mangel im Lichte der immunisatorischen Agglutininbildung bei Kaninchen.* (II. vgl. vorst. Ref.) Die Hodenhormone üben eine hemmende Wrkg. auf den Agglutinintiter n. u. B-avitaminöser Tiere aus. Prüfung durch Verfütterung von Hodensubstanz. (Okayama-Igakkai-Zasshi **41**. 1971. Sept. 1929. Okayama, Chirurg. Univ.-Klin. Sep.) WADEHN.

M. Suguro, *Vitamin und Hormon.* IV. Mitt. *Über den Einfluß des Adrenalins auf die Avitaminose im Lichte der immunisatorischen Agglutininbildung.* (III. vgl. vorst. Ref.) Adrenalin vermindert den Agglutinintiter bei n. u. avitaminösen Tieren. (Okayama-Igakkai-Zasshi **41**. 2177. Okt. 1929. Okayama, Chirur. Univ.-Klinik. Sep.) WAD.

M. Suguro, *Vitamin und Hormon.* V. Mitt. *Experimentelle Untersuchung über den Einfluß des Pituitrins auf die Avitaminose (Vitamin B) im Lichte der immunisatorischen Agglutininbildung bei Kaninchen.* (IV. vgl. vorst. Ref.) Pituitrin steigerte die Agglutininbldg. bei n. u. avitaminösen Tieren. (Okayama-Igakkai-Zasshi **41**. 2450. Nov. 1929. Okayama, Chirurg. Univ. Klinik. Sep.) WADEHN.

H. Bierry, *Glykogen, Reservekohlehydrate des im Hungerzustand befindlichen Tieres.* Mittels der Makrobest. von BIERRY u. GRUZEWSKA (C. **1913**. I. 658), welche in glykogenarmen Organen genauere Werte liefert als die Methode von PFLÜGER, wurde in Verss. an Hunden u. Fröschen festgestellt, daß das Glykogen auch bei den im Hungerzustand befindlichen Tieren nachweisbar ist. Es verschwindet beim Warmblüter erst in der Agonie, wenn man das Absinken des Blutzuckers u. der zentralen Wärmeregulierung beobachtet. Der für die n. physiolog. Prozesse unentbehrliche Blutzucker kann nur mit Hilfe der Reservekohlehydrate auf dem erforderlichen Niveau gehalten werden. Die Leber funktioniert dabei als Zwischenstation. Glykogen u. Proteinzucker sind 2 Polymerisationsformen, welche der Zucker in seinem physiolog. Kreislauf mehrmals durchschreitet. (Compt. rend. Acad. Sciences **190**. 649—51. 10/3. 1930.) GUGGENHEIM.

F. Maignon und **E. Knithakis**, *Einfluß der Natriumbicarbonatzufuhr auf die Ketonkörperausscheidung beim kohlehydratfrei ernährten Hunde.* (Vgl. C. **1929**. I. 97. **1930**. I. 1637) Hunde, die bei kohlehydratfreier Kost infolge verringerter Diurese eine vorübergehende Retention von Acetonkörpern zeigen, bekommen bei Zufuhr von Natriumbicarbonat eine vermehrte Diurese u. damit eine vermehrte Ketonurie. Bei Hunden, die keine Retention zeigen u. sich auch nicht an die Kohlehydratkarenz gewöhnt haben, was sich in der Verminderung der Ketonurie im Laufe des Vers. kundgeben würde, bewirkt Natriumbicarbonatzufuhr eine Verringerung der Ketonkörperproduktion. (Compt. rend. Soc. Biol. **101**. 870—72. 17/7. 1929.) H. WOLFF.

Meyer Bodansky, **Edward H. Schwab** und **Paul Brindley**, *Kreatinstoffwechsel in einem Fall von generalisierter Myositis fibrosa.* Bei einem 15-jährigen Knaben mit allgemeiner Myositis fand sich auch bei einer Kost, die frei von Kreatin war, deutliche *Kreatinurie.* Es wurden mehr als 40% des Totalkreatinins als Kreatin ausgeschieden. Extra zugeführtes *Kreatin* konnte nur ganz kurze Zeit retiniert werden. Eine kleine Menge davon wurde vorübergehend in den Geweben abgelagert u. in Kreatinin umgewandelt. — Analysen der Muskulatur ergaben, daß sie abnorm wenig Kreatin enthielt. Je schwerer die anatom. Veränderungen u. die Entzündungserscheinungen waren, um so stärker abnorm war der Kreatingeh. Es scheint also, daß die Entzündung in der Muskulatur die Retention von Kreatin stört. (Journ. biol. Chemistry **85**. 307—25. Dez. 1929. Galveston, Univ. of Texas, Med. School and the JOHN SEALY Hosp.) F. MÜ.

Alfred Chanutin und **Herbert Silvette**, *Eine Untersuchung über den Kreatinstoffwechsel bei der weißen Ratte nach Exstirpation der Nieren.* (Vgl. C. **1929**. II. 1557.) Wenn man weißen Ratten nach Entfernung der Nieren *Kreatin* subcutan einspritzt, so steigt der Geh. der Organe an Kreatin an. Besonders deutlich ist dies bei der Muskulatur, dann bei der Haut u. auch, wenn auch weniger, bei der Leber. Unerheblich ist der Anstieg beim Gehirn, Herz u. Hoden. Nach Injektion von 0,3 g hatte das Kreatin im ganzen um 0,11 g = 37% zugenommen. Es scheint eine Beziehung zwischen Muskelkreatin u. Bldg. von Kreatinin zu bestehen. — Auch diese Unters. weist darauf hin, daß unsere Kenntnisse über das Schicksal des Kreatins im Körper noch unzureichend sind. (Journ. biol. Chemistry **85**. 179—93. Dez. 1929. Univ. of Virginia, Lab. of Physiol. Chem.) F. MÜLLER.

Isidor Greenwald, *Untersuchungen über den Stoffwechsel bei Pneumonie.* I. *Die Ausscheidung organischer Säuren und eine Methode, um sie zu bestimmen.* Wenn man n. Vers.-Personen 4 g $NaHCO_3$ eingibt, so ändert sich p_H des Harns um 1,7. Dies erfolgt nicht bei Pneumonie. Der Harn wurde zuerst mit LLOYDs Reagens behandelt, das

farblose Filtrat mit $Ca(OH)_2$ u. dann mit Bromphenolblau oder Tropaeolin 00 titriert. In einigen Pneumonieharnen fand sich eine unbekannte Substanz, die durch LLOYDS Reagens entfernt wird, aber nicht durch $Ca(OH)_2$ mit oder ohne Zusatz von $CaSO_4$. — Die Werte für organ. Säuren waren gegenüber der Norm verdoppelt bis verdreifacht. Der Gesamt-N-Geh. war gleichfalls sehr hoch. (Journ. biol. Chemistry **85**. 447—54. Jan. 1930. New York, Univ., Littauer Pneumonia Res. Fund.) F. MÜLLER.

Hans Joachim Deuticke, *Kolloidzustandsänderungen der Muskelproteine beim Absterben und bei der Ermüdung.* Längere Zeit aufbewahrter Muskelbrei verliert die Fähigkeit, anorgan. Phosphorsäure u. Kohlehydrat unter Einw. von Fluorid zu *Hexosediphosphorsäure* abzubauen. Es treten physikochem. Änderungen des Zustandes der Muskeleiweißkörper ein. — Es wurde eine Verminderung der Löslichkeit durch Extraktion mit verschiedenen Salzkonzz. festgestellt. Je stärker die Löslichkeit abnahm, um so mehr sank die Fähigkeit zur Synthese. Beide Vorgänge werden durch Änderungen der Temp. in gleicher Weise beeinflußt. — Die gleichen Veränderungen wurden beim isolierten u. beim zerkleinerten Froschmuskel gefunden, so während der Totenstarre, während der Starre durch Wrkg. von Chlf. u. der Starre, die nach Einfrieren des Muskels in fl. Luft beim Wiederauftauen eintritt. — Bei Ermüdung isolierter Froschmuskeln durch einzelne Induktionsschläge fand sich gleichfalls Löslichkeitsverminderung der Proteine. Mit fortschreitender Arbeit nahm sie entsprechend der Synthesefähigkeit zu. Schließlich wurden auch am lebenden Tier im tätigen Muskel, so nach starken *Insulin*krämpfen, beide Veränderungen gefunden. — Die Fähigkeit zur fermentativen Synthese ist also an einen bestimmten Zustand der Eiweißkörper der Zelle gebunden. (PLÜGERS Arch. Physiol. **224**. 1—43. 16/1. 1930. Frankfurt, Univ. Inst. f. Veget. Physiol.) F. MÜLLER.

Josefine Hensay, *Der Einfluß verschiedener Puffergemische auf die Löslichkeit von Eiweißkörpern des lebensfrischen, ermüdeten, absterbenden und starren Muskels.* (Vgl. DEUTICKE, vorst. Ref.) Unter sonst gleichen Bedingungen ist die Löslichkeit der Muskelproteine in K-Salzlsgg. größer als in Na-Salzen, in Phosphatgemischen größer als in Acetatgemischen. — Wenn man verschieden konz. Puffergemische untersucht, so war die Löslichkeit der Muskelproteine immer bei $p_H = 5$ am geringsten. Mit Zunahme des Salzgeh. des Extraktionsmittels stieg die absol. Menge des gel. Muskeleiweißes in Phosphat- wie in Acetatgemischen. — Die sog. „Alterung" der Muskelproteine drückt sich bei Extraktion mit $p_H = 4$ u. Acetatgemisch durch Zunahme der Löslichkeit aus. Im Phosphatgemisch fand sich innerhalb einer bestimmten p_H u. Konz.-Bezirks stets Löslichkeitsabnahme. — Die gleichen Änderungen der Löslichkeit wurden beim ermüdeten Muskel nachgewiesen, während beim totenstarren u. Chlf.-starren Muskel zwar die Löslichkeit in Phosphat abnahm, aber in stark saurem Acetat entweder auch abnahm oder sich überhaupt nicht veränderte. Es dürften also bei der Ermüdung u. beim Altern sowie bei der Starre zum Teil gleiche oder ähnliche, zum Teil auch qualitativ verschiedene Änderungen des physikochem. Zustandes vorliegen. (PFLÜGERS Arch. Physiol. **224**. 44—61. 16/1. 1930. Frankfurt, Univ., Inst. f. veget. Physiol.) F. MÜLLER.

Tsunamoto Imazu, *Experimentelle Untersuchungen über die Glykogenbildung in der Leber mittels Durchblutungsversuchen bei künstlich hervorgerufenem Fieber.* Bei Hunden zeigt der Verlauf der Blutzuckerkurve nach Einführung von 3 bis 4 g Traubenzucker pro Kilogramm direkt in den Magen u. nach Erzeugung von Fieber durch Typhus- oder Dysenterievaccin oder Tetrahydro-β-naphthylamin eine deutliche Schädigung an. Sie ist noch deutlicher nach Fütterung mit Eiweiß u. Fett ohne Kohlehydrat als bei kohlehydratreicher Kost. — Durchblutung der Leber mit einer an Traubenzucker reichen Lsg. zeigte bei fiebernden Hunden eine Schädigung der Glykogenbldg., verglichen mit der Norm. Gelegentlich kam sogar Glykogenabnahme vor. (Journ. Biochemistry **11**. 1—11. Juli 1929. Tokyo, Kaiserl. Univ., Med. Klinik.) F. MÜLLER.

Michel Adam, *Neue therapeutische Anwendungen der zellulären Oscillation und der kosmischen Wellen.* Übersicht über die auf der Theorie der cellulären Oscillation von LAKHOVSKY (vgl. C. **1929**. II. 900), wonach die lebende Zelle in bezug auf die Struktur mit einem mkr. Schwingungskreis von sehr kurzer Wellenlänge vergleichbar ist, fußenden neuesten Arbeiten. Es wird eingegangen auf die Verss., die mit einem Resonator, einer einfachen isolierten Metallspirale, die die zu behandelnden Subjekte umgibt, bei vegetabil. u. animal. Organismen (vgl. dazu LAKHOVSKY, C. **1930**. I. 2445) ausgeführt wurden. Hierbei wird der betreffende oscillierende Stromkreis durch die ständig vorhandenen atmosphär. Wellen angeregt.

Mittels des so geschaffenen elektromagnet. Feldes wird das Feld der ständig das Subjekt umgebenden *kosm. Strahlen* filtriert, was die krankheitsfördernde Störung des oscillator. Gleichgewichts der lebenden Organismen durch die starken Variationen des Feldes der kosm. Wellen vermeidet. Besprochen wird die Verwendung des oscillierenden Stromkreises durch eine Reihe von Forschern aus verschiedenen Ländern, insbesondere auch eine Mitteilung von ESAU vom physikotechn. Inst. in Jena auf dem radioelektr. Kongreß zu Bremen 1928 über seine Verss., Die Arbeiten von LAKHOVSKY (C. **1929**. II. 900. 2211) sind eingehend erwähnt u. die Arbeit von MEZZADROLI u. VARETON (nachst. Ref.) wurde übersetzt. (Rev. gén. Sciences pures appl. **40**. 576—79. 31/10. 1929.) BEHRLE.

G. Mezzadroli und **E. Vareton**, *Wirkung des metallischen oscillierenden Stromkreises nach Lakhovsky auf die Keimung der Pflanzen.* (Vgl. C. **1929**. II. 2787.) (Rev. gén. Sciences pures appl. **40**. 579—81. 31/10. 1929. Bologna, Univ. — C. **1929**. II. 3157.) BEHRLE.

W. Kartschagin und **G. Joffe**, *Über den Einfluß des Pigments auf die Größe des photoelektrischen Effektes der Haut bei Sonnenbädern.* Es wird bei Sonnenbädern eine Verkleinerung des photoelektr. Effekts der Haut mit zunehmender Pigmentierung festgestellt. Die Zahl der in der Zeiteinheit von 1 qcm der Oberfläche der Haut unter Einw. der Sonnenstrahlen emittierten Photoelektronen wird in Abhängigkeit vom Grade der Pigmentierung zu $2,4 \cdot 10^4$ bzw. $0,64 \cdot 10^4$ erhalten. Der für den photoelektr. Effekt verbrauchte Teil der absorbierten Ultraviolettenergie errechnet sich zu 10^{-9}. (Ztschr. ges. physikal. Therapie Abt. A. **37**. 19—27. 1929. Jalta u. Moskau. Sep.) LESZ.

J. V. Supniewski, *Chemische Konstitution und pharmakologische Eigenschaften der Methylimidazolderivate. Imidazol, Imidazolyl-4-methylalkohol* u. *Imidazol-4-aldehyd* rufen bei Katzen Blutdrucksteigerung hervor; sie erzeugen ferner eine Kontraktion des isolierten Meerschweinchenuterus. Intravenös eingeführtes *4-Methylimidazol* ruft eine Blutdruckverminderung bei Katzen u. Steigerung der peristalt. Kontraktionen bei Kaninchen hervor. *5-Methylimidazol-4-methylalkohol* hat ähnliche Wrkg. wie 4-Methylimidazol. *4-Chlormethylimidazol* erzeugt Blutdruckverminderung. *4-Aminomethylimidazol* ruft erst eine Steigerung, dann eine Verminderung des Blutdrucks, bei Meerschweinchen Uteruskontraktion, bei Kaninchen Darmkontraktion hervor. *2-Thio-4-methylimidazol* (?; vgl. unten) erzeugt bei Katzen Blutdruckabnahme u. Zunahme der respirator. Bewegungen. *4-Diäthylaminomethylimidazol* ruft Blutdruckverminderung bei Katzen, Uteruskontraktion bei Meerschweinchen hervor. *4-Piperidylmethylimidazol* hat bei Katzen eine starke blutdruckvermindernde Wrkg. u. ruft Kontraktion des isolierten Meerschweinchenuterus hervor; die Verb. wirkt stark diuret. 4-Imidazolcarbonsäure, 5,4-Imidazoldicarbonsäure u. 2-Thio-4-methylimidazol haben keine besonderen pharmakolog. Eigg. (Compt. rend. Soc. Biol. **98**. 1229—30. 1928.) SCHÖNFELD.

René Hazard und **Michel Polonovski**, *Die physiologische Bedeutung der tertiären Aminogruppe im Pyrrolidin-Piperidinkern. Bedeutung des Begriffs der Isomerie.* (Vgl. C. **1930**. I. 2447.) Es wird die Frage aufgeworfen, welche Wrkg.-Änderung mit einer Änderung des tertiären N im *Tropanol* u. *Pseudotropanol* auftritt. Die Veränderung in ein Aminoxyd vermindert nur wenig bei beiden Verbb. die Herz-Gefäßwrkg. *Tropanol-N-oxyd* wirkt fast genau wie Tropanol (Herzamplitudensenkung, Pulsverlangsamung, Blutdruckverminderung), *Pseudotropanol-N-oxyd* läßt Rhythmus, Amplitude unbeeinflußt u. senkt den Blutdruck um ein Geringes. Umwandlung in ein sek. Amin, Entmethylierung, dagegen beraubt das Tropanol (*Nortropanol*=*Tropigenin*) fast jeder Wrkg., während im Falle Pseudotropanol (*Norpseudotropanol*) die Wrkg. ganz erheblich verstärkt wird u. erst eine ausgesprochene Herz-Gefäßwrkg. zum Ausdruck kommen läßt. (Compt. rend. Acad. Sciences **190**. 214—16. 20/1. 1930.) OPPENHEIMER.

H. W. Knipping und **J. Steiger**, *Über die Wirkung einiger Amine.* Es wurde die Wrkg. von *Adrenalin, Histamin, Pilocarpin, Acetylcholin, Atropin, Thyroxin,* ferner von *Tetramethylendiamin, Tetrahydronaphthylamin, Methylguanidin,* außerdem von Bakterienemulsionen, auf den Stoffwechsel des Hundes in Kastenverss. von 10 Stdn. Dauer mit besonderer Methodik untersucht. — Der Ruhewert wird nach Gewöhnung der Tiere in der 3. Stde. etwa erreicht. Der Grundumsatz betrug bei 8 Tieren zwischen 541 u. 939 Cal. pro Quadratmeter Körperoberfläche, also um 800 Cal. — 0,5 mg *Adrenalin* bewirkte geringe, 1 mg beträchtliche Steigerung mit Muskelunruhe. Wenn die Tiere ganz ruhig waren, ging auch die Steigerung zurück. — Nach 15—30 mg *Histamin* war der Grundumsatz, auch wenn die Tiere schliefen, gesteigert. Wurden

beide Mittel kombiniert, so zeigte sich eine mehrere Stdn. anhaltende Nachwrkg. — *Pilocarpin* im akuten Vers. hatte keine nennenswerte Wrkg., bei chron. parenteraler Zufuhr fehlte gleichfalls jede Einw. im Sinne einer Grundumsatzsteigerung. Dasselbe negative Resultat ergab sich bei *Acetylcholin* u. *Atropin*. — *Thyroxin* wirkt wenig im akuten Vers., dagegen stark bei längerer Zufuhr. Immerhin stieg der Grundumsatz nach 0,2 g Thyroxin nur langsam an. Durch *Schilddrüsensubstanz* konnte man im Höchstfall bis 40% Steigerung erzielen, mit Thyroxin nach 20 Tagen etwa 30%. *Tetramethylendiamin* u. *Methylguanidin* erzeugten starke, kurzdauernde Steigerung bis 60 u. 100%, *Tetrahydronaphthylamin* viel weniger. (Ztschr. ges. exp. Medizin **64**. 594—620. 1929. Eppendorf, Krankenhaus, Med. Univ.-Klinik.) F. MÜLLER.

W. Strelzow, *Der Einfluß einiger pharmakologischer Substanzen auf die sympathische Innervation der Skelettmuskeln.* Es wurde der bathmotrope Einfluß des *sympath. Nerven* auf die Skelettmuskulatur untersucht bei Perfusion folgender Lsgg.: *Curare* (1—3: 100 000 Ringerlsg.), *Strychnin* (2—3: 100 000), *Tetrahydro-β-naphthylamin* (1—5: 100 000) u. *Ergotoxin tartr.* (1—3: 100 000). Die Reizung des Sympathicus hebt den durch Curare u. Strychnin hervorgerufenen Block auf u. verlängert bedeutend die Dauer der Erregbarkeitsabnahme. Die Endigungen des Sympathicus im Muskel sind bei Vergiftung mit Curare u. Strychnin mehr resistent als die motor. Nervenendigungen. Tetrahydro-β-naphthylamin wirkt auf die peripheren Endigungen des Sympathicus im Muskel, indem es seine bathmotrope Wrkg. auf den Nerven-Muskelapp. steigert. Ergotoxin schließt sowohl positive wie negative bathmotrope Wrkgg. des Sympathicus auf die Skelettmuskulatur aus. (Russ. Physiol. Journ. [russ.] **9**. 427 bis 446. 1926. Milit.-Med. Akad. Sep.) SCHÖNFELD.

C. D. Ingersoll, *Die chemischen Gesichtspunkte für intravenöse Traubenzuckerinjektion.* Der verwendete Traubenzucker muß selbstverständlich steril u. absol. rein, das verwendete dest. W. muß frisch dest. sein u. darf keine Reste von Bakterien enthalten. Die p_H nimmt man am besten zwischen 6,5 u. 6,8 durch Ausgleich mit Na_2CO_3 oder Na_2HPO_4. Die Sterilisationsapp. dürfen keinen S abgebenden Kautschuk enthalten. (Journ. Lab. clin. Med. **15**. 51—53. Okt. 1929. Lab. of the PFANSTIEHL Chem. Co.) F. MÜLLER.

J. Nolle, *Zur Pharmakologie der Mistel* (*Viscum album*). Mistelextrakt erzeugt bei Kaltblütern eine Depression des Zentralnervensystems, ohne vorhergehende Erregung. Es verursacht eine allmähliche Abnahme der Pulsfrequenz infolge Erschlaffung des Herznervenapp. Bei Warmblütern bewirkt der Extrakt eine geringe Abnahme der Pulsfrequenz infolge Erregung des Hemmungsapp. des Herzens. Der Extrakt bewirkt in allen Dosen eine Senkung des Blutdrucks. Auf das isolierte Herz wirkt der Extrakt erregend mit nachfolgender Vergrößerung der Amplitude u. unbedeutender Verlangsamung der Schlagfrequenz. Auf die Blutgefäße des isolierten Kaninchenohrs, der Leber u. der Niere wirkt der Extrakt schwach gefäßerweiternd. Die Atmung wird bei Kalt- u. Warmblütern abgeschwächt. (Journ. exp. biol. Med. [russ.] **1928**. 266—76. Moskau, Chem.-Pharm. Inst. Sep.) SCHÖNFELD.

M. Villaret, L. Justin-Besançon und **R. Cachera**, *Untersuchungen über Cholinderivate. Die Cholin-Apnoe. Adrenalin-, Atropin- und Lobelinwirkung.* (Vgl. C. **1930**. I. 3209.) Die genannten Alkaloide heben die durch *Bromocholin*-HBr bedingten Atemhemmungen nicht auf, können aber die cardiovasculären Cholinschädigungen beseitigen. (Compt. rend. Soc. Biol. **103**. 771—72. 14/3. 1930.) OPPENHEIMER.

M. Villaret, L. Justin-Besançon und **R. Cachera**, *Untersuchungen über Cholinderivate. Über den Mechanismus der Polypnoe nach intravenöser Injektion des Cholins und seiner Derivate.* (Vgl. vorst. Ref.) Verss. an n. Hunden, nach Nebennierenentfernung oder nach *Yohimbin*vorbehandlung lassen vermuten, daß die Polypnoe unmittelbar nach der intravenösen Injektion von *Cholin* durch vermehrte *Adrenalin*ausschüttung bedingt ist. (Compt. rend. Soc. Biol. **103**. 772—73. 14/3. 1930.) OPP.

Paul Reznikoff, *Rectale Zufuhr von Leberextrakt.* Kurzer Bericht über einen Fall von perniziöser Anämie mit Lungenentzündung, der mit Stockfischleberextrakt, einem Nebenprod. der Lebertrangewinnung, bei rektaler Verabreichung erheblich gebessert wurde. (Journ. Amer. med. Assoc. **93**. 367—68. 3/8. 1929. New York.) V. TR.

Hedwig Langecker, *Ein Beitrag zur Kenntnis der toxischen Porphyrie.* Bei Kaninchen, die mit Pb-Salzen oder kolloidalen Pb-Lsgg. chron. vergiftet wurden, trat im Harn regelmäßig Porphyrin in vermehrter Menge auf. — Von anderen Metallen: Bi, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, U, Al, As, $Hg^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ u. $Sn^{\cdot\cdot}$ übt nur das letzte eine steigende Wrkg. auf die Porphyrinausscheidung im Harn aus. Es wurde als saures Stannotartrat

per os, subcutan u. intravenös gegeben. Die chem. Natur des ausgeschiedenen Porphyrins konnte nicht festgestellt werden, doch scheint es vorwiegend aus Koproporphyrin zu bestehen. — Die basophile Körnelung der Erythrocyten, die bei der chron. Pb-Vergiftung auftritt, wurde bei der Sn-Vergiftung nicht beobachtet, steht also nicht in kausalem Zusammenhang mit der Porphyrinurie. (Ztschr. ges. exp. Medizin **68**. 258—69. 4/10. 1929. Prag, Deutsche Univ.) OHLE.

Philipp Brand und **Werner Lipschitz**, *Über die Abhängigkeit der Giftwirkungen von der Reaktionstemperatur. Versuche am überlebenden Dünndarm.* Bewegungsfördernde Gifte (*$BaCl_2$* u. *Pilocarpin*) zeigen mit abnehmender Temp. Abnahme der Wirksamkeit. Bei niederen Tempp. ist nur mit sehr hohen Ba-Dosen Tonussteigerung erzielbar. Bei lähmenden Giften (*Adrenalin* u. *Papaverin*) ändert sich am Kaninchendarm die wirksame Grenzkonz. oberhalb 14° nicht, bei tiefer liegenden Tempp. versagen auch hohe Konzz. Am Igeldarm sind auch noch bei 4° schwache Konzz. wirksam. Hier freilich ergeben sich Unterschiede zwischen dem Darm des winterschlafenden u. des wachen Tiers. Die Latenzzeit der Giftwrkg. verlängert sich mit sinkender Temp. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **147**. 105—22. Dez. 1929. Frankfurt a. M., Pharmakol. Inst. d. Univ.) OPPENHEIMER.

Arnold H. Kegel, **William D. Mc Nally** und **Alton S. Pope**, *Methylchloridvergiftung durch Kühlanlagen in Privathäusern.* Die Vergiftung befällt Arbeiter, welche Eismaschinen bauen oder reparieren, häufig aber auch Privatpersonen durch einen Defekt der Kühlanlagen. Da das Gas farb- u. fast geruchlos ist, macht die Diagnose Schwierigkeiten. Differentialdiagnost. kommen in erster Linie Nahrungsmittelvergiftungen, aber auch Strychnin, CO, CH_3OH in Betracht. Bisher wurden 11 Todesfälle beobachtet. Die Symptome sind nervöser Art: Kopfschmerz, Schwindel, Übelkeit, Sehstörungen, Anurie, Coma. Patholog.-anatom. wurden Hämorrhagien, Lungenödem, Fettleber, Gehirnödem festgestellt. Ein chem. Nachweis des Giftes gelang niemals. (Journ. Amer. med. Assoc. **93**. 353—58. 3/8. 1929. Chicago.) v. TROSSEL.

G. Analyse. Laboratorium.

Sch. R. Zinzadze, *Zwei neue Ultrafiltrationstrichter für die schnelle Filtration.* Während bei den bisherigen Filtrationsapp. das Filter auf einer ebenen Platte liegt u. der Trichter das Filter an die Platte preßt, wird bei den vom Vf. angegebenen Trichtern das Filter über einen zylindr. Gummiring gelegt, wodurch das Wechseln des Filters sehr schnell vonstatten gehen kann, oder über eine Glaskugel, wodurch bei kleinem Vol. eine große Filtrierfläche erzielt wird. Die mit Membran-, Zella- u. Ultrafiltern verwendbaren Trichter sind von der Firma Membranfilter-Gesellschaft, Göttingen, erhältlich. (Kolloid-Ztschr. **51**. 164—65. April 1930. Breslau, Agrikulturchem. u. Bakteriolog. Inst. d. Univ.) GURIAN.

A. Kämpf, *Über ein neues Viscosimeter.* Ausführliche Beschreibung des früher angegebenen App. (C. **1930**. I. 2451), Darlegung der Arbeitsweise u. Hinweis auf die Brauchbarkeit. (Kolloid-Ztschr. **51**. 165—67. April 1930. Premnitz, I. G. Farbenind.) GURIAN.

O. Schrenk, *Prüfung und Eichung des neuen Viscosimeters von Kämpf.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. untersucht einige hydrodynam. Eigg. des Gerätes, den Einfluß des Ansaugedruckes usw., gibt die für die Ausführung der Messungen geltenden Vorschriften u. Umrechnungsgesetze wieder, behandelt die Lagerreibung u. die absol. Eichung des App. u. kommt zu dem Schluß, daß der App. eine Meßgenauigkeit zeigt, welche derjenigen der besten für den gleichen Viscositätsbereich bestimmten Geräte gleichwertig ist. (Kolloid-Ztschr. **51**. 167—71. April 1930. Göttingen, K.-W.-I. für Strömungsforschung.) GURIAN.

S. I. Wolfkowitsch, *Kinomikroskopische Methode zur Untersuchung chemischer Reaktionen.* Kinematogr. Mikroaufnahmen könnten sich bei der Unters. des Verlaufs chem. Rkk., z. B. der Bindung von Gips, der Kalklöschung usw., als sehr nützlich erweisen. (Mineral. Rohstoffe [russ.: Mineralnoje Ssyrje] **5**. 78—80. 1930.) SCHÖNFELD.

Edwin E. Jelley, *Ein Klebemittel für Filmschnitte.* Vf. empfiehlt als Klebmittel von hohem Brechungsindex (n_D = 1,591) geeignet zur Mikrophotographie von Nitratfilmen folgende Mischung, die auch in anderen Fällen von Wert sein kann: 10 ccm *α-Bromnaphthalin* werden mit 15 g *Canadabalsam* im W.-Bad bis zum Schmelzen des Balsams erwärmt; nach leichtem Schütteln wird die Mischung homogen. — Für

die Mikrophotographie von Acetatfilmen reicht Bzl.- oder Xylolbalsam aus. (Nature **125**. 276. 22/2. 1930. Wealdstone, Middlesex, Kodak Res. Lab.) LORENZ.

L. Dunoyer, *Die photoelektrische Zelle und ihre Anwendungen.* III. *Anwendungen der photoelektrischen Zellen.* (I. u. II. vgl. C. **1930**. I. 2461.) Folgende Anwendungsgebiete werden kurz besprochen: 1. Photometrie. — 2. Messung von Absorptionsspektren. — 3. Messung des Reflexionsvermögens (Mineralanalyse). — 4. Colorimetrie. — 5. Zeitmessung bei der photograph. Exposition. — 6. Tonfilm. — 7. Fernphotographie. — 8. Fernsehen. (Technique mod. **22**. 212—19. Paris, Univ.) LESZYNSKI.

Elemente und anorganische Verbindungen.

Hans Egnér, *Cadmium als Reduktionsmittel in der chemischen Analyse.* Vortrag. (Svensk Kem. Tidskr. **41**. 240—43. Okt. 1929.) WILLSTAEDT.

G. Scagliarini und **P. Pratesi**, *Potentiometrische Bestimmung der Alkalisulfide.* (Vgl. C. **1929**. I. 737.) Die Rk. zwischen Alkalisulfiden u. Nitroprussidnatrium läßt sich zur potentiometr. Titration beider Anionen verwenden. Auch größere Mengen Alkali sowie Ggw. von Cl', SO_4'', NO_3', CO_3'' u. Alkalisilicat stören hierbei nicht, jedoch schon schwach saure Rk. Die gewichtsanalyt. u. jodometr. Nachprüfung der Methode ergibt befriedigende Genauigkeit. Das Verf. wird mit $^1/_{10}$-n. Nitroprussidlsg. ausgeführt mittels einer Kette $Ag, Ag_2S \mid Na_2S \mid\mid KCl \mid Hg_2Cl_2, Hg$; Temp. 15—25°, bei höherer Temp. u. bei Nitroprussidüberschuß treten sekundäre Zers.-Rkk. auf. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] **11**. 193—96. 19/1. 1930. Bologna, Univ., Inst. f. allg. Chemie.) R. K. MÜLLER.

Oldrich Tomiček und **Adolf Jánský**, *Über die Bestimmung von Jodiden und Bromiden in Chloriden.* (Časopis Československého Lékárnictva **10**. 8—12. 38—47. 66—73. 15/3. 1930. — C. **1930**. I. 2454.) MAUTNER.

Roe E. Remington, **J. F. Mc Clendon**, **Harry von Kolnitz** und **F. F. Bartow Culp**, *Die Bestimmung von Spuren von Jod.* IV. *Jod in kleinen Mengen von Schilddrüsen und anderen Geweben.* Zur Best. von J in Drüsen und ähnlichem Material benutzen Vff. eine Mikroform des Röhrenofens von MC CLENDON; die Substanz wird darin — mit Kalk gemischt — verbrannt. Für die Verbrennung dient ein Mikro-Gas/O_2-Brenner (O_2 im Überschuß), der von außen in das Rohr über das Schiffchen eingeführt wird. Im Original Einzelheiten sowie Analyse von verschiedenen Drüsen usw. (Journ. Amer. chem. Soc. **52**. 980—85. März 1930. Charleston [South Carolina], Minneapolis [Minnesota], South Carolina Food Res. Commission, u. Minnesota Med. School.) KLEMM.

M. I. Schubin, *Bestimmung kleiner Mengen Antimon in Kupfer mittels Elektrolyse.* 30—50 g Cu (bei einem Sb-Geh. von weniger als 0,01%) u. 20—25 g (bei höherem Sb-Geh.) werden in HNO_3 (1,4) gel., 0,1 g Fe (gel. in HNO_3) bzw. $FeSO_4$ zugesetzt, mit 500 ccm W. verd. u. unter Kochen mit NH_3 übersättigt. Filtrieren, Nachwaschen bis zur schwachen Blaufärbung des Filtrats. Aus dem Nd. kann das Sb nach folgenden Verff. in Sulfit übergeführt werden: 1. Lösen in HCl, Fällen mit H_2S u. Lösen des Sb_2S_3 in Na_2S; 2. Schmelzen des Nd. mit K_2S, Lösen u. Filtration. 2. ist einfacher. Der das Sb enthaltende $Fe(OH)_3$-Nd. wird im Tiegel mit 12—16 g K_2S vermischt u. bis zum Aufhören der Gasentw. geglüht. Die Schmelze wird mit W. gel. u. filtriert. Das Filtrat enthält die Sulfide von Sn, Sb u. As u. kleine Mengen CuS u. PbS. Das Filtrat muß orangerot u. klar sein (75—100 ccm). Die Sulfidlsg. wird in der Hitze mit festem Na_2SO_3 bis zur Entfärbung versetzt u. filtriert u. mit einer gesätt. Lsg. von $K_2S + Na_2SO_3$ nachgewaschen. Das Filtrat soll farblos oder schwachbraun sein u. pro 0,001 g Sb 50—75 ccm betragen. Die Lsg. wird (Pt-Netzelektroden) elektrolysiert. Bei der Elektrolyse ist folgendes zu beachten: 1. Die Konz. des Sb soll nicht unter der angegebenen Grenze liegen. 2. Anfangsstromdichte: 0,5 A auf $^1/_2$ Kathodennetz $\simeq$ 0,02 A pro qcm u. Erhöhung am Schluß auf 0,7—0,8 A. Bei höheren Sb-Konzz. kann die Stromstärke auf 1—1,25 A erhöht werden. 3. Ggw. von überschüssigem Na_2SO_3 im Elektrolyt. 4. Stromunterbrechung ist zu vermeiden. Sn wird nur bei Ggw. größerer Mengen mit abgeschieden, was durch Zusatz von 1—2 g KOH vor der Elektrolyse verhindert werden kann. Au muß vorher abgeschieden werden. (Nichteisenmetalle [russ.: Zwetnyje Metally] **1930**. 35—38. Leningrad.) SCHÖNFELD.

W. R. Schoeller und **E. F. Waterhouse**, *Untersuchungen über die analytische Chemie des Tantals, Niobiums und ihrer Mineralbegleitstoffe.* XIII. *Eine neue Methode zur Trennung von Zirkon und Hafnium von Tantal und Niobium.* (XII. vgl. C. **1930**. I. 3084.) Das Oxydgemisch wird mit Bisulfat geschmolzen u. die Schmelze in gesätt.

NH_4-Oxalatlsg. gel. Die sd. Lsg. wird mit h. Tanninlsg. versetzt u. mit NH_3 tropfenweise neutralisiert. Zr- (u. Hf-) Oxalat bleiben in Lsg., die Erdsäuren fallen aus. Die Methode eignet sich zur Trennung kleiner Mengen Erdsäuren von großen Mengen Zr (u. Hf). Die früher (C. **1922**. II. 848) beschriebene, auf der K_2CO_3-Schmelze beruhende Methode zur Trennung des Zr von den Erdsäuren wurde verbessert. Die Oxyde werden mit 6 Teilen K_2CO_3 geschmolzen. Die erstarrte Schmelze bedeckt man mit 1 g KOH u. W., bringt sie dann in ein Becherglas, verrührt mit W. u. Filtrierpapier u. filtriert. Der Zr-Nd. wird geglüht. Der alkal. Nd. wird mit HCl angesäuert, mit NH_3 gekocht. Der Nd. wird mit Filtrierpapier vermengt, filtriert, mit NH_4NO_3 gewaschen, geglüht, mit schwach angesäuertem W. (HCl) verrührt, nochmals geglüht u. das $(Ta, Nb)_2O_5$ gewogen. (Analyst **53**. 515. 1928. Aldgate, London E. C. 3.) SCHÖNF.

Paul Fleury und **Jean Marque**, *Vergleichende Untersuchung der Wirksamkeit einiger Oxydationsmittel gegenüber metallischem Quecksilber, im Hinblick auf seine Bestimmung.* (Vgl. C. **1930**. I. 3220.) Durch Formaldehyd, Zucker usw. in Ggw. von $BaSO_4$ red. *Hg* läßt sich auch durch andere Mittel als Jod oxydimetr. bestimmen. Durch Permanganat in schwefelsaurer Lsg. wird es auf dem Wasserbad glatt zu Mercurisalz oxydiert; man versetzt dann mit Oxalsäure, deren Überschuß man mit $KMnO_4$ zurücktitriert. — Die Einw. v. Ferrisalzen in der Kälte führt zu Mercurosalz, die Rk. ist umgekehrt zur Best. von *Fe* geeignet, vgl. C. **1929**. II. 1950. — Auch durch Phosphormolybdänsäure wird das Hg beim Erhitzen auf dem Wasserbad zu Mercurosalz oxydiert; man titriert die blaue Lsg. mit $KMnO_4$ unter Zusatz von etwas $MnSO_4$. (Journ. Pharmac. Chim. [8] **11**. 150—57. 16/2. 1930. Paris, Fac. de Pharm.) HERT.

N. I. Matwejew, *Anwendung von Kupferron bei der Analyse von kupferhaltigen Pyriten.* 5 g Erz werden nach entsprechender Behandlung mit Säure in W. gel., filtriert, der Nd. mit K_2CO_3 geschmolzen usw., von der SiO_2 abfiltriert, die Filtrate vereinigt u. auf 500 ccm aufgefüllt. 50 ccm werden mit 150 ccm W. verd. u. in der Kälte mit Kupferronlsg. versetzt, unter Zerreiben des entstehenden Nd. mit einem Glasstab. Der Fe- u. Cu-Nd. wird mit NH_3 behandelt zwecks Lösen des Cu. Die Cu-Lsg. wird vom NH_3 befreit, mit Essigsäure angesäuert u. mit Kupferron das Cu ausgeschieden. Zwecks Best. von Zn, Fe usw. im Filtrat muß das überschüssige Kupferron durch Eindampfen nach Zusatz von HNO_3 zerstört werden. (Nichteisenmetalle [russ.: Zwetnyje Metally] **1930**. No. 1. 85—90.) SCHÖNFELD.

Joh. E. Barnitzke, *Über Probenahme zur Ermittlung des Durchschnittsmetallgehaltes von Roherzen und des Aufbereitungserfolges.* Nach einer Schilderung der Schwierigkeiten bei der Ermittlung des Durchschnittsgeh. an Roherzen u. den Richtlinien für Probenehmer wird die Theorie der Probenahme von Erzen (Probe aus gemischtem Gut, Probe aus ungemischtem Gut u. veränderlicher Menge) gegeben. Es werden die Eigg. des Erzes besprochen, die für die Gewinnung einer guten Probe maßgebend sind, u. insbesondere wird das Mindestgewicht einer zuverlässigen Probe durch eine Formel bestimmt. Weiter wird für ungemischte Erze nachgewiesen, daß die Entnahme der Probe in einer angemessenen Zahl kleiner Probenschnitte mit genügender Annäherung die Mischung des Roherzes ersetzt. Die Gewichtsformel gilt also auch für ungemischtes Roherz, sofern Zahl u. Inhalt der Probenschnitte den angegebenen Erfordernissen entsprechend gewählt werden. (Metall u. Erz **27**. 53—66. 179—87. April 1930.) WILKE.

Paul Fuchs, *Die Rolle der Kieselsäure beim Aufschluß unlöslicher Fluoride nach Berzelius und die praktische Ausführung der Schmelze.* Beim Aufschluß unl. Fluoride bildet sich zunächst aus Na_2CO_3 u. SiO_2 Na-Silicat. Der eigentliche Aufschluß besteht in der Bldg. von CaNa-Silicat u. NaF. Auch im Falle des Kryolithaufschlusses beruht die Abtrennung des Fluors auf der Bldg. eines Doppelsilicats. Die prakt. Ausführung des Aufschlusses SiO_2-armer Fluoride wird zweckmäßiger gestaltet, wenn man zuerst $Na_2CO_3 + SiO_2$ vor der eigentlichen Analyse zusammenschmilzt. (Chemie d. Erde **5**. Linck-Festschrift 99—105. 1930. Leipzig.) TRÖMEL.

Organische Substanzen.

A. Maljatski und **B. Nakaschidse**, *Verbrennung von flüssigen Brennstoffen in der calorimetrischen Bombe.* Prakt. Angaben für die Technik der Elementaranalyse u. der S-Best. in der calorimetr. Bombe. S-Bestst. nach LUNGE u. der amerikan. Standardmethode ergaben gleiche Werte. (Petroleum-Ind. Azerbeidschan [russ.: Aserbeidschanskoe Neftjanoe Chosjaistwo] **10**. No. 1. 110—14. 1930.) SCHÖNFELD.

Peter Klason, *Über Variationen des Gehalts an Lignin im Fichtenholz.* (Vgl. C. **1930.** I. 3773.) Nach einer kurzen Übersicht über die Theorie des Vf.s der Ligninbldg. (vgl. C. **1929.** I. 1924) folgt eine krit. Besprechung der Ligninbest.-Methoden im Holze. Der Vf. schlägt folgende Ausführung vor: Lufttrocknes Holz wird geraspelt, gesiebt, mit Ä. extrahiert u. im Dampftrockenschrank getrocknet. 1—1,3 g werden dann mit 50 ccm H_2SO_4 (66%ig) nach Umrührung 1 Tag lang stehen gelassen, hierauf mit W. verd., durch Alundumtiegel filtriert u. gewaschen. Der Tiegel + Lignin wird in einem Wägeglas 12 Stdn. getrocknet u. dann das Lignin durch Absaugen mit k. u. w. W. so lange gewaschen, bis es vollständig frei von H_2SO_4 ist. Sodann erfolgt die Vortrocknung bei 75° u. schließlich die Endtrocknung im Dampftrockenschranke $^1/_2$ Stde. Durch Veraschung wird das Gewicht des aschefreien Lignins ermittelt. (Svensk Pappers-Tidning **32.** 494—96. 1929.) E. MAYER.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

De Rey-Pailhade, *Über die Verwendung von Schwefel in der biologischen Chemie.* Hinweis auf ältere Arbeiten des Vf. u. anderer (HEFFTER usw.), in denen die prakt. Brauchbarkeit des neutralen S als Reagens gezeigt worden ist. S gestattet vor allem eine Best. der sulfhydrierten Substanzen auch in Ggw. von Na_2SO_3. (Bull. Soc. Chim. biol. **11.** 1143—45. Nov. 1929.) OPPENHEIMER.

Wl. Kartschagin und **N. J. Sasybin**, *Eine neue Methode zur Bestimmung der Absorption sichtbarer Strahlen durch die zitologischen Elemente der Gewebe, besonders durch Pigmentzellen. Mikrospektrophotometrie.* Es wird eine Methode zur Spektrophotometrie mkr. Objekte ausgearbeitet, die die spektrophotometr. Unters. des von einzelnen Zellen oder deren Teilen durchgelassenen Lichtes gestattet. Es werden die Absorptionskoeffizienten des Pigments in den Pigmentzellen der Froschlunge bestimmt, u. es werden qualitative u. quantitative Unterschiede im Spektrum der durch Melanin verschiedener Zellen gedrungenen Strahlen festgestellt. Es wird die Möglichkeit aufgezeigt, am lebenden Erythrocyten mit der Veränderung des roten Blutes verknüpfte Fragen zu untersuchen. (Ztschr. ges. physikal. Therapie Abt. A. **36.** 67—75. 1929. Jalta u. Moskau. Sep.) LESZYNSKI.

E. Földes und **H. Tauber**, *Eine neue Methode zur Bestimmung der Chloride im Blut.* 10 ccm eines nach FOLIN-WU hergestellten Blutfiltrats werden im Erlenmeyerkolben mit 2—3 Tropfen Phenolphthaleinlsg. versetzt, mit Na_2CO_3-Lsg. neutralisiert, einige Tropfen 10%ig. Kaliumbichromat als Indicator zugesetzt u. aus der Bürette mit $AgNO_3$ titriert. Die Lsg. soll 0,2905% $AgNO_3$ enthalten. Die Farbe wechselt über gelbgrün u. geht schließlich in beim Schütteln nicht mehr verschwindendes Braun über. — 1 ccm der $AgNO_3$-Lsg. entspricht 1 mg NaCl. Da 10 ccm des eiweißfreien Filtrats 1 ccm Originalblut entsprechen, muß man mit 100 multiplizieren. (Journ. Lab. clin. Med. **15.** 59—61. Okt. 1929. Brooklyn, Unit. Israel Zion Hosp., Dept. of Lab.) F. MÜLLER.

A. Braunstein, *Zur Mikromethodik der Phosphorbestimmung im Blut.* Beschreibung einer Modifikation der colorimetr. Methode von FISKE-SUBBAROW (vgl. C. **1926.** I. 2607). (Journ. exp. Biol. Med. [russ.] **1928.** 277—84. Moskau, Biochem. Inst. Kommissar. f. Volksgesundh. Sep.) SCHÖNFELD.

M. Karshan und **R. G. Freeman jr.**, *Eine Untersuchung über Hämoglobinbestimmungsmethoden.* Es wurde eine Methode nach WONG, bei der das Hämoglobin aus dem Fe-Geh. des Blutes berechnet wird, mit der Methode von VAN SLYKE u. NEILL verglichen, bei der es aus der O_2-Kapazität berechnet wird. Außerdem wurde zum Vergleich eine Methode nach COHEN u. SMITH herangezogen, bei der das Hämoglobin als Hämatin bestimmt wird. — Die Standard-Hämoglobinlsg. kann durch Fe-Best. eingestellt werden. (Journ. Lab. clin. Med. **15.** 74—78. Okt. 1929. Staten Island, N. J., Seaside Hosp., ST. JOHNS Guild.) F. MÜLLER.

Otto Folin, *Nicht-lackfarbenes Blut als Grundlage für Blutanalysen.* Die vielen Unsicherheiten u. Differenzen bei der Blutanalyse auf Harnsäure stammen daher, daß die sogenannten eiweißfreien Filtrate nach FOLIN-WU Bestandteile der zerstörten Blutzellen enthalten. Die durch die Eiweißfällung angeblich adsorbierten Harnsäuremengen werden kompensiert durch eine der Harnsäure gleiche Farbenrk., die die Nicht-Harnsäurestoffe im Filtrat geben. Sie stammen aus Zellzerfall. Bei Menschenblut ist der Fehler in dem Harnsäurewert — 25% u. mehr, aber auch stark positiv. Vf. schlägt jetzt vor: Zu 8 Teilen einer Lsg., die im Liter 15 g W-freies Na_2SO_4 + 6 g Natriumwolframat enthält, werden 1 Teil Blut unter schwachem Schütteln getan.

Nach 5 Min. setzt man langsam unter vorsichtigem Schütteln 1 Teil $^1/_3$-n. H_2SO_4 zu. Man zentrifugiert 10 Min. So bleiben die Blutzellen intakt. Die Lsg. ist farblos. Man kann in ihr Harnsäure mit dem Harnsäurereagenz von FOLIN u. der neuen Zyanidlsg. bestimmen u. Blutzucker, wenn man im zweiten Fall zur Zuckerstandardlsg. 2% Na_2SO_4 hinzusetzt. Auch Harnstoff ist so bestimmbar ohne Beimischung von Zellzerfallstoffen. (Journ. biol. Chemistry **86**. 173—78. März 1930. Boston, Harvard Med. School, Biochem. Lab.) F. MÜLLER.

Otto Folin, *Eine verbesserte Harnsäurebestimmungsmethode im Blut.* Unter Mitarbeit von **Andrea Svedberg** und **Katharine Jones**, 1. Herst. einer haltbaren Natriumcyanidlsg. durch Zusatz von Harnstoff: Verschiedene Proben von NaCN gaben mit dem Harnsäurereagenz verschieden intensive blaue Färbung, ebenso durch Zusatz von kleinen Quantitäten von Harnsäure. Weiterhin sind die Lsgg. sehr verschieden haltbar u. neigen in verschieden starkem Grade zur Bldg. von Trübungen im Blutfiltrat. Das verwendete NaCN darf in der Kälte mit 1 ccm Harnsäurereagenz jedenfalls keinerlei Trübung ergeben. — Von der als brauchbar befundenen Probe gibt man 50 g mit 700 W. in einen 2-Literkolben, setzt 3 g reinen *Harnstoff* (MERCK) hinzu, nach Lsg. 5—6 g reines *CaO* u. füllt nach 4—5 Min. auf. Lsg. filtriert klar, ist zunächst blau von Carbonat u. gibt bei Ggw. von 0,02 mg Harnsäure 15—30% mehr Färbung als wenn Carbonat zugegen ist. Da die Lsg. aber mit dem Harnsäurereagenz unl. Ca-Phosphat bildet, muß man dieses vor der colorimetr. Vergleichung durch Zentrifugieren entfernen, wenn man nur gelegentlich Harnsäureanalysen zu machen hat. Macht man mehrere hintereinander, so setzt man zu 100 ccm 1 g krystallisierte NaH_2PO_4 hinzu, schüttelt u. filtriert oder zentrifugiert. Diese Lsg. gibt keine Trübung bei der Harnsäurebest., aber sie hält sich bei Zimmertemp. kaum einen Monat, in der Kälte 2 Monate. 2. Das Harnsäurereagenz muß vollkommen frei von Phenolreagenz sein. Ist es das nicht, so färbt es sich bei Zimmertemp. auch mit durchaus einwandfreier Cyanidlsg. u. Blutfiltrat von Hammelblut: 100 g Na-Wolframat werden in 200 W. gel., langsam unter Schütteln u. Kühlen 20 ccm 85%ig. Phosphorsäure zugesetzt, 20 Min. langsam H_2S hindurchgeleitet u. währenddem nach 3—4 Min. nochmals 10 ccm der gleichen Phosphorsäure hinzugesetzt. Man filtriert, auch zweimal, schüttelt in einem Schüttelzylinder mit 300 ccm A., trennt sofort die untere Schicht ab u. setzt soviel W. zu, daß es im ganzen 300 g werden. Man erhitzt wenige Min. zur Entfernung von H_2S, fügt 20 ccm der 85%ig. Phosphorsäure hinzu, kocht unter Rückfluß 1 Stde. u. entfärbt mit wenig Tropfen Br, kocht den Überschuß von Br weg u. kühlt ab. Darauf setzt man die folgende Lsg. hinzu: 10 g Lithiumcarbonat + 25 ccm Phosphorsäure + 150 W., gekocht zur Entfernung von CO_2 u. abgekühlt. Das Gemisch wird auf 1 Liter aufgefüllt u. vor Licht geschützt aufbewahrt. Es sieht leicht gelb aus, färbt sich aber am Licht schnell blau. Die täglich gebrauchte Lsg. muß in brauner Flasche aufbewahrt werden.

3. Standard-Harnsäurelsg.: Die meisten Harnsäurelsgg. halten sich nicht. Vf. hat eine, die sich bisher 5 Jahre gehalten hat u. pro Liter 20 ccm Formalin u. 5 ccm n. H_2SO_4 enthält. Darin ist 1 g Harnsäure durch 0,6 g Lithiumcarbonat + 150 W. gel. Man darf dabei bis 60° erwärmen. Die Lsg. muß innerhalb von 5 Min. vor sich gehen u. die Fl. sofort abgekühlt werden. Durch Methylorange muß sie rosa werden, infolge eines schwachen Überschusses von H_2SO_4. Auch diese Lsg. muß vor Licht geschützt aufbewahrt werden. Für die Analyse verd. man 1 ccm mit W. auf 250.

4. Die Harnsäurebest. selbst, sowohl im FOLIN-WU-Filtrat wie in dem im vorst. Ref. beschriebenen Blutfiltrat ohne Zerstörung der Blutzellen. 1. 5 ccm Filtrat in 25 ccm fassendem Reagensglas, 2. 3 ccm + 2 ccm W., 3. 5 ccm der Standard-Harnsäurelsg. Zu jeder Lsg. 5 ccm Cyanid-Harnstofflsg., nach Mischen 1 ccm Harnsäurereagenz, nach genau 4 Min. 2 Min. in kochendem W. erhitzen, auf 25 auffüllen u. colorimetr. vergleichen. Es entspricht dann der dünnere Standard 2,4 mg-%, der stärkere 4 mg-% Harnsäure. — Die Zusammenstellung zeigt, daß 5 mg-% zugesetzter Harnsäure beim FOLIN-WU-Filtrat nur mit einem Verlust von 36 bis 22% zu bestimmen sind, dagegen bei dem Blutfiltrat ohne Zerstörung der Blutzellen zu 96—104%. (Journ. biol. Chemistry **86**. 179—87. März 1930. Boston, Harvard Med. School, Biochem. Lab.) F. MÜLLER.

Paul Fleury und **Pierre Ambert**, *Unbestimmter Kohlenstoff und „Zucker"-Kohlenstoff im normalen menschlichen Harn.* 30—40% der gesamten C-Menge des n. Harns, d. h. 3—4 g C pro Liter, sind in unbekannter chem. Form im Harn enthalten.

Mit Hilfe der von Vff. angegebenen *Cuprobaryt*-Methode (vgl. C. **1930**. I. 1980) wird festgestellt, daß von der unbestimmten C-Menge nur ein kleiner Anteil als Zucker-C gebunden ist. (Compt. rend. Soc. Biol. **103**. 312—14. 7/2. 1930.) Wreschner.

Charles A. Cook und **Arthur H. Smith**, *Die Bestimmung von Isopropylalkohol bei Gegenwart von Aceton im Harn.* Da jetzt vielfach *Isopropylalkohol* an Stelle von A. zur Herst. von Mund- u. Haarwässern verwandt wird, erwies es sich als notwendig, den Übergang des Isopropylalkohols in den Harn zu verfolgen u. ihn getrennt von dem aus ihm entstehenden Aceton festzustellen. — Das gesamte *Aceton* wurde durch Oxydation des Isopropylalkohols u. Überführen in die Hg-Verb. bestimmt: 25 ccm Harn werden mit 100 W. verd., 50 ccm einer 20%ig. $CuSO_4$-Lsg. hinzugefügt, darauf 50 ccm einer 10%ig. $Ca(OH)_2$-Lsg. u. gemischt, darauf auf 250 ccm aufgefüllt. Nach $^1/_2$ Stde. wird filtriert, im Nd. sind alle störenden Substanzen zusammen mit Zucker entfernt. 25 ccm des Filtrats werden mit 65 W. in einem $^1/_2$ Literkolben verd., 10 ccm 50%ig. H_2SO_4, 35 ccm 10%ig. $HgSO_4$-Lsg. (73 g reines Quecksilberoxyd in 1 Liter 4-fach n. H_2SO_4 gel.) zugefügt. Darauf wird unter Rückflußkühlung zum Kochen erwärmt u. durch den Kühler 40 ccm einer 5%ig. Kaliumbichromatlsg. zugegeben. Man hält 1 Stde. in schwachem Kochen, sammelt den Nd. auf einen Goochtiegel, trocknet bei 100° u. wägt. Das Gewicht des Nd. durch 20 dividiert gibt die entsprechende Acetonmenge an, die aus präformiertem Aceton u. Isopropylalkohol entstanden ist. — Zur Best. des präformierten Acetons allein wird mit Hydroxylaminhydrochlorid bei Ggw. von Methylorange titriert. Es entsteht Acetoxim u. freie Salzsäure, während Aceton nicht in Rk. tritt. Benutzt wurde eine 0,4%ig. Hydroxylamin-Hydrochloridlsg., in die das Destillat von 10 ccm Harn, der wie oben gefällt war, aufgefangen wurde. Unter Berücksichtigung, daß die Oximrk. nur zu 94% quantitativ verläuft, entspricht $^1/_{10}$-n. pro Kubikcentimeter 0,0058 g Aceton. (Journ. biol. Chemistry **85**. 251—60. Dez. 1929. New Haven, Yale Univ., Lab. of Physiol. Chem. F. Mü.

I. A. Smorodinzew, **A. N. Adowa** und **S. S. Tschulkowa**, *Zur Methodik der Bestimmung der Carboxylgruppen in den Eiweißverdauungsprodukten.* Die bekannten Methoden zur Best. der Carboxylgruppen in Eiweißstoffen u. in ihren Abbauprodd. haben auch Mängel: Die Formoltitration nach Sörensen muß bis zu relativ intensiven Farbtönen fortgesetzt werden; u. die A.-Titration nach Willstätter ist kostspielig, versagt auch, wenn größere Ndd. entstehen. Es wird zuweilen notwendig, sie durch eine Titration in wss. Lsg. zu ersetzen. Felix u. Müller (C. **1928**. I. 233) schlagen *Alizaringelb R* als geeigneten Indicator vor. Vff. prüften die Methode an einer größeren Anzahl von Substraten, auch während deren Verdauung durch Pepsin, u. kontrollierten die Resultate durch die Willstättersche A.-Titration. Während letztere u. die Methode von Sörensen in den meisten Fällen gut übereinstimmende Werte liefern, liefert die Methode von Felix u. Müller Werte, welche stark davon abweichen. Denn es wird bis zu einem wesentlich höheren p_H titriert. Trotzdem ist die Methode zur titrimetr. Verfolgung von Verdauungsvorgängen brauchbar.

Methodisches. Die Konz. des Indicators darf nicht zu groß sein; sie soll während der Titration konstant bleiben. (Optimale Konz. 0,7 ccm einer 0,01%ig. Lsg. von Alizaringelb R auf 10,0 ccm Fl.) Titriert wird unter ständigem Rühren mit $^1/_5$-n. NaOH, welche den Indicator in gleicher Konz. enthält. Die Titration ist bei $p_H = 11,0$ beendet, weil dies das p_H eines äquimolekularen Gemisches von Glykokoll u. von Alkali ist. Der Farbton ist hier auch am leichtesten unterscheidbar, u. in Eiweiß enthaltenden Lsgg. entstehen noch keine Ndd. Das Reaktionsende wird durch Vergleich mit einer Standardlsg. erkannt. Bei trüben Fll. ist ein Komparator erforderlich. (Fermentforsch. **11**. 37—44. 1929. Moskau, Lab. f. biol. Chemie d. II. Staatsuniv.) Zeisset.

Emil Abderhalden, *Weitere Studien über das Wesen der der Abderhaldenschen Reaktion zugrundeliegenden Vorgänge.* Die Plasma- bzw. Serumfermente, welche die Abd.Rk. bedingen, sind überaus empfindlich gegen größere Temp.-Schwankungen. Serum von Schwangeren, welches genuin eine positive Abd.Rk. gab, wurde erst 2 Stdn., dann 1 Stde. lang auf —10 bzw. —20° abgekühlt; bzw. 1 Stde. lang bei 0° aufbewahrt, ferner $^1/_2$ Stde. lang auf 45, 50 u. 55° erwärmt; die Abd.Rk. war negativ, auch mit dem nachträglich getrockneten u. zu einem geringeren Vol. gel. Serum. — Akt. Trockenserum konnte 1 Stde. lang auf —10° abgekühlt, oder $^1/_2$ Stde. lang auf 60, 65, 70° erwärmt werden, ohne viel an Wirksamkeit einzubüßen, erst gleich langes Erwärmen auf 75° verursachte starke Schädigung. Abkühlen von Trockenserum auf —20° während 1 Stde. u. längeres Erwärmen (2 Stdn.) auf 45, 50 u. 55° führten zur Inaktivierung. Nach Ansicht des Vfs. entstammen diese Fermente dem Placentagewebe, auf dessen

Stroma sie spezif. eingestellt sind, u. dessen Bindegewebe sie nicht angreifen; dann aus Trockenplacenta, über den Glycerinextrakt u. Adsorption an Tonerde isolierte Proteasen reagierten u. mit Placentagewebe; sie waren ebenso empfindlich gegen Temperaturschwankungen wie die im genuinen Plasma enthaltenen Fermente. Zum Vergleich wurden nach dem Verf. von WALDSCHMIDT-LEITZ dargestelltes Erepsin u. Trypsinkinase, sowie Pepsin (Magensaft) 2 Stdn. lang auf —20° abgekühlt bzw. auf 50,55, 60 u. 65° erwärmt; sie waren gegen tiefe Tempp. ziemlich widerstandsfähig, gegen Temp.-Erhöhung waren sie verschieden empfindlich, am widerstandsfähigsten war Trypsinkinase. Aus Leber- u. Nierengewebe isolierte Zellfermente, welche Polypeptide spalten, zeigten ein absol. gleichartiges Verh.

Die im Blutplasma auftretenden Fermente werden durch die Nieren ausgeschieden u. lassen sich aus Trockenharn mit Hilfe der von ABDERHALDEN u. BUADZE (C. **1929**. I. 272) angewendeten Methode isolieren; an Beispielen wird gezeigt, daß sich mit dem Harn von Graviden die gleichen spezif. Fermentwrkgg. erzielen lassen, wie mit deren Serum. Fehlerquellen der Methode: Mangel an geeichten Dialysierhülsen, Schwierigkeit der Substratbeschaffung z. B. aus Carcinom, wenig spezif. Ninhydrinprobe. (Fermentforsch. **11**. 1—21. 1929. Halle, Physiol. Inst. d. Univ.) ZEISSET.

A. Stasiak und **B. Zboray**, *Zur Wertbestimmung der Digitalis mit verschiedenen Eichungsverfahren, mit besonderer Berücksichtigung der Mansfeldschen Froschherzsinusmethode.* (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **144**. 283—96. — C. **1929**. II. 3045.) WAD.

G. A. Harrison, Chemical methods in clinical medicine. London: Churchill 1930. (534 S.) 8°. 18 s. net.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

L. Piatti, *Die Rückgewinnung flüchtiger Lösungsmittel.* I. Überblick über die Rückgewinnungsverff., die auf Kondensation, Kompression, Adsorption an Kohle oder Silicagel u. Absorption beruhen. Diese kann allein durch Löslichkeit oder auch chem. durch Komplexbldg. mit der Waschfl. verursacht sein. Skizzen u. Abbildungen von ausgeführten Anlagen. (Kautschuk **5**. 230—33. 255—60. Okt. 1929.) KROEPELIN.

Tomas J. Rumi, *Kühlung.* Die Bedeutung der Kältetechnik wird besprochen. Die verschiedenen Methoden der Kälteerzeugung werden erläutert. (Revista Centro Estudiantes Farmacia Bioquimica **18**. 399—403. Sept. 1929.) WILLSTAEDT.

Harbison Walker Refractories Co., übert. von: **R. H. Youngman**, Pittsburg, V. St. A., *Hitzebeständige Gegenstände.* Serpentin wird bei etwa 1600° geglüht, bis seine flüchtigen Bestandteile ausgetrieben sind u. seine Porigkeit sich auf etwa den fünften Teil verringert hat. Das Erzeugnis wird gemahlen u. entweder mit einem fl. Bindemittel oder nur mit W. gemischt, geformt u. bei etwa 1500° gebrannt. Zwecks Änderung des Grades der Hitzebeständigkeit können an Stelle von Serpentin Gemische von Serpentin u. Magnesit verwendet werden. (**E. P. 317 449** vom 9/8. 1929, Auszug veröff. 9/10. 1929. Prior. 16/8. 1928.) KÜHLING.

Christian Wilhelm Paul Heylandt, Berlin-Lankwitz, *Überführen verflüssigter Gase aus einem Behälter in einen anderen.* Im ersten Behälter wird das verflüssigte Gas bei dem gewöhnlichen Kp. gehalten; ein Teil des verflüssigten Gases des ersten Behälters wird benutzt, um, nach Überführung in den gasförmigen Zustand, das verflüssigte Gas in den zweiten Behälter zu drücken. (**A. P. 1 753 785** vom 8/3. 1929, ausg. 8/4. 1930. D. Prior. 2/3. 1928.) DREWS.

Jan Jindra, Česko-německý a německo-český technický slovník všech oborů. Tschechisch-deutsches u. deutsch-tschech. technisches Wörterbuch aller Fächer. 4., umgearb. Ausg. Bd. 2. Deutsch-tschech. Tl. Sešit 15. (S. 897—960) Prag: E. Weinfurter 1930. 4°. Bibliotéka technicka. 8, Sešit 15. Kc. 9.60.

Chemical engineering and chemical catalogue: Heavy and fine chemicals, raw material, machinery, plant, and equipment. 6th. ed. London: L. Hill 1930. (452 S.) 4°. 15 s.

IV. Wasser; Abwasser.

R. G. Yaxley, *Wissenschaftliche Prüfung vom Standpunkt des Betriebsleiters aus.* Die dauernde Überwachung hinsichtlich p_H, Alkalität, Aluminiumflockung usw. ist

ein wichtiges Hilfsmittel für sachgemäße Betriebsweise. (Journ. Amer. Water Works Assoc. **22**. 387—95. März 1930. Waterford, N. Y.) Splittgerber.

Harry N. Jenks, *Betriebsstudien an kommunalen Zeolith-Enthärtungsanlagen.* Vorläufige Vers.-Ergebnisse des Betriebslaboratoriums des Iowa State College mit einem kesselsteinlösenden App. (Journ. Amer. Water Works Assoc. **22**. 342—56. März 1930. San Francisco, Calif.) Splittgerber.

Frederick A. Dallyn, *Einige ungewöhnliche Gesichtspunkte bei der Planung der neuen Wasserfiltrationsanlage in Niagara Falls.* Die Vorschläge erstrecken sich auf die Brunnen- u. Rohrgalerie, Filtersandstreuung u. auf die Chemikaliendosierung. (Journ. Amer. Water Works Assoc. **22**. 362—65. März 1930. Toronto, Can.) Spl.

Michael J. Blew, *Belebt-Schlammversuchsanlage in Philadelphia.* Mit einer Kollektorgeschwindigkeit von höchstens 30 cm/Min., einer Belüftungsdauer von $3^3/_4$ Stdn. u. einer Absitzperiode von 10 Min. kann eine befriedigende Leistung erlangt werden. (Publ. Works **61**. 127—30. April 1930.) Splittgerber.

George G. Nasmith, *Ein einfacher Farbstoff-Flockungsversuch bei der Behandlung gefärbter Wässer.* Die beschriebenen Maßnahmen gewährleisten eine Überführung der niederzuschlagenden Verunreinigungen in gut absitzbare Flocken. (Journ. Amer. Water Works Assoc. **22**. 396—98. März 1930. Toronto, Can.) Splittgerber.

K. W. Grimley, *Eine tragbare Laboratoriumsausrüstung zur Kontrolle von Filteranlagen.* Beschreibung einer vom Jefferson County Board of Health zusammengestellten, leicht transportablen Ausrüstung, die alles für Wasserbetriebsprüfungen Notwendige enthält. (Publ. Works **61**. 141—42. April 1930.) Splittgerber.

Marius Paul Otto, Frankreich, *Vorrichtung zur Sterilisation von Wasser mittels Ozon.* Ein unter der Einw. von Leitungswasser stehendes bewegliches Organ, z. B. eine Membran, welche gegebenenfalls eine Quecksilbersäule hebt oder senkt, schließt bzw. öffnet einen elektr. Stromkreis, welcher einem Ozonisator die zur Ozonerzeugung erforderliche Elektrizität zuführt. (**F. P. 678 993** vom 24/11. 1928, ausg. 7/4. 1930.) Kühling.

Wilhelm Linnmann, Essen-Altenessen, *Vorrichtung zum Abscheiden leichter Flüssigkeiten*, beispielsweise aus Abwässern (vgl. A. P. 1 655 191; C. **1928**. I. 1569), bei welcher der Abfluß beim Ansammeln einer zu großen Bzl.-Menge durch die Wrkg. eines Schwimmers abgesperrt wird, dad. gek., daß der Absperrkörper an dem Oberteil eines Schwimmerrohres befestigt ist, welches das aufwärtsgerichtete Ende des Abflußrohres umgibt, u. über dieses aufragt. Der Oberteil des Schwimmerrohres wird von einer fest angeordneten Tauchhaube umschlossen. Zwischen dem Schwimmerrohr u. dem aufragenden Ende des Abflußrohres ist ein feststehender Mantel angeordnet, dessen Oberkante höher liegt, als die Überströmkante des Abflußrohres. Das den Absperrkörper tragende Schwimmerrohr ist nach oben verjüngt u. endet in einen Rohrstutzen. Die feste Tauchhaube hat einen ringförmigen Innenraum. An Hand mehrerer Zeichnungen ist die Apparatur beschrieben. (**Oe. P. 117 055** vom 7/6. 1927, ausg. 25/3. 1930.) M. F. Müller.

V. Anorganische Industrie.

—, *Die Schwerchemikalienfabrik in Runcorn.* Beschreibung der Astmoorwerke u. ihrer Anlagen zur Gewinnung von H_2SO_4, HCl, Na_2SO_4, $ZnCl_2$, Mennige, Bleioxyd, $(NH_4)_2SO_4$ sowie der Sicherheits- u. Transporteinrichtungen. (Ind. Chemist chem. Manufacturer **6**. 157—65. April 1930.) R. K. Müller.

B. Löpmann und **W. Mouths**, *Patente betr. die Gewinnung von Salmiak nach dem Ammoniak-Sodaverfahren.* (Ber. Ges. Kohlentechn. [Dortmund-Ewing] **3**. 135—44. 1930.) Loeb.

W. Gluud, **W. Klempt** und **Fr. Brodkorb**, *Die Gewinnung von Ammonsulfat-Ammonnitrat-Gemischen durch Eintragen der Komponenten in eine gesättigte Stammlösung.* Nach den Arbeiten von Schreinemakers u. Hoenen (Chem. Weekbl. **6** [1909]. 51) können bei einer Lsg. von $(NH_4)_2SO_4$ u. NH_4NO_3 im Bodenkörper Doppelsalze von der Zus. $(NH_4)_2SO_4 \cdot 2NH_4NO_3$ u. $(NH_4)_2SO_4 \cdot 3NH_4NO_3$ auftreten. Der Leunasalpeter der I. G. stellt ein durch Mischen der feuchten Komponenten dargestelltes Salz von der Zus. $(NH_4)_2SO_4 \cdot 2NH_4NO_3$ dar. Vff. stellen im Gegensatz dazu Sulfat-Nitratgemische oder Doppelsalze durch Einführen von gasförmigem NH_3, 45—50-gewichts-%ig. HNO_3 u. H_2SO_4 von 60° Bé dar. Es werden die günstigsten Arbeits-

bedingungen in bezug auf Temp., Salzzus. der Lsg. ermittelt. Die Gefäßfrage wird dahin geklärt, daß sich beim Arbeiten in saurer Lsg. nur V II A-Stahl, Acetacid III u. Wegacit I als vollständig erwiesen. Für neutrale u. schwach NH_3-haltige Lsgg. auch Al. Außerdem wurden Verss. mit $CaSO_4$ anstelle der H_2SO_4 mit Erfolg durchgeführt. Die Eigg. der erhaltenen Prodd. werden untersucht. (Ber. Ges. Kohlentechn. [Dortmund-Ewing] **3**. 170—96. 1930.) LOEB.

Jacques Boyer, *Neues Verfahren der elektrolytischen Wasserstoffgewinnung.* Erläuterung des neuen W.-Elektrolyseverf. von JAUBERT (C. **1928**. I. 1448), bei dem ein aus kolloidaler Lsg. auf ein Metallnetz niedergeschlagenes Diaphragma, z. B. von $Fe(OH)_3$, verwendet wird, dessen Schwammstruktur dem elektr. Strom keinen Widerstand bietet, aber keinen Gasdurchgang gestattet. (La Nature **1930**. I. 345—46. 15/4.) R. K. MÜLLER.

N. F. Juschkewitsch und **A. W. Awdjejewa**, *Untersuchung der Einzelstadien des NH_3-Sodaprozesses im Laboratorium.* II. (I. vgl. C. **1930**. I. 3091.) In Fortsetzung ihrer Arbeit untersuchen Vff. die Bedeutung der Konz. der Laugen, des NH_3-Partialdruckes, der CO_2-Konz. in der fl. u. Dampfphase für den Ammoniaksodaprozeß. — Nach einer Literaturübersicht folgt die Angabe eigener Ergebnisse in zahlreichen Tabellen u. Diagrammen. — Es zeigt sich, daß bei Erhöhung der Temp. die Partialdrucke der Rk.-Teilnehmer rasch zunehmen, daß eine Erhöhung der NH_3-Konz. eine Erniedrigung der Partialdrucke von CO_2 u. H_2O-Dampf zur Folge hat u. daß die Erhöhung der CO_2-Konz. in Lsg. eine Partialdruckerniedrigung von NH_3 u. H_2O verursacht. — Es ist daher zur Begünstigung der NH_3-Absorption u. zur Gewinnung hochprozentiger Lsgg. notwendig, besonders wenn bei der Fabrikation kein genügend kaltes W. zur Abkühlung zur Verfügung steht, die Menge der in den Absorber gleichzeitig mit NH_3 gelangenden Kohlensäure zu vergrößern, um damit den NH_3-Partialdruck über der Lsg. herabzusetzen. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlennosti] **6**. 1483—97. 15/10. 1929. Lab. f. chem. technol. Prozesse d. Inst. f. angew. Mineralogie.) GURIAN.

N. F. Juschkewitsch, I. N. Schokin, W. S. Olenjew und **D. J. Itkina**, *Untersuchungen der Einzelstadien des NH_3-Sodaprozesses im Laboratorium.* III. (II. vgl. vorst. Ref.) Die partiellen Gleichgewichtsdrucke von NH_3, H_2O u. CO_2 über den ammoniakhaltigen Lsgg. verschiedener Konz. werden gemessen, u. ihre Abhängigkeit von der Temp. festgestellt. Auch die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der CO_2-Absorption von der Temp. wird ermittelt. — Techn. Maßnahmen u. weitgehendste Betriebsänderungen werden vorgeschlagen, die es gestatten, hochkonz. Lsgg. zu bereiten, u. das Fertigprod. um 10% zu verbilligen. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlennosti] **6**. 1570—85. 1929.) GURIAN.

A. M. Tanchilewitsch, *Adsorptionsvermögen von Tonen für Neutralsalze.* Ein Kyschtymer Ton (65,62% SiO_2, 17,38% Al_2O_3, 3,18% CaO, 0,07% MgO u. 1,83% Fe_2O_3) wurde auf das Adsorptionsvermögen für NaCl, $MgSO_4$, $BaCl_2$, $Al_2(SO_4)_3$ u. $CaCl_2$ untersucht. Die Adsorption der Kationen ist an sich klein, sie wächst aber mit der Konz. der Salzlsg. Anionen werden nicht adsorbiert, so daß die Adsorption selektiv verläuft. (U. S. S. R. Scient.-techn. Dpt. Supreme Council National Economy No. **165**. Transact. State Exp. Inst. Silicates No. 21. 53—57. 1927.) SCHÖNFELD.

P. N. Grigorjew, *Tone als Adsorptionsmittel.* Aus der Zus. der verschiedenen für die Ölentfärbung usw. verwendeten wss. Tone u. des *Floridins* folgte, daß zwischen der chem. Zus. u. der Adsorptionskraft keine Beziehung besteht. Ein kaukas. „*Bentonit*" (37,39% SiO_2, 11,46% Al_2O_3, 1,98% Fe_2O_3, 18,01% CaO, 3,42% MgO, 0,13% TiO_2) zeigte nur geringe Entfärbungskraft. (U. S. S. R. Scient.-techn. Dpt. Supreme Council National Economy No. **165**. Transact. State Exp. Inst. Silicates No. 21. 59—66. 1927.) SCHÖNFELD.

I. S. Jelakow, *Entfärbung von pflanzlichen Ölen und Mineralölen und von tierischen Fetten mit Tonen.* Die mit verschiedenen russ. Tonsorten vorgenommenen Entfärbungsverss. (Cottonöl, Sonnenblumenöl, Solaröl, Talg usw.) ergaben folgendes: Der MgO-Geh. des Tons steht in keiner Beziehung zum Entfärbungsvermögen. Kryst. Tone entfärben weniger gut, als kolloidale; magere Tone besser als fette. Die Entfärbungsleistung ist auch von der Viscosität der Fl. abhängig; W.-Geh. des Tons wirkt hindernd. Die mit Ton entfärbten Öle neigen mehr zur Ranzidität als vor dem Bleichen. Die JZ. von *Sonnenblumenöl* (128,5) sank nach Behandeln mit russ. Tonarten auf 113,55 bis 65,8. (U. S. S. R. Scient.-techn. Dpt. No. **165**. Transact. State Exp. Inst. Silicates No. 21. 67—72. 1927.) SCHÖNFELD.

Wilhelm Bachmann, Seelze bei Hannover, *Herstellung reiner Flußsäure.* Das mittels Säure aus dem rohen Flußspat freigemachte Gasgemisch aus HF u. SiF_4 wird mittels F-Verbb. (ausgenommen KF) in Fluorid bzw. Silicofluorid u. freie Säure zerlegt. Aus dem damit gebildeten Fluorid bzw. Silicofluorid wird mehr oder weniger freie HF erzeugt u. die eingangs benötigten F-Verbb. werden zurückgebildet. — Ein zur Durchführung des Verf. geeigneter App. wird beschrieben. (**Oe. P. 117 010** vom 21/12. 1925, ausg. 25/3. 1930.) Drews.

Elko Chemical Co., West Virginia, übert. von: **George J. Schudel**, Nitro, *Herstellung von Phosphoroxychlorid und Thionylchlorid.* Man läßt ein Gemisch von SO_2 u. Cl in fl. Zustand auf in einer Fl. gel. oder suspendierten P einwirken. (**A. P. 1 753 754** vom 18/11. 1926, ausg. 8/4. 1930.) Drews.

Erich Thilo und **Adolf Heicke**, Deutschland, *Dicalciumphosphat.* Zu Lsgg. von $Ca_3(PO_4)_2$ in wss. SO_2 wird unter Durchleiten von Luft HCl gegeben, bis kein SO_2 mehr entweicht. (**F. P. 677 191** vom 22/6. 1929, ausg. 5/3. 1930.) Kühling.

Bradley-Mc Keefe Corp., New York, übert. von: **Linn Bradley**, Montclair, New Jersey, und **Edward P. Mc Keefe**, Plattsburgh, N. Y., *Kaustifizieren von Natriumcarbonat enthaltenden Laugen.* Na_2CO_3 u. C enthaltende Laugen werden mit zur Kaustifizierung nicht ausreichenden Mengen $Ca(OH)_2$ behandelt u. sodann vom abgeschiedenen $CaCO_3$ u. C filtriert. Die erhaltene Lsg. wird nunmehr mit überschüssigem $Ca(OH)_2$ behandelt, wobei vollständige Klärung stattfindet. Das Filtrat vom Kalkschlamm wird auf NaOH verarbeitet, während der zuletzt erhaltene Kalkschlamm zur erstmaligen Behandlung der Na_2CO_3-haltigen Laugen dient. — Das Verf. eignet sich besonders zur Aufarbeitung der Natroncelluloselaugen. (**A. P. 1 754 208** vom 20/10. 1926, ausg. 8/4. 1930.) Drews.

Victor Wintsch jr., Schweiz, *Bleichen.* Man setzt den Chloraminbädern geringe Mengen von Salzen des Mg oder der Erdmetalle, Magnesium- oder Aluminiumbiphosphat, -pyrophosphat zu; hierdurch wird die Bleichwrkg. des Chloramins beschleunigt. (**F. P. 671 457** vom 14/3. 1929, ausg. 13/12. 1929.) Franz.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

S. D. Tschetwerikow, *Tschardachliner feuerfeste Tone.* Der aus Tschardachlu, Ganshiner Gouv., stammende Ton besteht aus 19% *Quarz* u. 73% *Kaolin.* Der Ton ist für die Fabrikation gewisser Schamottesorten geeignet. (U. S. S. R. Scient.-techn. Dpt. Supreme Council National Economy No. **165**. Transact. State Exp. Inst. Silicates No. 21. 5—14. 1927.) Schönfeld.

P. P. Budnikow, *Herstellung von Tonen, die durch Wasser nicht weggewaschen werden.* An einem roten Ton (76,85% SiO_2, 7,09% Al_2O_3, 7,25% Fe_2O_3, 0,55% CaO) wurde der Einfluß der Behandlung mit Alkalien, neutralen u. sauren Salzen u. Säuren auf die Wasserfestigkeit untersucht. Das beständigste Material wird auf Zusatz von 3—6% H_3PO_4 erhalten. Gute Resultate wurden auch bei Ersatz der H_3PO_4 durch entsprechende Mengen *Phosphorit* u. H_2SO_4 erhalten, ebenso durch Zusatz von *Superphosphat* + H_2SO_4 im Gemisch mit Asbestfasern. Die Wasserfestigkeit der Tone nimmt ab mit zunehmendem SiO_2-Geh. Die Menge des Zusatzes an Phosphorit u. H_2SO_4 richtet sich nach der Tonsorte. Die Wasserfestigkeit eines *Kaolins* sank dagegen nach Zusatz von H_2SO_4 u. H_3PO_4. Ebensowenig konnte die Wasserfestigkeit des Kaolins durch Zusatz von $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$ u. $CaCO_3$ + H_2SO_4 bzw. H_3PO_4 erhöht werden. (U. S. S. R. Scient.-techn. Dpt. Supreme Counil National Economy Nr. **165**. Transact. State Exp. Inst. Silicates Nr. 21. 97—106. 1927.) Schönfeld.

I. W. Smirnow, *Schwindung der feuerfesten Tone beim Trocknen.* Es wurde die Volumabnahme von 12 russ. Tonen beim Trocknen untersucht. Näheres im Original. (U. S. S. R. Scient.-techn. Dpt. Supreme Council National Economy Nr. **165**. Transact. State Exp. Inst. Silicates Nr. 21. 29—39. 1927.) Schönfeld.

W. T. Ssapjego, *Beziehung zwischen der Feuchtigkeit und der Schwindung von Ton und Ton-Sandgemischen beim Trocknen.* Beim Trocknen erfolgt anfänglich eine Abnahme der linearen Ausmaße, hierauf findet eine weitere Gewichtsabnahme ohne Volumänderung statt, unter Bldg. von Poren zwischen den Tonkörnern. ((U. S. S. R. Scient.-techn. Dpt. Spureme Council National Economy Nr. **165**. Transact. State Exp. Inst. Silicates Nr. 21. 41—52. 1927.) Schönfeld.

A. S. Tal, *Versuche zur Reinigung von Ton durch Elektrophorese.* Es wird über

Verss. zur Reinigung von Gluchow-Ton durch Elektrophorese berichtet. Die Zus. der Tone vor u. nach Reinigung u. der Einfluß der Reinigung auf die mechan. u. keram. Eigg. des Tons sind tabellar. zusammengestellt. (U. S. S. R. Scient.-techn. Dpt. Supreme Council National Economy No. **165**. Transact. State Exp. Inst. Silicates No. 21. 115—31. 1927.) Schönfeld.

B. S. Schwetzow, *Über die Plastizität des Tons.* Die Auerbachsche Formel (Ann. d. Phys. u. Ch. **45**. [1892] 277) läßt sich für die Best. der Tonplastizität zum Ausdruck $F = l - l_0/l_0 \cdot 100$ vereinfachen (F = Resistenzgrenze, l = Länge des Körpers nach Zerreißen, l_0 = ursprüngliche Länge). (U. S. S. R. Scient.-techn. Dpt. Supreme Council National Economy Nr. **165**. Transact. State Exp. Inst. Silicates Nr. 21. 15 bis 20. 1927.) Schönfeld.

B. S. Schwetzow und **K. G. Jelschankin**, *Über die Wasserfestigkeit der Tone.* Durch Behandeln mit H_2SO_4 kann man die Resistenz von Ton gegen W. sehr stark erhöhen; sie führt ferner zu einem neuen Typ von feuerfesten Tonen. Die mit H_2SO_4 behandelten Tone nennen Vff. „Keramolit", mit H_2SO_4 unter Zusatz von Faserstoffen (Asbest) behandelte Tone werden „Keramofaserit" genannt. (U. S. S. R. Scient.-techn. Dpt. Supreme Council National Economy Nr. **165**. Transact. State Exp. Inst. Silicates Nr. 21. 73—89. 1927.) Schönfeld.

P. N. Grigorjew und **P. I. Galkin**, *Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Tone bei Zimmertemperatur.* (Vgl. vorst. Ref.) Mit mehreren Tonsorten ausgeführte Verss. zur Herst. der „Keramolite" ergaben, daß man die Wasserfestigkeit von CaO-armen Tonen durch Behandeln mit H_2SO_4 nicht erhöhen kann. Aber auch bei einem hohen CaO-Geh. gelingt es nicht mit allen Tonen wasserfeste Prodd. mittels H_2SO_4 herzustellen. (U. S. S. R. Scient.-techn. Dept. Supreme Council National Economy Nr. **165**. Transact. State Exp. Inst. Silicates Nr. 21. 91—95. 1927.) Schönf.

P. I. Galkin, *Zunahme des Volumens beim Abbrennen von Tonziegeln.* Es wurde das Verh. mehrerer Tonsorten beim Abbrennen untersucht u. die Volumänderungen tabellar. zusammengestellt. (U. S. S. R. Scient.-techn. Dpt. Supreme Council National Economy No. **165**. Transact. Stat. Exp. Inst. Silicates No. 21. 107—10. 1927.) Schönf.

A. Simon und **W. Vetter**, *Systematische Untersuchungen über das Verhalten der löslichen Salze beim Brennen in Tonen, ein Beitrag zur Frage der Ausblühungen.* I. Mitt. Zur Aufklärung des Auftretens von Ausblühungen verschiedenster Art, wie sie an Ziegeln beobachtet werden, wurde das Verhalten von Tonen mit Zusätzen von l. Salzen beim Brennen untersucht. Als Vers.-Ton fand eine dem Großbetrieb entnommene Mischung von Lößlehm mit Letten, sowie Zettlitzer Kaolin Verwendung. Ein Zusatz von Chloriden (KCl, NaCl, $MgCl_2$ u. $CaCl_2$) zum Ton ergab, daß dieselben nach dem Brennen keine Ausblühungen infolge ihrer Zers. bzw. Verflüchtigung bei Tempp. über 750° veranlassen können. — Das Verh. von Sulfaten (Na_2SO_4, K_2SO_4, $MgSO_4$ u. $CaSO_4$) beim Brennen in kalkhaltigem Ton äußert sich dahin, daß sie im allgemeinen durch den Brennprozeß schwerer verflüchtigt u. zers. werden als die Chloride. Andererseits aber eine Umsetzung sowohl der Alkalisulfate als auch des $MgSO_4$ zu $CaSO_4$ statthat. Letzterer ist auch bei 7-std. Brennen bei 1000° nicht völlig zu zerstören u. deshalb für die Ausblühungen besonders gefährlich. — Im Kaolin verhalten sich die Sulfate wesentlich anders. Oberhalb 600° verflüchtigen bzw. zersetzen sich die Sulfate der Alkalien u. des Magnesiums u. sind nach 7-std. Brennen nur noch in minimaler Konz. nachweisbar. Das $CaSO_4$ ist dagegen unter gleichen Bedingungen noch in ausblühfähigen Mengen festzustellen u. erst nach 7-std. Brennen auf 1170° praktisch völlig zersetzt. Ein frühsinternder $CaCO_3$-freier Ton mit Fe_2O_3-Geh. zeigte Sulfaten gegenüber ein ähnliches Verh. wie der Kaolin. (Ber. Dtsch. keram. Ges. **11**. 12—25. Jan. 1930. Stuttgart, Techn. Hochschule.) Klever.

A. Simon und **W. Vetter**, *Systematische Untersuchungen über das Verhalten von löslichen Salzen beim Brennen in Tonen, ein Beitrag zur Frage der Ausblühungen.* II. *Das Verhalten von Salzgemischen beim Brennen in Tonen.* (I. vgl. vorst. Ref.) Es werden Gemische von Sulfaten u. Chloriden in kalkhaltigem, kalkfreiem, frühsinterndem u. reinem Ton bzw. Zettlitzer Kaolin bezüglich der ausblühfähigen Anteile nach dem Brennen untersucht. Die Wrkg. eines Zusatzes von NaCl im Gemisch mit Mg-, Ca-, Na-, K-Sulfaten zum Ton äußert sich beim Brennen darin, daß es eine sehr weitgehende Zers. aller untersuchten Sulfate hervorruft, die stark mit zunehmender NaCl-Konz. wächst. Diese Zers. wirkt sich erst im Temp.-Intervall von 750—1000° aus, obwohl bereits bei 750° nur noch Spuren von Cl nachweisbar sind. Vff. nehmen an, daß dem Na_2O der Hauptanteil bei der entsulfatisierenden Wrkg. zukommt. — Die Einw. von

$MgCl_2$ u. $CaCl_2$ auf $CaSO_4$ ist analog dem NaCl, wenn auch nicht so ausgeprägt. Verss. mit Zusatz von Soda an Stelle von Chloriden ergaben nur eine ganz unbedeutende entsulfatisierende Wrkg. auf den Sulfatgeh. der Ziegeltone, so daß der metall. Anteil allein für die Erklärung der Sulfatzers. ausreicht. — Die Unters. des Verh. von Chloriden u. Sulfaten im Kaolin ergab, daß durch Zusatz von Chloriden zu einem mit Sulfat vermischten Kaolin keine weitgehendere Zers. stattfindet, als die beim Brennen von Kaolin mit $CaSO_4$ allein vor sich gehende. Als primäre Umsetzungsprodd. der Chloride kommen somit nur die sog. den Ton verunreinigenden Substanzen, die dem Kaolin fehlen, in Betracht, die ihrerseits dann nach Veränderung durch die Chloride sekundär Entsulfatisation veranlassen. Eine Bestätigung dieser Vorstellungen ergaben Verss. mit $CaCO_3$-freien, stark Fe_2O_3-haltigen Tonen. — Verss. in einem Ringofen mit Normalziegelton u. Salzzusätzen zeigten, daß NaCl auch in SO_2-haltiger Atmosphäre stark entsulfatisierend wirkt, aber die Endkonz. an SO_3 nicht so weitgehend herabzusetzen vermag, wie in der SO_2-freien Brennphase. — Der Zusatz von NaF, CaF_2 zum Ziegelton beim Brennen im Ringofen setzt gleichfalls den SO_3-Geh. stark herab, während AlF_3 nur eine geringe Einw. erkennen ließ. — Da bei den Ausscheidungen aus grobkeram. Gut unter dem Einfl. der Witterung neben $CaSO_4$ auch Mg- u. Alkalisulfate nachgewiesen worden sind, nach vorhergehendem aber $MgSO_4$ primär nicht mehr vorliegen dürfte, wurde die Einw. der Salze aufeinander in wss. Lsgg. untersucht. Gemenge von $CaSO_4$ mit Mg-Silicat bzw. MgO ergaben in W. an den Berührungsflächen des Wasserspiegels mit der Becherwand krystalline Ausscheidungen, die neben Sulfat u. Ca auch Mg enthielten. Löslichkeitsverss. ergaben gleichfalls, daß Umsetzungen zwischen $CaSO_4$ u. Mg-Silicat bzw. MgO stattfinden. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **186**. 225—50. 23/1. 1930. Stuttgart, Techn. Hochsch.) Klever.

A. Fioletowa, *Aktive Kieselsäure. Lösliche Kieselsäure in Tonen.* Vf. untersuchte das Verh. der einen Bestandteil der Klinker von n. Portlandzement bildenden Tone gegen n. HCl u. beim Glühen. Die mit Gluchow u. -Tscherbakul-Ton ausgeführten Verss. ergaben, daß die Löslichkeit der Ton-SiO_2 in n. HCl sehr gering ist, insbesondere nach Glühen. Beim Behandeln von unzers. Ton enthaltendem Portlandzementklinker mit HCl wird prakt. kein SiO_2 in Lsg. gehen. Die Löslichkeit der Ton-SiO_2 nimmt bis 500° zu; beim Erhitzen des Tons auf 1300—1500° wird das SiO_2 völlig unl. (U. S. S. R. Scient.-techn. Dpt. Supreme Council National Economy Nr. **165**. Transact. State Exp. Inst. Silicates Nr. 21. 111—13. 1927.) Schönfeld.

F. R. Mc Millan, *Dauerhafter Beton. Verwendungsarten.* Fortsetzung v. C. **1929**. II. 1730. (Concrete **35**. 42. Nov. 1929.) Salmang.

Richard Grün, *Traß und Sandmehl als Mörtelzusatz.* An Portland- u. Hochofenzementen wird die Wrkg. von Traß- u. Sandzusatz untersucht. Zusatz von Traß bis zu 40% erhöht die Festigkeit u. die Widerstandfähigkeit gegen aggressive Einflüsse, Ersatz von Zement durch Traß wirkt verschlechternd. Sandmehl unterscheidet sich nur bei $MgSO_4$-Lagerung. Portland- u. Hochofenzement verhalten sich ähnlich, bei Portlandzement sind die Festigkeitsherabsetzungen geringer. Traßzusatz wirkt hauptsächlich durch Verdichtung. Zusammenmahlen des Traß- oder Sandmehles mit dem Zement ist nutzlos. (Chemie d. Erde **5**. Linck-Festschrift 113—45. 1930. Düsseldorf, Forschungsinst. d. Hüttenzementind.) Trömel.

H. W. Leavitt, J. W. Gowen und **L. C. Jenness**, *Der Einfluß von Aluminium auf die Mörtelfestigkeit.* (Vgl. C. **1927**. II. 1194.) Es wird der Einfluß des Al-Gehaltes der natürlichen Sande auf die Druckfestigkeit von Mörteln untersucht. Es zeigte sich, daß die Festigkeit mit steigendem Al-Geh. wächst. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington **15**. 740—42. Sept. 1929.) Klever.

H. W. Leavitt, J. W. Gowen und **L. C. Jenness**, *Über den gemeinsamen Einfluß von Eisen und Aluminium in den natürlichen Sanden auf die Mörtelfestigkeit.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Unters. zeigt, daß die Elemente Fe u. Al gemeinsam oder auch jedes für sich einen wesentlichen Einfluß auf die Festigkeit der Mörtel ausüben, wobei mit steigendem Geh. dieser Elemente auch die Festigkeit des Mörtels wächst. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington **15**. 742—43. Sept. 1929.) Klever.

P. N. Grigorjew, *Bestimmung der Reaktion von Tonen und Kaolinen.* 200 g Ton werden mit 1 l W. ausgezogen u. die Lsg. mit 0,01 n. Säure oder Lauge gegen Phenolphthalein u. Methylorange titriert. (U. S. S. R. Scient.-techn. Dpt. Supreme Council National Economy Nr. **165**. Transact. State Exp. Inst. Silicates Nr. 21. 133—36. 1927.) Schönfeld.

S. W. Rodin, *Vergleich der Methoden von Dummler, A. Ssokolow und Engler zur Bestimmung der Plastizität von Tonen.* Die Methode von SSOKOLOW, beruhend auf der Messung der Zeit, die zum Zerfall eines bei 100° getrockneten Tonkegels in W. notwendig ist, ist den Methoden von DUMMLER u. der viscosimetr. Methode von ENGLER zwar überlegen, jedoch nicht frei von subjektiven Beobachtungsfehlern. Ton von Woronesh ist als plast., Ton von Tschebarkulsk als spröde befunden worden. (U. S. S. R. Scient.-techn. Dpt. Supreme Council National Economy Nr. **165**. Transact. State Exp. Inst. Silicates Nr. 21. 21—23. 1927.) SCHÖNFELD.

N. K. Lachtin, *Apparat von A. G. Gagarin zur Bestimmung der Plastizität von Tonen.* Die Einzelheiten des für die Unters. der Elastizität u. Plastizität von Tonen gut geeigneten App. sind im Original nachzusehen. (U. S. S. R. Scient.-techn. Dpt. Supreme Council National Economy Nr. **165**. Transact. State Exp. Inst. Silicates Nr. 21. 25—27. 1927.) SCHÖNFELD.

Joseph William Mellor, Stoke-on-Trent, England, *Herstellung glasierter keramischer Erzeugnisse in einem Brande.* (**D. R. P. 496 320** Kl. 80 b vom 7/2. 1926, ausg. 16/4. 1930. E. Prior. 9/3. 1925. — C. **1927**. I. 1632 [F. P. 611 735].) KÜHLING.

L. Allen, Stoke-on-Trent und **E. C. Deering**, New Barnet, England, *Verzieren von irdenen oder Glasgegenständen, emailliertem Eisen u. dgl.* mittels Abziehverf. Das Abziehpapier wird mit mehreren übereinander angeordneten Lagen von Metall- oder anderen flüchtige u. harzartige Bestandteile enthaltenden Farben bedeckt. Die zu verzierenden Gegenstände werden mit W. befeuchtet, das Abziehpapier aufgebracht u. das Ganze dann auf 50—70° erhitzt oder das Muster durch Reiben des Abziehpapiers mit einem h. Tuch auf den zu verzierenden Gegenstand übertragen u. das Papier heruntergewaschen. (**E. P. 317 411** vom 16/3. 1928, ausg 12/9. 1929.) KÜHLING.

Carborundum Co., Niagara Falls, V. St. A., übert. von: **Roger Del. French**, Montreal und **Herbert W. Read**, Stonehaven, Kanada, *Schleifsteine.* Schmelzzement, Sand u. W. werden gemischt, die Mischungen geformt, nach dem Abbinden getrocknet u. in geschmolzenen Schwefel getaucht. (**Can. P. 273 496** vom 28/3. 1925, ausg. 30/8. 1927.) KÜHLING.

Ernst Meier, Bochum, *Brennen von Zement* u. ähnlichen Stoffen, 1. dad. gek., daß das Brenngut mit mindestens einem Teil der Verbrennungsluft in eine nur einseitig offene, vorzugsweise liegende Drehtrommel geblasen wird. — 2. Vorr. zur Ausübung des Verf. nach Anspruch 1, dad. gek., daß die Drehtrommel die Form eines Kegelstumpfes mit der Basis an der Einblaseseite behitzt. — Die Mischung von Brenngut u. Brennstoff kann außerhalb der Düsen innerhalb der Brennkammer erfolgen. (**D. R. P. 477 212** Kl. 80 c vom 11/12. 1927, ausg. 3/6. 1929.) KÜHLING.

Ernst Meier, Bochum, *Brennen von Zement* nach Patent 477 212, dad. gek., daß die Temp. in der Stauzone des Ofens auf etwa 2200° zwecks Herst. von Schmelzzement gesteigert wird. — Bei dem Ofen nach dem Hauptpatent ist die Temp.-Grenze durch feste, fl. oder gasförmige Brennstoffe erreichbar. (**D. R. P. 485 977** Kl. 80 c vom 24/1. 1928, ausg. 8/11. 1929. **Zus. zu D. R. P. 477 212; vorst. Ref.**) KÜHLING.

V. Lefebure, London, *Gips.* Bei der Bereitung von Gips aus natürlichem Anhydrit werden an Stelle von Doppelsalzen deren Bestandteile u. zwar auch in Mengen zugesetzt, welche nicht den in den Doppelsalzen vorhandenen Mengen entsprechen. (**E. P. 317 672** vom 22/10. 1928, ausg. 12/9. 1929. **Zus. zu E. P. 236 695; C. 1925. II. 2291.**) KÜHLING.

A. H. Tyler, London, *Straßen- und Bodenbelagstoffe.* Gemische von Granitsand o. dgl., Kalksteinstaub, gekörntem Glas oder Quarz u. Torfstaub oder Holzmehl werden mittels Bitumina gebunden u. gegebenenfalls zu Steinen geformt, welche, um sich besser in Zementböden einbetten zu lassen, seitlich abgeschrägt, gefurcht o. dgl. sein können. (**E. P. 317 527** vom 18/5. 1928, ausg. 12/9. 1929.) KÜHLING.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

—, *Das neue Eisenhütteninstitut der Sächsischen Bergakademie in Freiberg.* (Stahl u. Eisen **50**. 469—77. 10/4. 1930.) WILKE.

Ed. Maurer und **W. Bischof**, *Zur geschichtlichen Entstehung des Herdofenverfahrens.* Im Gegensatz zu der allgemeinen Auffassung wurde das Regenerativprinzip in seiner Anwendung bereits von ROBERT STIRLING 1816 dargestellt. FRIEDRICH SIEMENS hat die Tragweite dieses Grundsatzes in seiner Anwendung auf Flammöfen erkannt.

WILHELM SIEMENS schuf, hierauf aufbauend, den Regenerativofen. Die Einführung des Ofens in die Stahlindustrie — trotz der Erfolge in der Glasindustrie — blieb zunächst ohne prakt. Erfolg, bis PIERRE MARTIN mit Hilfe des SIEMENSschen Ofen 1865 sein Roheisen-Schrottverf. schuf. (Stahl u. Eisen **50**. 477—84. 10/4. 1930. Freiberg, Sa., Sächs. Bergakad.) WILKE.

E. T. Lanham, *Unterricht in der Wärmebehandlung.* Eine Beschreibung, wie die Universität Illinois diesen Lehrgegenstand behandelt u. welche Einrichtung dazu benutzt wird. (Iron Age **125**. 915—17. 27/3. 1930. Urbana [Ill.], Univ. Illinois.) WIL.

E. W. Britzke und **I. W. Schmanenkow**, *Reduktion von Eisenerzen beim Verkoken mit Steinkohle.* Verss. zur Red. von *Eisenerzen* durch Verkoken mit Steinkohle führten zu folgenden Ergebnissen: Die Red. verläuft zu 80—90% bis zum Metall, zu 15—5% zum Oxydul. Die Red. findet auf Kosten des C, H_2 u. CH_4 statt. Bei Erhöhung des Erzgeh. des Gemisches mit Kohle sinkt der H_2- u. steigt der CO- u. CO_2-Geh. der Gase. Der erhaltene Koks ist um so pulverförmiger, je mehr Eisenerz angewandt worden ist. (Mineral. Rohstoffe [russ.: Mineralnoje Ssyrje] **5**. 86—91. 1930. Moskau, Inst. angew. Mineral.) SCHÖNFELD.

Wolfgang Klose, *Über die Verwendung von Ölsand in der Stahlgießerei.* An Hand von Beispielen wird die Verwendung von Ölsand als Kern- u. Modellsand in der Stahlgießerei beschrieben. (Gießerei **17**. 384—86. 18/4. 1930. Düsseldorf.) LÜDER.

J. T. Mac Bain, *Die Eisenlegierungen als Faktoren bei der Stahlgewinnung.* Die Ferrolegierungen, die Legierungsstähle (Mn, Si, Cr, Ni, W, V u. Mo) u. die zu verwendenden Erze werden kurz skizziert. (Canadian Chem. Metallurgy **14**. 80—84. März 1930. Niagara Falls [N. Y.], Union Carbide Co.) WILKE.

E. E. Thum, *Mittlerer Manganstahl für nahtlose Röhren.* 3 Stahlreihen sind in Amerika zugelassen mit Zugfestigkeiten von 48000 (0% Mn), 70000 (0,35—1,50% Mn) u. 75000 (0,35—1,50% Mn). (Iron Age **125**. 1075. 10/4. 1930.) WILKE.

T. D. Yensen, *Elektrolytisches Eisen aus sulfidischen Erzen.* Nach Vf. Ansicht ist die Gewinnung elektrolyt. Fe nicht das Ziel der Wünsche, sondern nur eine Zwischenstufe, denn der gel. O_2 in dieser Fe-Sorte ist außerordentlich schwer zu entfernen. Elektrolyt. Fe wird als solches für magnet. Zwecke daher keine große Verwendung finden, sondern nur als Schmelzgrundlage für Legierungen, wie Si-Fe, Al-Fe, Ni-Fe, Co-Fe, ternäre oder quaternäre Legierungen, sofern es in dieser Hinsicht preislich mit dem Armco-Fe konkurrieren kann. (Mining and Metallurgy **11**. 212—13. April 1930. Pittsburgh [Pa.], Westinghouse Electric & Manufacturing Co.) WILKE.

A. S. Schachmuradow, *Nochmals über das Chlorverfahren zur Raffinierung von Blei.* (Vgl. C. **1930**. I. 2951.) Vf. berichtet über die Einführung des Chlorverf. in der amerikan. Bleiraffinerie Omaha (Nebraska). 225 t Werkblei wurden bei 450° in 3 Stdn. raffiniert; Cl_2-Verbrauch war 0,6% des Pb-Gewichts u. entsprach der zur Bindung der Verunreinigungen benötigten Cl_2-Menge. Die Vorzüge des Verf. sind: 1. hohe Qualität des Pb, 2. sehr geringe Pb-Verluste, 3. fast vollständige Entfernung von Zn in Form von $ZnCl_2$, 4. 6-fache Verkürzung der Raffinationsdauer. (Mineral. Rohstoffe u. Nichteisenmetalle [russ.: Mineralnoje Ssyrje i Zwetnyje Metally] **4**. 972—74. 1929.) ANDRUSSOW.

William E. Greenwalt, *Elektrolytisches Kupfer aus Kupferkonzentrat.* Das Auslaugen u. die Elektrolyse können jedes Problem fast aller Konzentrate lösen. Zuerst wird das Rösten des Konzentrats zwecks späteren Auslaugens behandelt. Hierbei muß darauf gesehen werden, daß die höchste Cu-Extraktion erreicht wird, gleichgültig wie die Löslichkeit des Fe sich dabei ändert, die unter den Bedingungen immer hoch ist. Das Auslaugen u. die Elektrolyse einer $CuSO_4$-Lsg. ergeben keine Schwierigkeiten. Nur Ferri-Eisen kann u. U. durch seine schädliche Wrkg. auf die Stromausbeute zu einer Abänderung des Verf. führen. Wenn das Konzentrat 30—35% Cu mit einem entsprechenden Fe- u. S-Geh. enthält, so wiegt der ausgelaugte Rückstand nicht mehr als die Hälfte des ursprünglichen Konzentrats. Er besteht neben Au, Ag, Pb u. etwas Cu vor allem aus Eisenoxyd u. SiO_2 u. wird abfiltriert, gewaschen, mit Pb-Konzentrat gemischt u. gesintert. Es wird eine selbstfließende Charge im Pb-Hochofen erhalten, die weiter aufgearbeitet wird. Es folgen dann nähere Betriebseinzelheiten u. der Kostenüberschlag. (Engin. Mining World **1**. 183—86. April 1930.) WILKE.

O. F. Hudson, **T. M. Herbert**, **F. E. Ball** und **E. H. Bucknall**, *Die Eigenschaften von Feuerunterlagsplatten und -blechen bei Lokomotiven. Die Oxydation arsenhaltigen Kupfers und die Wirkungen kleiner Mengen zugesetzter Elemente auf die Er-*

weichungstemperatur und mechanischen Eigenschaften des Kupfers. Die Arbeit beschäftigt sich mit einigen Ergebnissen metallurg. Interesses bei der Unters. von kupfernen Stehbolzen an Lokomotiven. Sie zerfällt in 2 große Teile. Im ersten werden die Verhältnisse betrachtet, die in einem Lokomotivfeuerraum herrschen u. die die hauptsächlichsten Ergebnisse der Unters. der Ursachen des Abbrandes der Spreizenköpfe im Dienst kurz mitgeteilt. Der 2. Teil zeigt die Ergebnisse einer Unters. der Oxydation von As-haltigem Cu in Feuerraumatmosphären, die Eigg. des oxyd. Spanes u. die Wrkg. der Undichtigkeiten, sowie vorläufige Ergebnisse einer Unters. der Erweichungs- u. elast. Eigg. kaltbearbeiteten Cu mit kleinen Prozentgehh. an andern Elementen. Aus allen Unterss. schließen Vff., daß der stärkste Abbrand der Spreizenköpfe durch die Wrkg. des W. hervorgerufen wird, das zwischen den Stützen u. Platten durchleckt, trotzdem zuerst Cu-Oxydation eintritt. Die Oxydationsgeschwindigkeit von As-haltigem Cu in reiner, trockner Luft zwischen 300—600° gehorcht demselben Gesetz, das von andern Forschern bei Elektrolyt-Cu sowohl bei hohen wie tiefen Tempp. festgestellt worden ist. Der Einfluß der Temp. auf die Oxydationsgeschwindigkeit ist größer als der Einfluß kleinerer Änderungen im Geh. an CO_2, CO oder O_2 in der oxyd. Atmosphäre. Die Ggw. von 0,47% As scheint keinen oder nur geringen Einfluß auf die Oxydationsgeschwindigkeit zu haben. Kleine Mengen HCl u. SO_2 in den Feuerungsgasen beeinflussen die Oxydationsgeschwindigkeit in viel höherem Maße als Änderungen in den relativen O_2-, CO- u. CO_2-Verhältnissen. Bei 400° hat 0,1% SO_2 etwa $^1/_3$ der Wrkg. von Cl_2 unter gleichen Bedingungen. Ruß u. Rauch sind für die Bldg. eines harten, fest anhaftenden Oxyds notwendig. Unter diesen Verhältnissen widersteht der dunkelgraue, bei 260° gebildete Span der späteren Einw. bis 400° ohne merkbare Abnahme der Härte oder Zähigkeit u. wird normalerweise den Bedingungen der Abrasion im Feuerraum genügen. Trotz der niedrigen O_2-Konz. in typ. Feuerraumatmosphären ist der Oxydationsbetrag bedeutend größer als in der Luft oder entsprechenden reinen CO_2-, CO-, O_2- u. N_2-Mischungen bei 260°. Diese Oxydationsbeschleunigung scheint auf die katalyt. Wrkg. kleiner Cl- u. SO_2-Mengen zurückzuführen zu sein. Die Oxydationsgeschwindigkeit bei 260° scheint sich mit großer Schnelligkeit zu vermindern. Das Haftvermögen des Spans ist unabhängig von der Zus. der fl. Leakage. Die im Span bei seiner Bldg. hereingekommenen Mengen S u. Cl sind die Ursachen des Absplitterns des Oxyds u. treten schon bei gewöhnlicher Befeuchtung in Wirksamkeit. Die Ggw. korrodierender Salze im W. ist zum Hervorrufen der Erscheinung nicht notwendig. — Die deutliche Wrkg. sehr kleiner Ag-Mengen auf die Erhöhung der Erweichungstemp. konnte bestätigt werden. Viele andere fremde Elemente, wie Fe, Sn, Mn, Si, erhöhen die Erweichungstemp. in größerem Ausmaße als As. Durch Anlassen bei 300° nach geeigneter Kaltbearbeitung kann eine Proportionalitätsgrenze bei Raumtemp. von über 7 Tonnen je Quadratzoll bei Cu mit 0,05% Ag, bis zu 10 Tonnen bei Cu mit 0,74% Si, über 8 Tonnen bei Cu mit 0,52% Fe u. 16 Tonnen bei Cu mit rund 0,5% Sn erreicht werden. (Journ. Inst. Metals **42**. 221 bis 307. 1929. Brit. Non-Ferrons Metals Res. Assoc.) WILKE.

Francis A. Westbrook, *Zinn und Produktion von Zinn-Küchenutensilien.* Nach einer geschichtlichen Einleitung wird die Zus. der Legierungen der Zinngeräte von früher u. jetzt u. die alte u. neue Herstellungsweise besprochen. Die Arbeitsweise der Derby Silver Co. bei Derby, Conn., wird an Hand von Abb. etwas ausführlicher behandelt. (Metal Ind. [New York] **28**. 64—66. 116—17. März 1930.) WIL.

O. D. Welsch, *Erzprüfung zwecks Gewinnung des Goldgehaltes.* Eine Besprechung der anzuwendenden Aufarbeitungsmethoden je nach der Art des Au-haltigen Erzes. (Canadian Mining Journ. **51**. 60—61. 17/1. 1930.) WILKE.

Siegfried L. Malowan, *Die seltenen Metalle als Legierungsbestandteile.* Eine kurze Übersicht über die bisher bekannt gewordenen Verwendungen. (Metallbörse **20**. 873—74. 19/4. 1930.) WILKE.

E. T. Richards, *Die Herstellung von Aluminium-Vorlegierungen.* Die Herst. der für die Gießerei wichtigen Vorlegierungen *Al-Cu, Al-Mn, Al-Ni, Al-Si, Al-Fe, Al-Cu-Fe* u. *Al-Cu-Mn* wird beschrieben. (Metall **1930**. 65—68. 20/4. Philadelphia, U.S.A.) LÜ.

W. von Eichhorn, *Silumin, aus seiner Entwicklungsgeschichte.* Vf. gibt eine Übersicht über die Entw. der Legierung Silumin (die bekanntlich aus Al u. Si besteht) u. ihr heutiges Anwendungsgebiet. (Mitt. Arbeitsbereich Metallges. Frankfurt/M. **1930**. Nr. 3. 17—21. März. Frankfurt a. M.) LÜDER.

V. Fuß, *Spanlose Formung und Glühbehandlung von Aluminiumlegierungen.* Zu den Formänderungsarbeiten an in festem Zustand vorliegendem Metall ohne Änderung

des Aggregatzustandes u. unter Vermeidung von Schneidarbeit gehören das Tiefziehen, Bördeln, Sicken von Blechen u. das Schmieden bzw. Pressen von kompakten Stücken, das an Rein-Al u. den Al-Legierungen näher beschrieben wird. (Metall-Wirtschaft **9**. 301—04. 4/4. 1930. Köln.) WILKE.

Cyril Stanley Smith, *Eine lufthärtende Kupfer-Kobaltlegierung.* Wird eine Legierung mit 1—5% Co von hohen Tempp., bei denen sie im α-Zustand ist, genügend schnell abgeschreckt, so bleibt sie als homogene feste Lsg. bei Raumtemp. bestehen. Beim Wiedererwärmen auf eine geeignete Temp. tritt durch Ausscheidung submkr. Teilchen eine Härtung ein. Ein langsames Abkühlen von der homogenisierenden Anlaßtemp. verursacht eine direkte Co-Abscheidung, aber die Anzahl der Teilchen ist gering u. von wahrnehmbarer Größe, so daß nur eine geringe Härtewrkg. stattfindet. Es gibt aber eine bestimmte Abkühlungsgeschwindigkeit, die gerade die krit. Zahl u. Größe an Teilchen liefert. Co scheint eine sehr geringe Diffusionsgeschwindigkeit u. daher außerordentlich langsames Wachstum der Teilchen zu haben, trotzdem ist aber die Anfangsgeschwindigkeit der Kernbldg. sehr hoch. Diese ungewöhnliche Vereinigung von Faktoren macht die vorliegenden Legierungen für die Lufthärtung geeignet. Es werden dann die Verss. mit verschiedenen Abkühlungsgeschwindigkeiten geschildert. Mit dem Fall der Abkühlungsgeschwindigkeit erfolgt zuerst ein Anstieg der Härte, dann ein flaches Maximum u. ein allmählicher Fall. Eine Probe, die langsam (krit.) abgeschreckt wird, zeigt beim Wiederanlassen keine oder nur geringe Härteänderung, bis die Temp. erreicht ist, bei der die Teilchen wachsen u. damit eine Erweichung eintritt. Eine schnell abgekühlte Legierung zeigt dagegen ein Ansteigen der Härte beim Wiederanlassen auf die richtige Temp. Auf alle Fälle ist es empfehlenswert, jeder abgeschreckten Probe — auch den langsam abgeschreckten — eine Wiedererwärmung zu geben. Die Zugfestigkeit der gebildeten Legierung ist 51000 lb je Quadratzoll, die Dehnung 20,3% bei 2 Zoll. — Bei den Härteverss. wurde eine besondere Spanbldg. beobachtet. Unter der üblichen Spanschicht zeigte sich eine festhaftende metall. Unterschicht, die durch die O_2-Diffusion durch das feste Metall entstanden zu sein scheint. Sie besteht aus reinem metall. Cu, das mit O_2 gesätt. ist u. einige Co-Oxydteilchen enthält. Das Cu ist in dieser Zone nicht oxydiert. (Mining and Metallurgy **11**. 213—15. April 1930. Waterbury [Conn.], American Brass Co.) WIL.

John H. Russell, *Nickel-Chromlegierungen.* Eine Zusammenstellung des Bekannten. (Metal Ind. [London] **36**. 377—79. 429—32. 434. 4/4. 18/4. 1930.) WILKE.

Siegfried Malowan, *Diamantharte Legierungen.* Vf. gibt eine kurze Übersicht über die Legierungen auf der Basis von Co, Cr u. W, die als Werkzeuge für höchste Schneidleistungen dienen. (Gießerei-Ztg. **27**. 219—20. 15/4. 1930. Berlin.) LÜDER.

J. H. Smith, C. A. Connor und **F. H. Armstrong**, *Die Beziehung zwischen Ermüdung und Überbeanspruchung.* (Iron Coal Trades Rev. **119**. 368—71. 1929. Belfast. — C. **1930**. I. 2616.) WILKE.

A. Nadai, *Der plastische Zustand der Metalle.* Es wird versucht, einige einfache Fälle plast. Fließens zu analysieren u. die Deformation u. die Verteilung der inneren Spannung in Stäben oder in Körpern von einfacher geometr. Form zu beschreiben, wenn das Material über die Elastizitätsgrenze beansprucht wird. (Metal Ind. [London] **36**. 405—06. 11/4. 1930.) WILKE.

Karl B. Thews, *Die Herstellung von Lotdrähten für die Edelmetallindustrie.* Die in der Edelmetallindustrie zur Herst. von Ketten, Ornamenten usw. dienenden selbstlötenden Drähte sind Hohldrähte mit einem Hartlotkern. Vf. beschreibt die Erzeugung solcher Drähte u. empfiehlt einige vom gewöhnlichen Hohldraht abweichende Anordnungen des Lotes. Als Fluß- bzw. Desoxydationsmittel ist an Stelle von Borax der Zusatz von Phosphorkupfer oder von metall. Na vorzuziehen. (Dtsch. Goldschmiede-Ztg. **33**. 164—65. 5/4. 1930. Philadelphia, U.S.A.) LÜDER.

—, *Das Schweißen und Löten von Nickel und Nickellegierungen.* Unter den Löt- u. Schweißverff. für Ni u. seine Legierungen, die einzeln aufgeführt werden, erfordert die autogene Schweißung von Rein-Ni die größte Sorgfalt. Hierzu werden einige Sonderanweisungen erteilt. (Metall **1930**. 69—71. 27/4. Berlin.) LÜDER.

Richard Samesreuther, *Durch Schweißen hergestellte Dampffässer und Druckgefäße, insbesondere aus Kupfer.* (Apparatebau **42**. 85—88. 18/4. 1930. Butzbach.) LÜ.

H. Krause, *Neue rostschützende Metallüberzüge.* (Apparatebau **42**. 91—93. 18/4. 1930. Schwäb. Gmünd.) LÜDER.

L. Davies und **L. Wright**, *Der Schutzwert einiger elektrolytischer Überzüge.* Die 1929 an einer großen Anzahl Proben aus Stahl, Messing, P-Bronze u. Cu angestellten Verss. werden geschildert. Die Proben wurden mit Cd, Zn, Ni u. Cr in Stärken von 0,0001, 0,0005, 0,001 u. 0,002 Zoll plattiert u. darauf beschleunigten Korrosionsprüfungen ausgesetzt. Da VERNON (Journ. Inst. Metals **40** [1928]. 133) festgestellt hat, daß in industriellen Atmosphären das SO_4'' wahrscheinlich ebenso stark für die Korrosion verantwortlich ist wie das Cl', so wurden die Kurzprüfungen auf Korrosion mit NaCl (24 g/l) u. reiner H_2SO_4 (0,05-n.) ausgeführt. Der Cd-Nd. wurde aus einem Bade mit 50 g/l $K_2Cd(CN)_4$, 10 g/l KCN u. 5 ccm/l. Süßholzextrakt, der des Zn aus einem solchen mit 300 g/l $ZnSO_4 \cdot 6\,H_2O$, 12,5 g/l NaCl, je 19 g/l H_3BO_3 u. $Al_2(SO_4)_3 \cdot 8\,H_2O$ u. 6,25 g/l Dextrin, der Ni-Nd. aus 240 g/l $NiSO_4 \cdot 7\,H_2O$, 19 g/l KCl u. 19 g/l H_3BO_3, u. der Cr-Nd. aus 250 g/l CrO_3 u. 2,5 g/l H_2SO_4 hergestellt. Aus den Verss. ist folgendes zu schließen: Von den Nichteisenmetallen gewährten die Zn- u. Cd-Ndd. auf Nichteisenmetallen gegen die beiden Korrosionsarten wenig Schutz. Andererseits verhielten sich Ni u. Cr in beiden Fällen gut. Der stärkere Ni-Nd. von 0,002 Zoll ergab den besten Widerstand von den Nichteisenbasismetallen. Auf Stahl wurde festgestellt, daß die Schutzarten des Cd u. Zn sich wesentlich von denen des Ni u. Cr unterschieden. Der H_2SO_4-Prüfung unterworfen, ergab Cd einen besseren Schutz als ein Zn-Überzug der gleichen Stärke, beim Chloridsprühvers. verhielten sich aber die dünneren Zn-Überzüge günstiger als die entsprechenden aus Cd. Bei den stärkeren Ndd. war wenig Unterschied in der schützenden Wrkg. festzustellen. Die Cr-Ndd. aller Stärken erwiesen sich zum Schutz von Stahl bei beiden Prüfungen als wertlos. Bei Ni-Überzügen kann irgendein dauernder Schutz nur vom stärksten Überzug mit 0,002 Zoll erwartet werden. Die schützende Wrkg. dieser Stärke war viel größer als der Proportionalität der Stärke entsprach. Die Vff. stellen fest, daß es unmöglich ist, einen besonderen Überzug zu empfehlen, da die Wahl desselben von den Korrosionsbedingungen abhängt. Im allgemeinen ist immerhin der stärkste Ni-Nd. erfolgversprechend. (Metal Ind. [London] **36**. 407—10. 11/4. 1930. Manchester, Metropolitan Vickers Electric Co., Ltd.) WILKE.

A. Matagrin, *Die Fortschritte der elektrolytischen Verchromung.* Verff. der elektrolyt. Verchromung (Zus. u. Temp. der Bäder, Anodenmetall, Stromdichte, Oberflächenbearbeitung), gewerbehygien. Gefahren u. Schutzmaßnahmen, Korrosionsbeständigkeit der verchromten Gegenstände. (La Nature **1930**. I. 359—61. 15/4.) R. K. MÜLLER.

E. J. Dobbs, *Verchromen.* Eine zusammenfassende Schilderung der wichtigsten Zusammenhänge. (Metal Ind. [London] **36**. 435—36. 459—60; Journ. Soc. chem. Ind. **49**. Transact. 161—65. 28/3. 1930.) WILKE.

Wallace G. Imhoff, *Die kritische Temperatur beim Verzinken.* Ohne näheres Eingehen auf die sich abspielenden Rkk. wird an Hand von Schliffbildern gezeigt, daß bei 510° beim Verzinken einige Veränderungen des Verh. des Zn u. des Bleches eintreten. Diese Wrkg. scheint bei 535° nicht so stark zu sein wie bei 510°. (Iron Age **125**. 933—35. 27/3. 1930. Pittsburgh.) WILKE.

A. Knaff, **L. Mayer** und **P. Gredt**, Luxemburg, *Brikettieren von Erzen.* Fein verteilte Mangan-, Chrom-, Wolfram-, Vanadium-, Molybdän-, Nickel-, Kobalt- oder Phosphorerze werden mit der zur Red. ausreichenden Menge fein verteilter Kohle oder Koks, einem fein verteilten, aus einer niedrig oxydierten Eisenverb. oder aus fein verteiltem Fe bestehenden Bindemittel u. einem Stoff gemischt, welcher in Ggw. von Feuchtigkeit Oxydation bewirkt. (**E. P. 317 652** vom 8/9. 1928, ausg. 12/9. 1929.) KÜHLING.

J. S. F. Fägerskiöld, Börlange, Schweden, *Erzreduktion.* Die zu reduzierenden Erze werden durch Schachtöfen geleitet, in deren oberster Zone sie elektr. oder durch Abgase der Öfen vorgewärmt, in deren mittlerer Zone sie mittels CO vorreduziert u. in deren unterster Zone sie mittels Wassergas ausreduziert werden. (**Schwed. P. 63 908** vom 21/11. 1924, ausg. 11/10. 1927.) KÜHLING.

F. Krupp Akt.-Ges. Friedrich-Alfred-Hütte, übert. von: **H. Bansen** und **K. Löbbecke**, Rheinhausen, *Reinigen von Eisen.* In einem Konverter oder einem offenen Herdofen befindliches geschmolzenes Fe wird mit W. oder Wasserdampf unter solchen Temperatur- u. örtlichen Bedingungen behandelt, daß das W. teilweise zersetzt wird. Der dabei entstehende O_2 bewirkt die Reinigung, der H_2 bewegt die geschmolzene M. (**E. P. 317 373** vom 13/8. 1929, Auszug veröff. 9/10. 1929. Prior. 14/8. 1928.) KÜHLING.

A. Glazunov, Pribram, Tschechoslowakei, *Reinigen von Eisen und Eisenlegierungen.* Zu dem zu reinigenden geschmolzenen Metall wird eine Legierung von Pb u. Na, eine mit Na beschickte Bleihülse oder eine Mischung oder Legierung eines anderen Reduktionsmittels als Na u. eines anderen Metalles als Pb gegeben, welches eine höhere D. besitzt als Fe u. dieses nicht schädigt. (**E. P. 317 493** vom 17/8. 1929, Auszug veröff. 9/10. 1929. Prior. 18/8. 1928.) KÜHLING.

American Sheet and Tin Plate Co., Pittsburgh, übert. von: **Dulin A. Barrett**, Vandergrift und **Andrew Pinkerton**, Ben Avon, V. St. A., *Siliciumstahl.* Geschmolzener Stahl wird in einen Kessel gegossen, welcher die erforderliche Menge Si u. Kalkstein enthält, so lange, z. B. 40 Min. darin belassen, bis das vorhandene Si sich mit dem Stahl legiert hat u. der Kalkstein von CO_2 befreit ist u. dann in Formen abgezogen. (**Can. P. 273 479** vom 15/8. 1925, ausg. 30/8. 1927.) KÜHLING.

H. H. Stout, Douglas, V. St. A., *Reinigen von Kupfer.* Geschmolzenes Cu wird in einem vorgeheizten Ofen bei Tempp. von etwa 1120° mit Luft oder O_2 u. dann, gegebenenfalls in einem anderen vorgeheizten Ofen, bei etwa 1230° mit Reduktionsmitteln behandelt. (**E. P. 317 399** vom 8/8. 1929, Auszug veröff. 9/10. 1929. Prior. 15/8. 1928.) KÜHLING.

H. H. Stout, Douglas, V. St. A., *Reinigen von Metallen.* Die Metalle, z. B. *Cu* oder *Zn*, werden zu Briketten gepreßt, u. dann bei unterhalb der FF. der Metalle liegenden Tempp., z. B. 800°, der Einw. von H_2, Wassergas o. dgl. ausgesetzt. (**E. P. 317 400** vom 12/8. 1929, Auszug veröff. 9/10. 1929. Prior. 15/8. 1928.) KÜHLING.

Aluminium-Industrie-Akt.-Ges., Neuhausem, *Elektrolytische Gewinnung von reinem Aluminium aus Rohaluminium, Legierungen und sonstigem Aluminiumgut.* (**D. R. P. 477 425** Kl. 40 c vom 28/1. 1926, ausg. 6/6. 1929. — C. **1927**. I. 2775 [E. P. 265 170].) KÜHLING.

Aluminium-Industrie Akt.-Ges., Neuhausen, *Elektrolytische Gewinnung von reinem Aluminium aus Rohaluminium, Legierungen u. dgl.* (**D. R. P. 477 500** Kl. 40 c vom 8/6. 1926, ausg. 8/6. 1929. — C. **1927**. II. 1511 [E. P. 272 246].) KÜHLING.

Charles Marie Eugene François de Ripert D'Alauzier, Frankreich, *Verfahren zur sofortigen Feststellung der Gegenwart von Gold, Radium und Uran.* Die Ausstrahlungen dieser Metalle werden durch Bestrahlung der sie enthaltenden Stoffe mit ultraviolettem Licht sichtbar gemacht. Wenn der bestrahlte Körper Gold enthält, weist er einen glanzlosen dunkelockerfarbenen Schein auf. Die Färbung soll dem Gehalte an Gold direkt proportional sein. Körper, die mit goldhaltigen Stoffen in Kontakt sind, behalten einige Zeit lang die Farbe des Goldes bei. Auf diese Weise läßt sich auch bei Lagerstätten feststellen, ob goldhaltige Erze in der Nähe sind. Ra u. U sollen ähnliche Strahlen, wie das Gold aussenden. (**F. P. 667 671** vom 8/1. 1928, ausg. 19/10. 1929.) HEINE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Peter Assmann**, Mannheim), *Silberlegierungen.* (**D. R. P. 496 349** Kl. 40 b vom 20/6. 1926, ausg. 17/4. 1930. — C. **1928**. II. 1715 [F. P. 640 596].) KÜHLING.

P. L. & M. Co., Los Angeles, übert. von: **H. J. Morgan**, Huntington Park, V. St. A., *Oberflächenhärtung u. dgl. von Metallgegenständen.* Bohrstangen werden mit einem aus Wolframcarbid bestehenden Überzug versehen, indem sie mit einer aus Wolframpulver fein verteilter Kohle u. einem Bindemittel, wie Dextrin, bestehenden gebackenen u. gekörnten M. bedeckt u. die M. mittels Lichtbogens aufgeschmolzen wird. Zwecks Verwendung der Erzeugnisse als Lötstäbe u. dgl. können auch andere Metalle, wie Ni, U, Mo, Mn, V, Ti, Cr u. Ta mitverwendet werden. (**E. P. 317 361** vom 8/2. 1929, Auszug veröff. 9/10. 1929. Prior. 14/8. 1928.) KÜHLING.

Laboratorium für Metallkunde Dr. Leopold Rostosky, Berlin (Erfinder: **Gustav Güllich**, Aschaffenburg), *Ätzmittel für Eisen- und Eisenlegierungen*, bestehend aus einem Gemisch von Säuren u. Schwermetallverbb., dad. gek., daß die Schwermetalle in Form ihrer Selenverbb. zur Anwendung kommen. — Geeignet ist z. B. eine Mischung von konz. HCl, konz. HNO_3, W., $CuCl_2$ oder $Bi(NO_3)_3$ u. SeO_2. (**D. R. P. 496 113** Kl. 48 d vom 1/5. 1928, ausg. 14/4. 1930.) KÜHLING.

Julius Doubs, Berlin, *Beizen und Spülen von Feinblechen* im kontinuierlichen Arbeitsgang unter Verwendung von Transportrollen u. Führungsleisten zum Hindurchführen der Bleche durch die Bäder, 1. dad. gek., daß den Blechen während ihres Durchgangs durch die Bäder unter hohem Druck befindliche Behandlungsfl. beiderseitig aufgespritzt wird. — 2. Vorr. zur Ausführung des Verf. nach Anspruch 1, dad. gek., daß zwischen den Leitrollen u. Führungsleisten für die Bleche innerhalb der Bäder

Spritzrohre angeordnet sind, durch deren Düsen das Ausspritzen der Behandlungsfl. auf die Bleche erfolgt. — Es wird Zeit u. Handarbeit gespart. (**D. R. P. 496 147** Kl. 48 d vom 25/7. 1928, ausg. 14/4. 1930.) KÜHLING.

IX. Organische Präparate.

E. I. Du Pont de Nemours & Co., V. St. A., *Katalytische Dehydrierung und Dehydratisierung.* Bei katalyt. Verff. unter Verwendung von Metalloxyden oder SiO_2 als Katalysatoren wird bei Zusatz bas. Stoffe der dehydratisierende u. bei Zusatz saurer Stoffe mehr der dehydrierende Effekt wirksam. Als bas. Zusätze eignen sich die Oxyde, Carbonate, Hydroxyde oder organ. Säuresalze der *Alkali-* oder *Erdalkalimetalle*, als saure Zusätze z. B. die Oxyde von *Mn, S, Cr, P, As, Si, Ti, Sn, B, Al.* Die als Grundstoffe benutzten Oxydkatalysatoren können die Oxyde von *Be, Mg, Zn, Al, Si, Ti, Ge, Zr, Sn, Ce, Th, V, Bi, Cr, Mo, W, U, Mn, Fe* u. der *seltenen Erden* enthalten. Beispiel 1: Leitet man *Isopropylalkohol*dampf über ZnO, so erhält man *Aceton* neben *Propylen.* Bei Zusatz von 4,5% Na_2CO_3 zu dem *ZnO* geht die Bldg. von *Propylen* stark zurück. Bei Zusatz von $ZnSO_4$ ist die Menge des *Propylens* > die des *Acetons.* Beispiel 2. Beim Überleiten von *Äthylalkohol*dampf über einen UO_2-Katalysator vermehrt die Zugabe von K_2CO_3 die Bldg. von *Acetaldehyd* auf Kosten des *Äthylens,* während bei Zusatz von $B(OH)_3$ die Bldg. von Acetaldehyd verringert ist. (**E. P. 323 713** vom 30/6. 1928, ausg. 6/2. 1930.) DERSIN.

Ralph H. Mc Kee, Jersey City, New Jersey, und **Stephen P. Burke**, New York, V. St. A., *Herstellung von Alkylhaloiden. Alkohole,* wie *Methylalkohol,* werden in Ggw. von Katalysatoren, wie $MgCl_2$, $CdCl_2$, $BaCl_2$, oder *Oxyden, Carbonaten* oder anderen Verbb., die unter den Rk.-Bedingungen Metallhaloide bilden, mit Hilfe von *Haloidwasserstoffen,* wie z. B. HCl, bei 250—350° (300°) in die entsprechenden *Haloidderiv.* (*Methylchlorid*) übergeführt. (**A. P. 1 738 193** vom 8/8. 1927, ausg. 3/12. 1929.) ULLR.

Holzverkohlungs-Industrie A.-G., Konstanz, *Chlorieren von Kohlenwasserstoffen.* (**D. R. P. 478 083** Kl. 12o vom 16/11. 1923, ausg. 20/6. 1929. — C. **1926.** II. 1852 [A. P. 1 591 984].) ULLRICH.

Holzverkohlungs-Industrie A.-G., Konstanz, *Chlorieren von Methan* durch Einw. von Cl auf CH_4 bei höheren Tempp., z. B. 400° u. darüber, in Ggw. oder Abwesenheit von Katalysatoren unter Mitverwendung gasförmiger Verdünnungsmittel, dad. gek., daß als Verdünnungsmittel dem Gasgemisch außer dem bei dem Chlorierungsprozeß selbst sich bildenden HCl im Beginn der Chlorierung noch weiterer HCl u. gegebenenfalls außerdem W.-Dampf zugeführt wird, so daß die vom Anfang bis zum Ende der Chlorierung im Gesamtreaktionsraum insgesamt durchgesetzte Menge an HCl die bei der Umsetzung selbst entstandene Menge von HCl übersteigt, wobei zweckmäßig die notwendige Wärme mit Hilfe der Verdünnungsmittel, z. B. durch überhitzten W.-Dampf, zugeleitet wird. — Zweckmäßig wird in Ggw. von *Haloiden* der *Erdalkalien* gearbeitet. (**D. R. P. 477 494** Kl. 12o vom 21/12. 1921, ausg. 13/6. 1929.) ULLRICH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Otto Ernst** und **Hans Wahl**, Frankfurt a. M.-Höchst), *Herstellung von Chlorierungsprodukten des Methans,* dad. gek., daß man ein Gemisch von CH_4, O u. HCl, gegebenenfalls in Form von Dämpfen wss. HCl, über einen für die Bldg. von freiem Cl aus HCl u. O geeigneten Katalysator bei einer zwischen 300—450° liegenden Temp. leitet. — Z. B. werden 2 Teile CH_4, 1 Teil O u. mindestens 2 Teile HCl-Gas über mit $CuCl_2$ beladenem Bimsstein bei ca. 400° geleitet, wobei die Gasgeschwindigkeit so gewählt wird, daß das Gasgemisch seinen O-Geh. völlig oder größtenteils verliert. Als Rk.-Prodd. entstehen in der Hauptsache CH_3Cl, CH_2Cl_2 u. $CHCl_3$ neben wenig CCl_4. (**D. R. P. 486 952** Kl. 12o vom 9/11. 1922, ausg. 30/11. 1929.) ULLRICH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hermann Suida**, Mödling, Niederösterreich), *Herstellung von Äthylchlorid.* (**D. R. P. 485 434** Kl. 12o vom 24/2. 1924, ausg. 31/10. 1929. — C. **1925.** II. 2090 [E. P. 229 298].) ULLRICH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Otto Ernst** und **Heinrich Lange**, Frankfurt a. M.), *Darstellung von 1,1,2-Trichloräthan.* (**D. R. P. 489 454** Kl. 12o vom 1/10. 1927, ausg. 17/1. 1930. — C. **1929.** I. 1396 [E. P. 298 084].) ULLRICH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Dichloräthylen mit niedrigem Siedepunkt.* Cl wird mit einem Überschuß von C_2H_2 in Ggw. *akt. Kohle* im Kreislauf u. unter Entfernung der Rk.-Prodd. bei 40° zur Einw. gebracht. Man erhält

etwa 90% des entstandenen Rohprod. an *Dichloräthylen* mit einem Kp. von 48—51°. (**F. P. 674 254** vom 29/4. 1929, ausg. 27/1. 1930. Oe. Prior. 5/5. 1928.) Ullrich.

Ricard, Allenet & Cie., Melle, Deux-Sèvres, Frankreich, *Verfahren und Vorrichtung zur ununterbrochenen Entwässerung von zwei- und dreiwertigen Alkoholen.* (**D. R. P. 493 481** Kl. 12o vom 1/12. 1923, ausg. 12/3. 1930. F. Prior. 9/5. 1923. — C. **1924**. II. 1989 [E. P. 215 716].) Ullrich.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren und Vorrichtung zur Hydratisierung von Olefinen.* Höhere Homologe des C_2H_4, wie *Butylene* u. *Propylen*, werden in Ggw. von *Verbb.* des Bi oder eines *Schwermetalls der 1. Gruppe des period. Systems* bei 100—250°, zweckmäßig bei 180—250°, mit verd. Säuren, wie HCl, H_2SO_4, H_3PO_4 oder organ. Sulfosäuren, die nicht mehr als 3 Moll. Säure pro l enthalten, unter einem Druck von 20 at u. mehr behandelt. — Z. B. wird eine Gasmischung, bestehend aus Butylen u. Propylen, mit 5%ig. HCl, die 2% $CuCl_2$ enthält, bei 170° u. 40 at behandelt. Die entstandenen *Isopropyl-* u. *sek. Butylalkohole* werden als azeotrop. Gemische mit W. abdest. (**E. P. 324 897** vom 1/11. 1928, ausg. 6/3. 1930.) Ullrich.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Darstellung von ungesättigten halogenhaltigen Alkoholen aus ungesättigten halogenhaltigen Aldehyden* nach dem Verf. des Patents 437 160, dad. gek., daß man auf solche *halogenierten Aldehyde*, in denen das Halogen an ein ungesätt. C-Atom gebunden ist, gel. in *primären Alkoholen, Alkoholate* oder *Halogenalkoholate* des Mg oder Mischungen dieser Stoffe bei erhöhter Temp. zur Einw. bringt. — Z. B. werden 1,45 g Mg-Späne mit 11,6 ccm 1-n. alkoh. HCl übergossen u. dann noch allmählich 12,5 ccm A. zugegeben. Nachdem alles Mg verschwunden ist, gibt man 100 g *α-Chlorzimtaldehyd*, in 99%ig. A. gel., hinzu u. erwärmt zum Sieden unter Durchleiten von H_2. Nach 15 Stdn. wird der A. abdest., der Rückstand mit Säure zers. u. mit Ä. extrahiert. Man erhält 70 g *α-Chlorzimtalkohol* vom $Kp._{10}$ 150—157°, u. mit einem Erstarrungspunkt 14°. Auf ähnliche Weise erhält man aus *α-Bromcrotonaldehyd*: *α-Bromcrotonalkohol* ($Kp._{21}$ 73—75°). (**D. R. P. 491 404** Kl. 12o vom 18/12. 1925, ausg. 15/2. 1930. **Zus. zu D. R. P. 437 160; C. 1927. I. 802.**) Ullrich.

Winthrop Chemical Co., New York, V. St. A., übert. von: **Werner Schulemann**, Vohwinkel, **Fritz Schönhöfer** und **August Wingler**, Elberfeld, *Verfahren zur Aminoalkylierung von Aminen.* Hierzu vgl. E. P. 301 401; C **1929** I. 1968 u. Schwz. P. 134 094; C. **1930**. I. 1369. Nachzutragen ist folgendes: Durch Einw. von *α-Dimethylamino-β-methyl-γ-chlorbutanhydrochlorid* auf *p-Phenetidin* bei 120—130° während 12 Stdn. entsteht ein Prod. vom $Kp._5$ 162—164°, farbloses Öl, Zus.: $(C_2H_5O)^1 \cdot C_6H_4 \cdot [NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2]^4$. — *Diäthylaminoäthylalkohol* wird in Bzl.-Lsg. mit *p-Toluolsulfonsäurechlorid* erhitzt, nach beendeter Rk. das Bzl. abdest. u. nach Zusatz von *Anilin* 8—10 Stdn, auf 100—130° erhitzt, wobei *N-Diäthylaminoäthylanilin*, $Kp._5$ 121—122°, erhalten wird. (**A. P. 1 752 617** vom 12/1. 1928, ausg. 1/4. 1930. D. Prior. 25/1. 1927.) Altpeter.

J. Kárpáti und **M. G. Hübsch**, Budapest, *Apparatur zur Darstellung von Acetaldehyd aus Acetylen* u. H_2SO_4 in Ggw. von $HgSO_4$, bestehend aus einer Rk.-Kammer in Form eines Rieselturmes, in dem ein feiner Strahl von 25%ig. H_2SO_4 mit $HgSO_4$ dem Acetylengas entgegenrieselt. Die Rieselfl. wird nach dem Vorwärmen umgepumpt u. das abziehende Gasgemisch in einem zweiten Rieselturm mittels W. vom Acetaldehyd befreit. Das W. wird gleichfalls umgepumpt. An Hand einer Zeichnung ist die Apparatur beschrieben. (**E. P. 294 227** vom 2/3. 1928, Auszug veröff. 12/9. 1928. Prior. 21/7. 1928.) M. F. Müller.

E. I. Du Pont de Nemours u. Co., übert. von: **Wilbur A. Lazier**, Wilmington, Delaware, V. St. A., *Katalytische Verfahren.* Als Katalysatoren für die Dehydrierung von *Alkoholen*, z. B. bei der Herst. von CH_3CHO aus C_2H_5OH u. bei der Gewinnung von *sauerstoffhaltigen organ. Verbb.*, insbesondere von CH_3OH, aus CO u. H_2 oder CO_2 u. H_2 werden feinverteilte *Metalle, Oxyde* oder *Carbonate* oder deren Mischungen verwendet, die durch Erhitzen auf 200—600° der entsprechenden *Metalloxalate* im Luftstrom oder im H_2-, CO- oder CO- u. H_2-Strom erhalten worden sind. — So erhält man bei Verwendung von auf solche Weise hergestelltem ZnO aus 2 Voll. H_2 u. 1 Vol. CO bei 380° u. 290 at u. bei einer Gasgeschwindigkeit von 1000 l pro Stde. 70 ccm reinen CH_3OH. (**A. P. 1 746 781** vom 8/4. 1926, ausg. 11/2. 1930.) Ullrich.

I. G. Farbenindustrie. Akt.-Ges. Frankfurt a. M. (Erfinder: **Otto Ernst** und **Hans Wahl**, Frankfurt a. M.-Höchst), *Chlorieren von Benzol.* (**D. R. P. 487 596** Kl. 12o vom 6/12. 1922, ausg. 12/12. 1929. **Zus. zu D. R. P. 486 952; C. 1930. I. 1222.** — C. **1924**. I. 2822 [E. P. 208 155].) Ullrich.

National Aniline & Chemical Co., Inc., New York, übert. von: **Lucas P. Kyrides**, Buffalo, New York, V. St. A., *Herstellung von in der Seitenkette durch Halogen substituierten aromatischen Verbindungen. Halogene* (Cl u. Br) u. *Verbb.* des *Bzl.* mit *aliphat. Seitenkette* werden in einem aus Pb bestehenden Behälter zur Rk. gebracht, wobei dafür Sorge getragen wird, daß das Pb keine Verunreinigungen, wie z. B. Sb, As, Fe, Sn, Cu usw., enthält, die die *Halogenierung* im Bzl.-Kern begünstigen. Zweckmäßig wird in Ggw. von Katalysatoren, wie *Phosphorchloriden*, gearbeitet. — So erhält man aus 1850 Teilen $C_6H_5 \cdot CH_3$, 25 Teilen PCl_3 u. Cl bei 102—105° 1000 Teile unverändertes $C_6H_5 \cdot CH_3$ u. 1000 Teile $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$. Auf ähnliche Weise entsteht aus o-Cl·$C_6H_4 \cdot CH_3$: o-Cl·$C_6H_4 \cdot CHCl_2$, o-Cl·$C_6H_4 \cdot CCl_3$. (**A. P. 1733268** vom 8/7. 1925, ausg. 29/10. 1929.) ULLRICH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Oxydation organischer Verbindungen.* In einem Autoklaven werden 150 Teile *Toluol* in Ggw. von 1500 Teilen W. u. 5—10 Teilen FeO·OH bei 235—240° u. 50—60 at mit Hilfe von O zu *Benzaldehyd*, neben wenig *Benzoesäure*, oxydiert. — Auf ähnliche Weise erhält man aus aromat. KW-stoffen, wie *p-* u. *m-Xylol, Äthylbenzol, Naphthalin, Anthracen, p-Chlortoluol*, mit Hilfe von Katalysatoren, wie *Oxyde der Schwermetalle*, z. B. *Uranoxyd, Vanadinpentoxyd, Kupferoxyd, Cerdioxyd, Chromoxyd* u. FeO·OH, in Ggw. von W. bei über 150° die entsprechenden Oxydationsprodd., wie *m-* u. *p-Toluylaldehyde, m-* u. *p-Toluylsäuren, Phenylmethylcarbinol, Acetophenon, Benzoesäure, Phthalsäure, Anthrachinon, p-Chlorbenzaldehyd* u. *p-Chlorbenzoesäure.* (**F. P. 676826** vom 18/6. 1929, ausg. 27/2. 1930. D. Prior. 19/6. 1928.) ULLRICH.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

Paul Pfeiffer, Olga Angern, Liu Wang, Robert Seydel und **Kurt Quehl**, *Beitrag zur Theorie der Färbevorgänge* (*Modellversuche*). In Fortsetzung der Modellverss. zur Unters. der Affinität von Farbstoffen, Phenolen u. Aminen zu den funktionellen Gruppen der Wolle u. Seide (vgl. C. **1926**. I. 2744. **1927**. II. 1901) wurde ergänzend das Additionsvermögen einer Anzahl von Carbonsäuren u. Sulfonsäuren an Aminosäuren untersucht. Aus den Resultaten der gesamten Unterss. ergab sich die ausgesprochene Affinität der Bausteine der Wolle u. Seide, also Aminosäuren u. Säureamide, zu den Farbstoffen verschiedenster Art, mit denen sie gut charakterisierte Additionsprodd. stöchiometr. Zus. gaben. In diesen Additionsprodd. wurde die gegenseitige Bindung der Komponenten durch die auxochromen (salzbildenden) Gruppen bedingt, während die chromophoren Gruppen keine Affinität zu Aminosäuren u. Säureamiden zeigten. Hydroxyle u. Aminreste in o-Stellung zum Chromophor zeigten kein oder nur ein sehr abgeschwächtes Additionsvermögen. Die Vereinigungen der Farbstoffe mit Aminosäuren u. Säureamiden stellten alle denkbaren Übergänge zwischen lockeren Mol.-Verbb. u. stabileren Verbb. salzartigen Charakters dar. Für die Färbetheorie ergaben die Modellverss., daß beim Anfärben von Wolle u. Seide den chem. Kräften eine wesentliche Rolle zukommen muß, da ja die funktionellen Bausteine der beiden Fasern ausgesprochene chem. Affinität zu Farbstoffen verschiedenster Art besaßen. Diese chem. Kräfte gingen dabei von den auxochromen Gruppen der Farbstoffe aus, während die chromophoren Gruppen für die gegenseitige Bindung von Faser u. Farbstoff nicht in Betracht kamen. Wurden dabei die in Betracht kommenden funktionellen Gruppen der Fasermoll. sämtliche abgesättigt, entstanden die echten stöchiometr. zusammengesetzten Verbb. von Farbstoff u. Faser; beteiligten sich an der gegenseitigen Bindung nur die Oberflächenschichten der Faser, so lagen sog. Adsorptionen vor, die sich aber von den eigentlichen chem. Verbb. ihrer chem. Natur nach nicht unterschieden. Das gleiche gilt für die Lösungszustände, die sich in gewissen Fällen zwischen Faser u. Farbstoff ausbilden können; die Kräfte, die dann Farbstoff u. Faser zusammenhalten, werden denen lockerer Mol.-Verbb. entsprechen.

Versuche. Azobenzol u. Anthrachinon in Eg. schieden sich unverändert aus. — *Mol.-Verb. Essigsäure + Sark.* (= Sarkosinanhydrid), $C_6H_{10}O_2N_2, 2C_2H_4O_2$. Prismat. Krystalle. — Buttersäure + Azobenzol u. Anthrachinon blieben unverändert. — *Weinsäure + Sark.* (2:1), Krystalle, F. 156°. — *Citronensäure + Sark.* (1:1), Nadeln, F. 179°. — *Benzoesäure + Sark.* (2:1) sternförmig angeordnete Nadeln, F. 97,5°. Temp.-Maximum der Schmelzkurve beim Mol.-Verhältnis 2:1. — p-Toluylsäure + Azobenzol gaben keine Mol.-Verb. — p-Toluylsäure + α-Methoxyanthrachinon lieferten

keine nachweisbare Verb. — p-Toluylsäure + p-Acetylbiphenyl keine Verb. — *p-Toluylsäure + Sark.* (1:1), Blättchen, in Übereinstimmung mit der Maximaltemp. der F.-Kurve F. 108°. — *o-Methoxybenzoesäure + Sark.* (2:1), durchsichtige, zu Täfelchen angeordnete Prismen, F. 91°. — *p-Methoxybenzoesäure + Sark.* Isolierung in reiner Form unmöglich. — *p-Oxybenzoesäure + Sark. Mol.-Verb. 1:1.* Prismen, F. 175,5 bis 176°. *Mol.-Verb. 1:2* (S:O). F. 187,5°. — *Benzoesaures Na + Sark.* (2:1), Nädelchen. — *p-Toluylsaures Na + Sark.* (2:1), kleine Kryställchen. — *p-Nitrobenzoesaures Na + Sark.*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot COONa, C_6H_{10}O_2N_2, C_2H_5OH$. Schwachgelbliche Nadeln. — *p-Kresolmethyläthersulfonsäure* (*F. 108°*) + *Sark. Mol.-Verb. 1:1.* Nadeln, F. 101°. *Mol.-Verb.* 2:1 (K:S). F. 78°. — *β-Naphthalinsulfonsäure + Glykokoll* (1:1). Nadeln, F. 193°. — *β-Naphthalinsulfonsäure + Sarkosin* (1:1), silberglänzende Blättchen, F. 186°. — *β-Naphthalinsulfonsäure + Glycylglycin* (1:1). F. 225°. — *β-Naphthalinsulfonsäure + Sark. Mol.-Verb. 1:1.* Nadeln, F. 110°. *Mol.-Verb. 2:1* (N:S). Nadeln, F. 200°. — *2,6-Naphtholsulfonsäure + Glykokoll* (1:1). Blättchen, F. 238°. — *2,6-Naphtholsulfonsäure + Sarkosin*, $3 \cdot C_{10}H_6(OH)SO_3H, 2 \cdot CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH, H_2O$. Prismen, F. 205—210° unter Rotfärbung. — *2,6-Naphtholsulfonsäure + Glycylglycin* (1:1). Farblose Blättchen, F. 231°. — *2,6-Naphtholsulfonsäure + Sark.* (1:2). Haardünne Nädelchen, F. 78°. — *Säure des β-Naphtholorange + Sark.* (1:1). Orangerote Prismen. — *Säure des Ponceau 2 R + Sark.*, $2 \cdot C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2 \cdot N_2 \cdot C_6H_3(CH_3)_2, 3 \cdot C_6H_{10}O_2N_2, 10\,H_2O$. Dunkelrote Nadeln. — Azobenzol u. Anthrachinon nahmen kein NH_3 auf. — *Resacetophenon* (F. 143°) addierte $^1/_2$ Mol. NH_3. — Päonol (F. 51°) nahm kein NH_3 auf. — *NH_3 + Benzoylresorcin* (1:1). — Benzoylresorcin-p-methyläther addierte kein NH_3. — *1-Oxyanthrachinon* lieferte eine sehr lockere NH_3-Verb. — *NH_3 + 2-Oxyanthrachinon* (1:1). Rotbraun. — *NH_3 + Alizarin* (1:1). Dunkelviolett. — *NH_3 + Alizarin-β-methyläther* (1:1). Purpurrot. — *NH_3 + Chinizarin* (1:1). Dunkelviolett. — Azobenzol, Anthrachinon u. Päonol addierten kein Piperidin. — *Piperidin + Resacetophenon* (1:1). Blättchen. — *Piperidin + 1-Oxyanthrachinon*, rote Krystalle. — *Piperidin + 2-Oxyanthrachinon* (1:1), rotbraune Nadeln. — *Piperidin + Alizarin* (1:1), dunkelviolette Nadeln. — *Piperidin + Alizarin-β-methyläther*, rote Krystalle, außerordentlich leicht zersetzlich. — *Piperidin + Chinizarin* liefern im wesentlichen wahrscheinlich eine Verb. $C_6H_4 < {CO \atop CO} > C_6H_2 < {N \cdot C_5H_{10} \atop OH \cdot NH \cdot C_5H_{10}}$, in fast schwarzen Krystallen (F. 181°), in der ein Ersatz von OH durch NC_5H_{10} stattgefunden hat (vgl. C. **1902**. 1372. 1375). Beim Erhitzen der Verb. auf 110° Übergang in ein rötliches Schwarz unter Abspaltung von ca. 1 Mol. Piperidin. — *Anilin + Sark.* (1:1). Nadeln. — Dimethylanilin u. Sark. lieferten keine Verb., ebenso β-Naphthylamin u. Azobenzol oder p-Acetylbiphenyl. — *β-Naphthylamin + 1-Methoxyanthrachinon* (1:2). Orangerote Krystalle. — 6-Amino-3,4'-dimethylazobenzol bildete mit Sark. nach den Daten zur Auftau-Schmelzkurve keine Verb. — *m-Kresol + Sarkosin* (1:2). Glänzende Nadeln. — *Überchlorsäure + Sark.* (1:1). Nadelförmige Krystalle. Sll. in W., ll. in A., unl. in Ä. — *$CaCl_2$ + Sark.*, $C_6H_{10}O_2N_2, CaCl_2, 2 \cdot H_2O$. Farblose Nadeln. — *$CaBr_2$ + Sark.*, $3 \cdot C_6H_{10}O_2N_2, CaBr_2, 4 \cdot H_2O$. Nadeln. — Auftau-Schmelzkurven einzelner Verbb. vgl. Original. (Journ. prakt. Chem. [2] **126**. 97—145. Mai 1930. Bonn, Chem. Inst.) POETSCH.

T. I. Tolstichina, *Methoden der physikalisch-mechanischen Ockeruntersuchung.* Es wird auf die Bedeutung der mechan. Analyse (Zerlegung in Fraktionen verschiedener Korngröße usw., Best. der Deckkraft) hingewiesen, u. die Ergebnisse der mechan. u. chem. Analyse von mehreren Ockermustern werden mitgeteilt. (Mineral. Rohstoffe [russ.: Mineralnoje Ssyrje] **5**. 115—23. 1930.) SCHÖNFELD.

H. Stein, W. E. Austin und **I. Liebowitz**, Brooklyn, New York, *Bleichen von Fellen.* Das in Sodalsg. gewaschene Fell wird mit H_2O_2, NH_3 u. Kaliseife gebleicht. (**E. P. 318 471** vom 3/5. 1928, ausg. 3/10. 1929.) FRANZ.

H. Stein, W. E. Austin und **I. Liebowitz**, Brooklyn, New York, *Bleichen von Fellen.* Man bleicht mit H_2O_2 in Ggw. eines aromatischen KW-stoffes, gegebenenfalls unter Zusatz von $FeSO_4$. (**E. P. 318 472** vom 3/5. 1928, ausg. 3/10. 1929.) FRANZ.

General Aniline Works, Inc., New York, übert. von: **Winfrid Hentrich** und **Max Hardtmann**, Wiesdorf a. Rh., *Herstellung von Kupferamminverbindungen von Azofarbstoffen.* (**A. P. 1 746 651** vom 9/12. 1926, ausg. 11/2. 1930. D. Prior. 12/12. 1925. — C. **1929**. II. 660 [E. P. 306859].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Alfred Philips**, Frankfurt a. M., und **Martin Dabelow**, Frankfurt a. M.-Höchst), *Darstellung von*

chromierbaren Azofarbstoffen. (**D. R. P. 494 445** Kl. 22a vom 28/4. 1926, ausg. 24/3. 1930. — C. **1927**. II. 1094 [E. P. 270308].) FRANZ.

General Aniline Works, Inc., New York, übert. von: **Karl Schmidt**, Leverkusen, *Herstellung von Triphenylmethanfarbstoffen.* (**A. P. 1 749 113** vom 20/10. 1928, ausg. 4/3. 1930. D. Prior. 21/4. 1927. — C. **1929**. II. 2510 [F. P. 663595].) FRANZ.

General Aniline Works, Inc., New York, übert. von: **Bruno Francke** und **Hans Moehrke**, Höchst a. M., *Herstellung von wasserlöslichen Triarylmethanfarbstoffen.* (**A. P. 1 747 541** vom 31/12. 1926, ausg. 18/2. 1930. D. Prior. 2/1. 1926. — C. **1927**. I. 2363 [E. P. 263879].) FRANZ.

Elfriede Manka, Teplitz-Schönau (Tschechoslowakei), *Präparat zur Erhaltung und Pflege von Farblacken*, insbesondere zum Füllen von Zerstäubern, dad. gek., daß es aus Spindelöl mit einem geringen, z. B. 2%ig., Zusatz an Erkennungsmitteln, wie äth. Ölen u. dgl., besteht. — Z. B. werden 98% Spindelöl mit 2% Eukalyptusöl gemischt. (**Oe. P. 117 034** vom 14/6. 1928, ausg. 25/3. 1930. Tschech. Prior. 1/7. 1927.) M. F. MÜLLER.

XI. Harze; Lacke; Firnis.

W. E. Shaefer, *Quantitative Hydrierung der hauptsächlichen ungesättigten Bestandteile von Terpentin, Kienöl und Harz.* Beschreibung einer einfachen Apparatur u. Methode zur analyt. Hydrierung. Maleinsäure, Diterpen, α-Pinen werden quantitativ hydriert, Dipenten u. Abietinsäure dagegen nur zur Hälfte der Doppelbindungen. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition **2**. 115—17. 15/1. 1930. Kenvil, N. J., Vers.-Abt. d. Hercules Powder Comp.) RIETZ.

J. Marcusson, *Quantitative Holzölbestimmung.* Bei Ggw. von Terpentinöl oder Kienölen bleibt die Koagulation des *Holzöls* in Ölgemischen bei Anwendung des Jodchloroformverf. aus. Terpentinöl muß daher durch dreimaliges Ausschütteln des Ölgemisches mit 96%ig. A. entfernt werden. Nach dieser Vorbehandlung tritt die Koagulation selbst bei ursprünglicher Ggw. von 20% Terpentinöl u. 25% Holzöl ein. Bleisiccative wirken ebenfalls hindernd auf die Rk. ein. Das Öl muß mittels Eg. entbleit werden. Bei einem Holzölgeh. von weniger als 15% versagt die Rk. (Farben-Ztg. **35**. 1203. 15/3. 1930. Berlin-Dahlem, Staatl. Materialprüfungsamt. SIEBERT.

H. Wolff und **Rabinowitz**, *Quantitative Holzölbestimmung.* Entgegnung auf vorst. Ref. (Farben-Ztg. **35**. 1203. 15/3. 1930.) SIEBERT.

K. Ripper, Berlin, *Preßmischungen auf Kunstharzbasis*, bestehend aus *Dicyandiamidformaldehyd*kondensationsprodd. u. einem Eiweißstoff, besonders *Casein.* — Z. B. gibt man Casein zu dem Gemisch von Dicyandiamid u. CH_2O oder zu dem entsprechenden Kondensationsprod., das noch freien CH_2O enthält, kondensiert, trocknet, mahlt u. verpreßt das Pulver; oder man formt ein Gemisch von Dicyandiamid u. Caseinpaste u. behandelt den Formkörper mit CH_2O, oder man formt ein Gemisch von Caseinpaste, Dicyandiamid u. festem Polymer des CH_2O unter Druck mit oder ohne Hitze. Katalysatoren, Füll- u. Farbstoffe können zugesetzt werden. (**E. P. 323 047** vom 20/9. 1928, ausg. 16/1. 1930. Prior. 21/9. 1927.) SARRE.

Carl Kulas, Leipzig, *Formen von plastischen Massen.* Man formt schmelzbare *Phenolkondensationsprodd.* in Formen aus leicht schmelzbaren Metallegierungen unter Druck u. Hitze, wobei die Kondensationsprodd. gehärtet u. die Formen geschmolzen werden. Das geschmolzene Metall wird darauf von dem Formkörper entfernt. (**Can. P. 268 516** vom 22/1. 1926, ausg. 22/2. 1927.) SARRE.

Bakelite Gesellschaft, Berlin-Charlottenburg, *Phenolformaldehydharzlacke.* Die harzartigen Kondensationsprodd. werden im B-Zustand (Resitol) in Lösungsmm., wie Cyclohexanon, Cyclohexanol oder deren Estern, Furfurol, hydrierten Phenolen u. Naphthalinen, Phenolestern für sich oder zusammen mit Bzl.- oder Bzn.-KW-stoffen oder deren Halogensubstitutionsprodd., gel. Ferner werden noch Katalysatoren, wie NH_3, organ. Basen, Hexamethylentetramin, nitrierte Phenole u. Farb- u. Füllstoffe zugesetzt. (**E. P. 295 335** vom 9/8. 1928, Auszug veröff. 3/10. 1928. Prior. 9/8. 1927.) M. F. MÜLLER.

Bakelite Corp., New York, V. St. A., *Schichtkörper aus mit Kunstharz getränkten Geweben.* Man imprägniert Gewebe mit *Glycerinphthalsäure*harzen, härtet durch Erhitzen u. verbindet die Gewebeschichten mittels eines *Phenol*harzes unter Druck u. Hitze. Das Phenolharz kann ebenfalls von faserstoffhaltigen Schichten absorbiert sein. (**Schwz. P. 135 224** vom 15/3. 1928, ausg. 16/11. 1929.) SARRE.

Atlas Powder Co., Wilmington (Delaware), übert. von: **D. Carnegie**, Springfield (New Jersey), *Herstellung von Überzugsmassen.* (**E. P. 297 681** vom 24/9. 1928, Auszug veröff. 21/11. 1928. Prior. 23/9. 1927. — C. **1929.** II. 2834 [F. P. 660 602].) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Geschmeidige Kunstharze für die Herstellung von Lacken.* Man fügt zu den in üblicher Weise bereiteten Harzlsgg. *Äthylcellulosen*, z. B. 3% Äthylcellulose. Die mit diesen Lacken hergestellten Überzüge werden bei 150° gehärtet. (**F. P. 678 206** vom 9/7. 1929, ausg. 20/3. 1930. D. Prior. 19/7. 1928.) ENGEROFF.

G. Trümpler, Zürich, *Celluloseesterlacke*, die eine oder mehrere l. Celluloseverbb., wie Acetyl- oder Nitrocellulose, enthalten, unter Zusatz von mit W. mischbaren Lösungsmitteln, wie Diacetonalkohol, u. eine Fl. mit geringem Lösungsvermögen, z. B. Alkohol. Event. werden Weichmachungs- u. Füllmittel zugesetzt. Zur Herst. von Spritzlacken wird die Lsg. mit KW-stoffen, wie Xylol, verd. (**E. P. 294 261** vom 20/7. 1928, Auszug veröff. 12/9. 1928. Prior. 21/7. 1927.) M. F. MÜLLER.

G. Trümpler, Zürich, *Celluloseesterharzlackverbindung.* Zu 400 g Celluloseesterharzlack werden 570 g Füllstoff, wie Kieselgur, Glimmer oder Lithopon, u. 275 g eines Metallpulvers, z. B. Bronzepulver, Aluminiumpulver etc., zugesetzt. (**E. P. 294 262** vom 20/7. 1928, Auszug veröff. 12/9. 1928. Prior. 21/7. 1927.) M. F. MÜLLER.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

F. Harriss Cotton, *Guttapercha- und Balataharze und ihre Verwendung.* Guttapercha u. Balata enthalten über 50% Harze. Für Seekabelisolation verlangt man einen bestimmten Harzgeh. u. muß oft Harze aus der Gutta entfernen. Golfbälle enthalten eine Gutta mit unter 8% Harz. Guttaharz ist weiß, wachsähnlich u. hat einen niedrigen F. Das Harz der Iquitosbalata ist einem mehr oder weniger dicken Honig ähnlich. Gewöhnliches Balataharz ist ein dünnes Öl u. enthält meist einen beträchtlichen Rest paraffinähnlichen Lösungsm. Die kennzeichnendsten Eigg. dieser Harze sind ihre schwere Oxydierbarkeit u. ihre niedrige Säurezahl. Sie eignen sich darum für Präparate, die lange klebrig bleiben sollen, wie Heftpflaster (zusammen mit Pale Crepe), Fliegenfänger, Raupenringe. Sie sind l. in CS_2, CCl_4, Terpentin, Petroleum, Solventnaphtha, Aceton, Trichloräthylen, Chlf. Man kann sie als Erweichungsmittel für Kautschuk sowie bei der Regeneration benutzen. Eine Mischung von Kautschuk mit öligen Balataharzen, die mit PbO beschwert ist, dient für das Innere der Golfbälle. Durch Oxydation bei höherer Temp. (80—100°) kann man das Balataöl härten. Einfacher geschieht dies durch SCl_2, mit dem eine heftige Rk. eintritt u. ein zähes festes Harz entsteht. Eine Mischung dieses vulkanisierten Harzes mit Gutta oder Kautschuk vulkanisiert oft beim Erwärmen. Wegen ihrer leichten Emulgierbarkeit eignen sich die Harze als Spritzmittel gegen Mehltau u. Ungeziefer. Durch Verwendung dieser Harze in Celluloselacken kann man auf erweichende Zusätze wie Ricinusöl verzichten. Ein guter Lack enthielt 12 Tle. Pyroxylin u. 12 Tle. festes Guttaharz auf 218 Tle. Lösungsm.-Gemisch. Durch Zugabe von Cumaronharz nebst weichem Guttaharz konnte man ihn noch verbilligen, ohne ihn zu verschlechtern. (India Rubber Journ. **78.** 531—34. 12/10. 1929.) KROEPELIN.

W. Cecil Davey und **T. Ohya**, *Die Durchlässigkeit von Kautschukmischungen.* 10 Mischungen wurden auf ihre Durchlässigkeit für H_2 geprüft nach der Durchströmungsmethode unter Zuhilfenahme eines Interferometers. Beschleuniger, Weichmachungsmittel u. Antioxydantien vermindern sie, mineral. Füllstoffe erhöhen sie, feinteilige wie Ruß u. ZnO jedoch nur sehr wenig. Bei einer Dicke der Haut von 0,1 mm liegen die Werte zwischen 10 u. 30 Litern H_2 pro Tag u. qm. (Trans. Rubber Ind. **5.** 27—30. 1929.) KROEPELIN.

—, *Die Widerstandsfähigkeit des Kautschuks gegen Hitze, Abnutzung und Korrosion. Anwendungsmöglichkeiten im modernen Gaswerk.* Die Lebensdauer von Metallapp., die mit korrodierenden Stoffen in Berührung stehen, läßt sich durch Auskleidung mit Kautschuk sehr verlängern. Man vermag jetzt nach dem „Vulcalock"-Verf. die Kautschukschicht mit der Unterlage (fast alle Metalle, auch Holz) so fest zu verbinden, daß sie eher in sich reißt als sich ablöst. Auch die Hitzebeständigkeit ist gesteigert worden. Eine besondere Mischung ist widerstandsfähig gegen HF-Lsg. u. 50%ig. H_2SO_4. Als Schutzanstrich für Eisenbauten wird eine kautschukhaltige „Acidseal"-Farbe verwendet. — Kautschuk kann überall da statt Lagermetall angewendet werden,

wo eine dauernde Schmierung durch W. gewährleistet ist. Der höhere Anschaffungspreis wird durch 4-fache Lebensdauer aufgewogen. (Gas World **91**. 372—73. 1929.) KROEPELIN.

R. P. Dinsmore, *Stearin- und Ölsäure in Kautschukmischungen.* Es wurden Mischungen mit je 4% des Kautschukgewichts an Stearin- u. Ölsäure geprüft. In Mischungen, die Captax enthielten, bewirkt Ölsäure eine Verminderung des Moduls. (Last, die eine Verlängerung von 300% bewirkt.) In einer Laufflächenmischung mit 23% Ruß zeigte Ölsäure Ausblühungen, in den anderen Mischungen nicht. Für rußhaltige Mischungen scheint demnach gereinigte Stearinsäure erwünscht, während für Friktionsmischungen eine geringerwertige Säure genügt. Ferner wurde der Einfluß der Stearinsäure auf den Verlauf der chem. u. physikal. Vulkanisation untersucht. Allein zugesetzt, verzögert sie chem. u. physikal. Vulkanisation; mit ZnO zusammen beschleunigt sie die chem., mit Captax zusammen die physikal. Vulkanisation, hält hier aber die chem. zurück, auch in Verbindung mit ZnO. Aus Beobachtungen an andern Beschleunigern ergibt sich, daß die Stearinsäure vor allem das ZnO in eine brauchbare Form zu bringen hat. (Ind. engin. Chem. **21**. 722—23. 1929. Goodyear Tire and Rubber Comp., Akron [Ohio].) KROEPELIN.

J. R. Scott, *Die Quellung des vulkanisierten Kautschuks in Flüssigkeiten.* Die Quellung wurde durch die Gewichtszunahme eines Stückchens Kautschuk (ca. 1 g) gemessen, das bei 25° in die Fl. gelegt war. Später stellte es sich heraus, daß die Temp. von 34° günstiger ist. Die Zeit-Quellungskurve steigt anfangs stark an, biegt dann um u. geht schließlich in eine wenig steigende Gerade über. Man kann die Quellung auffassen als eine schnelle Fl.-Aufnahme bis zu einer Sättigung, über die sich eine anscheinend durch eine fortschreitende Veränderung des Kautschuks bedingte langsame lineare Zunahme überlagert. Da diese Zunahme bei Luftausschluß geringer wird, ist sie auf eine Depolymerisation des Kautschuks zurückzuführen. Das Quellungsmaximum wird erhalten, indem man das geradlinige Stück der Kurve bis zum Schnitt mit der Quellungsachse rückwärts verlängert. Als Quellungszeit wird die bis zur halben Sättigung nötige Zeit bezeichnet. Das Quellungsmaximum ist durch die chem., aber kaum durch die physikal. Eigg. der Fl. bestimmt, im Gegensatz zur Quellungszeit, die mit der Zähigkeit wächst. Die langsame Quellungszunahme steht in keiner erkennbaren Beziehung zu den Eigg. der Fl. Das Maximum in Bzl. wurde durch Zusätze (1%) kaum beeinflußt, die Zunahme durch Antioxydantien vermindert. Alle Beschleuniger, auch Benzoperoxyd, beschleunigen die Zunahme, besonders Piperidin u. p-Nitrosodimethylanilin. Organ. Nitroverbb., die vulkanisierend wirken, sind fast ohne Einfluß. Je höher der Vulkanisationsgrad, um so geringer die Quellung. Füllstoffe vermindern im allgemeinen die (auf den Kautschukgeh. berechnete) Quellung, besonders stark PbO in geringen Mengen. $BaSO_4$ erhöht sie bei Zusätzen bis etwa 15 Vol.-%. Das Quellungsmaximum steigt bei 10° Temp.-Erhöhung auf das 1,03-fache, die Zunahme auf das 2,5-fache. Zwischen den mechan. Eigg. u. dem Maximum besteht keine strenge Beziehung. Eine schnelle Zunahme ist oft mit schlechter Alterung verbunden. Zwischen Maximum u. Härte scheint ein Zusammenhang zu bestehen. (Trans. Rubber. Ind. **5**. 95—116. Aug. 1929.) KROEPELIN.

Sukeji Kimura und **Noboru Namikawa**, *Dichte und Wärmeausdehnung des Systems Kautschuk-Schwefel.* Untersucht wurde der räumliche Ausdehnungskoeffizient von Mischungen aus Smoked Sheets u. Schwefelblumen, die bei 153° während 30 Stdn. vulkanisiert waren. Beschleuniger wurden nicht angewandt. In den Ausdehnungskurven ist ein Knick bei den Tempp., bei denen der Gummi aus dem harten in den weichen Zustand übergeht. Für Rohkautschuk liegt der Knick bei —85°; er rückt mit zunehmendem S-Geh. nach höheren Tempp. Die Wärmeausdehnung ist unterhalb des Knicks geringer als oberhalb. Die Kurve der D. in Abhängigkeit vom S-Geh. zeigt ebenfalls einen Knick, der bei steigenden Tempp. zu einem höheren S-Geh. rückt. Darum ist es unwahrscheinlich, daß die Knicke durch das Auftreten bestimmter Kautschuk-Schwefel-Verbb. bedingt sind. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **32**. 196 B—97 B. 1929.) KROEPELIN.

James C. Walton, *Eine Mikropresse mit Temperaturbestimmung zur Untersuchung des Vulkanisationsverlaufs.* Beschreibung einer elektr. geheizten Presse zur mkr. Beobachtung der Vulkanisation; die Temp. wird durch die Thermokraft zwischen in die Presse eingelassenen Drähten aus Kupfer und Konstantan bestimmt. — Es wurde die Vulkanisation mehrerer S-freier Mischungen mit der einer S-haltigen verglichen. 3% m-Dinitrobenzol bewirken nur in Ggw. von PbO eine Vulkanisation. Ohne PbO

bleiben sie auch bei Anwesenheit von 1% Diphenylguanidin ohne Einw. u. krystallisieren beim Abkühlen wieder aus. 62,3% Benzoylperoxyd bewirken Vulkanisation, ohne eines Aktivators zu bedürfen, u. krystallisieren nach dem Abkühlen gleichwohl aus. Diphenylguanidin ist auch hier ohne Einfluß. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition **1**. 106—08. 1929. Boston Woven Hose and Rubber Comp., Cambridge [Mass.].) KROEPELIN.

Werner Esch, *Tafeln für die Schwefel- und Beschleunigerdosierung für Kautschukmischungen.* Es werden in Tabellen die für steigende S-Mengen nötigen Zusätze an verschiedenen Beschleunigern angegeben. Die Tafel der „Ultrabeschleuniger" umfaßt Tuads, Monex u. Thionex bei einem S-Geh. von 0—4%, die der „Semi-Ultra-Beschleuniger" Vulcanol, Doptax, Captax u. Safex bei einem S-Geh. von 1—4%, die der bas. Beschleuniger Diphenylguanidin, Äthylidenanilin u. Hexamin bei einem S-Geh. von 2—5,25%. Die angegebenen Dosierungen gelten nur für die n. Weichgummi-Vulkanisation. Die Dosierungen für Diphenylguanidin gelten auch für o-Tolylbiguanid. Zu berücksichtigende Nebenumstände sowie Erfahrungen an Hartgummivulkanisaten werden mitgeteilt. (Gummi-Ztg. **44**. 80—82. 1929.) KROEPELIN.

Rudolf Ditmar und **Wilhelm Dietsch**, *Tafel der Eigenschaften der Beschleuniger 774, 576, BB, Captax und Vulcamel.* Angaben über die Zus. der genannten Beschleuniger u. ihre Löslichkeit in W., Bzl., PAe., A., CS_2, CCl_4, sowie über die Eigg. der mit ihnen erhaltenen Vulkanisate. Es werden die Prüfungsergebnisse an Mischungen mit u. ohne Zusätze von Faktis, ZnO, PbO, $MgCO_3$, MgO nach verschiedenen Vulkanisationszeiten u. -tempp. mitgeteilt. (Caoutchouc et Guttapercha **26**. 14 584—85. 1929.) KROEP.

van Rossem, *Vergleichende Untersuchung von Vulkacit Thiuram mit Tuads.* Beide Beschleuniger sind frei von Cu-Verbb., Tuads enthält im Gegensatz zu Thiuram eine Spur Manganverbb. In einer Mischung enthaltend 100 Tle. Crêpe, 3 Tle. ZnO „Rotsiegel", 5 Tle. S u. 1 Tl. Beschleuniger verhielten sich beide gleich. Das Optimum der Vulkanisation wurde bei 110° nach 40 Min. erreicht. In einer Mischung, die außer den oben genannten Stoffen noch 2 Tle. Stearinsäure enthielt, verhielten sich beide Beschleuniger ebenfalls gleich. Die Vulkanisation geht anfangs langsamer, das Optimum wird nach derselben Zeit erreicht. Dann wurden die Beschleuniger in einer Mischung verglichen, die neben 100 Tln. Smoked Sheets noch 8 Tle. Mineral Rubber, je 2 Tle. ZnO, 3,5 Tle. S u. 1 Tl. Beschleuniger enthielt. Beide sind gleich aktiv, das Optimum wird bei 110° nach 45 Min., bei 125° nach 20 Min. erreicht. Die mit Thiuram hergestellte Vulkanisation zeigte im Optimum etwas bessere mechan. Eigg. — Die oben zu zweit genannte Mischung wurde bei niederer Walzentemp. (50°) hergestellt. Plättchen daraus wurden auf 100° erhitzt u. auf Anvulkanisation geprüft. Dazu wurde ihre Härte mit dem Shore-Durometer u. ihre Löslichkeit in Bzl. verfolgt. In 100 ccm Bzl. wurde $^1/_2$ g der zerschnittenen Mischung gebracht; anvulkanisierte Proben lösten sich nicht mehr, sondern quollen nur noch stark. Dieser Zustand wurde mit Tuads nach 75 Min., mit Thiuram nach 120 Min. erreicht. Tuads wird also leichter ein „Anbrennen" herbeiführen als Thiuram. (Kautschuk **5**. 39—43. 1929.) KROEPELIN.

F. Kirchhof, *Zur Frage der Vulkanisation ohne Schwefel. Versuche über Heiß- und Uviollichtvulkanisation mit Hilfe von TNB und TNPh.* Da die Beschaffung des von OSTROMYSSLENSKY (C. **1929**. II. 1857) empfohlenen symmetr. Trinitrobzl. (TNB) schwierig war, wurden Vulkanisationsvers. mit Pikrinsäure gemacht. Eine bei 140° in der Presse geheizte Mischung von 100 Tln. braunem Crepe, 30 Tln. PbO u. 5 Tln. Pikrinsäure zeigte keine Spur von Vulkanisation. Wenn man dieser Mischung noch 25 Tle. Gasruß zufügte, erhielt man unter gleichen Bedingungen nach 60 Min. schwache, nach 120 Min. bessere Vulkanisation. Die erhaltenen Prodd. sind leder- oder regeneratähnlich, zeigen erhebliche Festigkeit, jedoch nur geringe Elastizität u. Dehnbarkeit. Nachdem die Beschaffung einer geringen Menge TNB gelungen war, wurde dies zu 1% des Kautschukgewichts einer Benzin-Kautschuklsg. zugesetzt. Dann wurden noch 30 Tle. Ruß oder PbO allein bzw. beide zusammen hinzugesetzt. Eingetrocknete Filme dieser Mischungen wurden bei 140° an der Luft vulkanisiert. Nur die Mischung, die zugleich Ruß u. PbO enthielt, war nach 30 bzw. 60 Min. schwach vulkanisiert, nach 120 Min. aber klebrig. — Ein 3% Pikrinsäure enthaltender Kautschukfilm wurde nach einstündiger Belichtung in 15 cm Entfernung von einer mit 2 Amp. gebrannten Quarzlampe in Bzl. unl. u. zeigte schwache Dehnbarkeit. Ein Film mit 1% TNB war nach je einstündiger Belichtung auf jeder Seite glasklar u. zeigte gute Elastizität u. eine Dehnung von 600—700%. 1% TNB enthaltende Kautschukfilme sind für

UV-Licht durchlässig u. werden durch die Belichtung undurchlässig; erhitzte Filme dagegen bleiben durchsichtig. (Gummi-Ztg. **44**. 252—53. 1/11. 1929.) Kroepelin.

O. Heigés, *Vom Rohgummi bis zu den fertigen Gummiwalzen.* (Čechoslovak. Papier-Ztg. **9**. No. 39. 1—3. 1929.) Kroepelin.

Shukusaburo Minatoya und **Katsumi Ishiguro**, *Über eine guttaperchaähnliche Substanz aus Tu-Chung.* Aus den Teilen des Tu-Chung-Baums, insbesondere aus seiner Rinde, wurden die Chlf.-l. Bestandteile extrahiert, u. die guttaähnliche Substanz wurde mit Alk. gefällt. C-H-Best. u. Jodzahl stimmten auf $(C_5H_8)_X$. Die mechan. u. elektr. Eigg. wurden untersucht im Hinblick auf die Verwendungsfähigkeit des Stoffes zur Isolation von Seekabeln; er scheint dazu geeignet. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **32**. 207B—208B. 1929. Tokio, Electrochemical Laboratory, Ministry of Communications.) Kroepelin.

E. O. Dieterich, *Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Plastizität des Rohkautschuks, bestimmt mit dem Goodrich-Plastometer.* Gleich große Muster von Pale Crepe, Smoked Sheets No. 1 u. Latex sprayed No. 1 wurden auf glatten Walzen $^1/_2$ Stde. mastiziert. Die Temp. stieg dabei auf 109—112°. Von 5 zu 5 Minuten wurden Proben entnommen u. deren relative Plastizität bei 100° mit dem Goodrichplastometer bestimmt. Die Plastizität stieg der Walzzeit proportional an. Ein Muster vom $1^1/_2$-fachen Gewicht erreicht nach der $1^1/_2$-fachen Walzzeit denselben Zustand wie das Vergleichsmuster. Mit der Temp. steigt die Plastizität von mastizierten Smoked Sheets steil an. Zugeben von Erweichungsmitteln erhöht die Plastizität sowie ihren Temp.-Koeffizienten. — Das benutzte Instrument ist leicht zu bedienen, u. die erhaltenen Werte sind der wahren Plastizität direkt verhältnisgleich. (Ind. engin. Chem. **21**. 768—70. 1929.) Kroepelin.

H. Brandt, *Schälprobe und Haftfestigkeit von Gummi- und Gewebetreibriemen.* Die Schälprobe u. die Haftfestigkeitsbest. zeigen, daß die Gewebelage, die der oberen Preßplatte am nächsten war, am schlechtesten haftet. Dies liegt daran, daß sich in dieser Platte auf der dem Riemen zugekehrten Seite Kondenswasser ansammelt u. den Wärmeaustausch behindert. (Kautschuk **5**. 228—30. Okt. 1929.) Kroepelin.

XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

J. A. Ambler, *Die Absorption von Luft-Sauerstoff von gekalktem Zuckerrohrsaft.* Mit CaO versetzter Zuckerrohrsaft absorbiert bei 20° Luftsauerstoff. Der zeitliche Verlauf der O_2-Aufnahme wurde in einer besonderen Apparatur (vgl. Original) verfolgt. Die anfangs steil ansteigende O_2-Aufnahme ist auf die Oxydation von Polyphenolen zurückzuführen u. kann durch Zusatz von neutralem Pb-Acetat, wodurch diese gefällt werden, ausgeschaltet werden. Der andere Teil des verbrauchten O_2 dient zur Oxydation des vorhandenen Invertzuckers. Die Alkalinität des Saftes nimmt dabei ab: 1. infolge Bldg. saurer Oxydationsprodd. aus den Polyphenolen u. -zuckern, 2. infolge Bldg. von Saccharinsäuren. (Ind. engin. Chem. **22**. 357—62. April 1930. Washington, Bureau of Chemistry and Soils.) Ohle.

E. Troje, *Einfluß der Dicksaftsaturation mit verschiedenen Mengen SO_2 und mit CO_2 auf die Zuckerhausarbeit.* Vf. untersucht in der Hauptsache den wechselnden Einfluß verschiedener Mengen SO_2 bei der Dicksaftsaturation auf den weiteren Verlauf der Arbeit im Zuckerhaus. Die günstige Einw. der Dicksaftschwefelung, die mit wachsender SO_2-Menge zunimmt, äußert sich in einer helleren Farbe des Zuckers, verkürzter Kochdauer, besserer Schleuderfähigkeit u. niedrigeren Ablaufquotienten besonders beim ersten Prod. Der Zucker ist nicht so feucht u. klebrig u. die Füllmasse nicht so zähe u. träge wie ohne SO_2-Behandlung. — Auch bei der Nachproduktenarbeit macht sich bei guter SO_2-Saturation eine leichtere Verarbeitung, eine wesentlich bessere Entzuckerung der Muttersirupe u. eine Erniedrigung der Melassequotienten bemerkbar; allerdings in nicht so erheblichem Maße wie beim Rohzucker ersten Prod. (Ztrbl. Zuckerind. **38**. 483—84. 26/4. 1930. Tschauchelwitz, Zuckerfabrik.) Taegener.

H. A. Faber, *Vergleich zwischen einigen ausländischen und amerikanischen Weißzuckermethoden.* Vf. vergleicht die neue amerikan. Arbeitsweise der Herst. von weißer Ware aus Rüben u. Rohr mit den europ. u. javan. Methoden. Das alte Verf. unter Verwendung von Retourdampf erfordert vier Kochungen u. ergibt nur 15% Weißzucker direkt aus Dicksaft, während der Rest nur durch wiederholtes Umkochen gewonnen wird, wodurch die Kosten für die Weißzuckerherst. bedeutend erhöht werden. Beim Kochen mit Abdampf ist die Temp.-Differenz zwischen Heizdampf u. Koch-

masse zu niedrig; eine ungenügende Zirkulation in den App., schwere Beweglichkeit der gebildeten Krystalle, Bldg. von Feinkorn, schlechte Entzuckerung u. hohe Zähigkeit der Muttersirupe sind die Folge. — In den amerikan. Fabriken wird mit Frischdampf gekocht, u. zwar in nur zwei Kochungen. Es ergeben sich dabei höhere Ausbeuten, härtere Krystalle, eine geringere Zähigkeit der Sirupe, niedrige Melassen u. billigere Produktionskosten. 80—85% weiße Ware von bester Qualität werden auf den ersten Wurf aus Dicksaft erhalten. Für 100 Pfd. Weißzucker werden nur 90 Pfd. Frischdampf benötigt. Vf. empfiehlt daher, nur mit Frischdampf in Druckverdampfern zu arbeiten. Der nach dieser Methode gewonnene Weißzucker ist von ausgezeichneter Qualität u. besser als der feinste Javazucker. (Ind. engin. Chem. **22**. 366—67. April 1930.) TAEGENER.

XV. Gärungsgewerbe.

G. Badermann, *Zur Entwicklung der Gärungsindustrie.* (Vgl. C. **1930**. I. 3366.) Kurze gemeinverständliche Beschreibung der Entw. der Branntweinherst. (Brennerei-Ztg. **47**. 75—76. 23/4. 1930.) GROSZFELD.

Curt Luckow, *Praktische Beispiele für die Verbesserung der Qualität von Spirituosen mit Kohle.* (Dtsch. Essigind. **34**. 179—80. 25/4. 1930. — C. **1930**. I. 1550.) LUCKOW.

Curt Luckow, *Wie soll man Spirituosen zwecks Verbesserung der Qualität mit Kohle behandeln?* (Dtsch. Essigind. **34**. 120—21. Ztschr. Spiritusind. **53**. 96. 21/3. 1930. — C. **1930**. I. 1549.) LUCKOW.

Curt Luckow, *Lagerung von Branntwein in ungeeigneten Fässern.* (Brennerei-Ztg. **47**. 71. 16/4. 1930. — C. **1930**. I. 2810.) LUCKOW.

H. Wüstenfeld und **C. Luckow**, *Esterzahl, Ausgiebigkeit und Qualität von Rum- und Arraksorten des Handels.* Die Esterzahlen lagen bei den 83 untersuchten Rumproben in der Regel zwischen 200 u. 800, es kamen aber auch Werte bis zu 3000 vor. Bei den 23 Arrakanalysen schwankten die Werte zwischen 230 u. 470. Vff. berichten über ihre Unterss. unter Beifügung ausführlicher Tabellen u. schildern insbesondere die Ausführung der abgeänderten Verdünnungsmethode zwecks Ermittlung der Ausgiebigkeit. Die Werte lagen hier für Rum durchschnittlich bei etwa 1:25000; für Arrak betrugen sie meist 1:16700. Für die einzelnen Gradstärken wurden besondere Zahlen eingeführt. Hohen Verdünnungen entsprachen in der Regel auch hohe Esterzahlen. Vff. halten es bei der Nahrungsmittelkontrolle für Rum u. Arrak für notwendig, außer den rein analyt. Feststellungen — insbesondere der Esterzahl — stets der degustativen Prüfung großen Wert beizulegen. Hier ist neben der Ausgiebigkeitsprüfung u. der Begutachtung des Originals die fraktionierte Dest. am Direktifikator zur Identifizierung der Echtheit der Erzeugnisse unentbehrlich. (Mitt. Abtlg. Trinkbranntwein- u. Likörfabrikat. Inst. Gärungsgewerbe Berlin **20**. 2—6. März 1930.) LUCK.

Rüdiger, *Über die Bezeichnung von Wacholderbeerbranntwein.* Die Ausführungen LANGES (C. **1930**. I. 2979) entsprechen insofern nicht den tatsächlichen Verhältnissen, als reiner Wacholderbranntwein nicht das beste Trinkbranntweinerzeugnis aus Wacholderbeeren darstellt. Es ist üblich, unter „Wacholder" ein aus Wacholderessenz u. Sprit hergestelltes Erzeugnis in den Handel zu bringen u. „reinen Wacholderbranntwein" gewissermaßen als echte Ware besonders zu deklarieren. Gegen eine Einschränkung des Wortgebrauches bestehen daher erhebliche Bedenken. (Dtsch. Destillateur-Ztg. **51**. 233. 8/4. 1930. Hohenheim.) JUNG.

Curt Luckow, *Welche Vorschriften sind bei der Herstellung von Wermutwein zu beachten?* Vf. bespricht die für Wermutwein in Frage kommenden Beststs. des Nahrungsmittel- u. besonders des Weingesetzes unter Heranziehung der Festsetzungen im Deutschen Nahrungsmittelbuch. „Wermutwein" schlechthin darf nur aus Traubenwein hergestellt sein, ein Obstweinzusatz läßt sich mit Hilfe der Sorbitrk. nachweisen. (Mitt. Abtlg. Trinkbranntwein- u. Likörfabrikat. Inst. Gärungsgewerbe Berlin **20**. 12—13. März 1930. Dtsch. Destillateur-Ztg. **51**. 142. 1/3. 1930.) LUCKOW.

Curt Luckow, *Eine neue Spindel für die 32%-Grenze.* (Chem. Apparatur **47**. 78. 10/4. 1930. — C. **1929**. II. 1864.) LUCKOW.

Curt Luckow, *Unzuverlässige Alkoholometer?* (Mitt. Abtlg. Trinkbranntwein u. Likörfabrikat. Inst. Gärungsgewerbe Berlin. **20**. 9—10. Brennerei-Ztg. **47**. 66. März 1930. — C. **1930**. I. 2811.) LUCKOW.

W. H. Cook und **J. G. Malloch**, *Hefeprüfung.* Zur Hefeprüfung wird eine 16%ig. Maltoselsg. mit Hefe bei 28° in einer Schüttelapparatur vergoren u. die von der entwickelten Kohlensäure verdrängte Wassermenge gemessen. Zur Vermeidung

allzugroßer Säureschwankungen im Medium wird dieses — Phosphat — gepuffert. Die jeweils produzierte Kohlensäuremenge ist der jeweiligen Steighöhe eines mit der gleichen Hefe aufgemachten Standardteiges direkt proportional. (Cereal Chemistry **7**. 133—42. März 1930. Edmonton, Canada, Univ. of Alberta.) HAEVECKER.

Curt Luckow, *Die Begutachtung von Spirituosen mittels der fraktionierten Destillation im gerichtlichen Urteil.* Es wird ein Schweizer Gerichtsurteil erörtert, bei dem eine Probe Kirschwasser, die in den analyt. Zahlen absol. den Anforderungen genügte, beanstandet worden war. In richtiger Erkenntnis der Tatsache, daß jedes Erzeugnis „analysenfest" gemacht werden kann, wurde der geschmacklichen Begutachtung vermittelst der fraktionierten Dest. die entscheidende Bedeutung beigelegt. Durch eine analyt. Prüfung allein kann niemals ein Beweis für die Echtheit einer Ware erbracht werden; erst durch Vereinigung der chem. Zahlen mit der degustativen Prüfung ist ein sachlich richtiges Urteil möglich. Die ausschlaggebende Rolle spielt hierbei die Sinnenprüfung u. nicht chem.-analyt. Begutachtung. (Dtsch. Destillateur-Ztg. **51**. 160. 8/3. 1930.) LUCKOW.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

Arnold H. Johnson und **Jesse Green**, *Weizen- und Mehluntersuchungen. XVI. Der Einfluß der Hefegärung auf die Viscosität von Mehl-Wassersuspensionen.* (XV. vgl. C. **1929**. II. 1090.) Mehl-Wassersuspensionen, die einer Hefegärung unterworfen werden, zeigen abnehmende Viscosität. Der Viscositätsabfall kann durch NaCl- oder Phosphatpuffer für die Dauer von 10 Stdn. während der Gärung verhindert werden. Die Geschwindigkeit der Viscositätsabnahme ist um so größer, je höher die Wasserstoffionenkonz. während der Gärung ist. Daher werden die besten Gebäcke aus Teigen erhalten, in denen die Wasserstoffionenkonz. sinkt. Durch Hinzufügen von Alkali werden die Kleberproteine näher an ihren isoelektr. Punkt gebracht, wodurch ihre Dehnbarkeit u. Fähigkeit, Gase zurückzuhalten, verbessert wird. Durch nachträgliche Zugabe neutralisierender Salze für die während der Gärung sich vermehrende Säure kann die Viscositätsabnahme nicht wieder zurückgedrängt werden. Die Viscositätsabnahme in ungepufferten Mehl-Wassersuspensionen ist irreversibel. (Cereal Chemistry **7**. 117—32. März 1930. Bozeman, Montana, Agricult. Experim. Stat.) HAEVECKER.

Max C. Markley, *Gewisse Einwirkungen verschiedener Wasserstoffionenkonzentration des Netzwassers auf die Weizenproteine.* Als Vergleichsnormale dienten die Werte des 20—92 Stdn. mit dest. W. behandelten Weizens. 0,1-n. H_2SO_4 als Netzfl. läßt den Säuregrad nach 20 Stdn. um den berechneten Betrag steigen, 0,1-n. NaOH vermindert ihn um 75—40% des berechneten Wertes, je nach der Weizensorte. Nach 92 Stdn. sind die Resultate die gleichen. Mit dest. W. genetzte Weizen zeigten höheren Aminosäuregeh. als mit 0,01-n. NaOH; 0,01-n. H_2SO_4; 0,1-n. NaOH; 0,05-n. Na_2SO_4 u. 0,1-n. H_2SO_4 genetzte in abnehmender Stärke des Aminosäuregeh. Danach binden, entsprechend der Theorie von LOEB die Aminosäuren sowohl Säuren als Alkalien. Die Resultate mit Na_2SO_4 zeigen, daß auch dissoziierte Salze direkt gebunden werden, wenn ihre Wasserstoffionenkonz. in der Nähe des isoelektr. Punktes der Proteine liegt. Der Einfluß der verschiedenen Medien auf den wasserl. Stickstoff hängt vorwiegend von Sorteneigentümlichkeiten ab. 0,1-n. Säure u. Alkali haben die Neigung, den Geh. an wasserl. Stickstoff schwach zu erhöhen. Netzen mit 0,1-n. H_2SO_4 u. 0,1-n. NaOH scheint den Geh. an durch Kupfer nicht fällbarem Stickstoff zu vermehren, Salzlsgg. denselben zu vermindern. (Cereal Chemistry **7**. 154—61. März 1930. Slater, Mo., Slater Mill and Elevator Co.) HAEVECKER.

W. O. Whitcomb und **Arnold H. Johnson**, *Einfluß strenger Witterung auf den Protein- und Aschengehalt von Weizen und Mehl.* Der Protein- u. Aschegeh. von Weizen zeigt nach Einfluß strenger Witterung keine wesentliche Änderung, dagegen werden die physikal. Eigg. u. die Keimkraft nachteilig beeinflußt. (Cereal Chemistry **7**. 162 bis 168. März 1930. Montana Agricult. Experim. Stat.) HAEVECKER.

C. H. Bailey und **E. G. Bayfield**, *Wasseraufnahmefähigkeit frostbeschädigten Weizens.* Frostbeschädigungen, die mit Änderung der kolloiden Verhältnisse im Korn zusammengehen, treten hauptsächlich auf, so lange der während n. Reife fortschreitend austrocknende Weizen noch über 40% Feuchtigkeit enthält. Die Wasseraufnahmefähigkeit von Weizen hängt von den zusammen mit den Proteinen in Lsg. vorhandenen Ionen, von der Konz. der Aminosäuren, die die Wasseraufnahmefähigkeit gewisser Proteine steigern, u. von dem Durchschnittsmol.-Gew. der bei der Reife sich bildenden

Proteine ab. Bei künstlich gefrorenem Weizen besteht zwischen Aminostickstoff u. Wasseraufnahmefähigkeit die Beziehung $r = 0,59 \pm 0,11$; bei natürlich gefrorenem $r = 0,95 \pm 0,02$. Bei mehr als 40% Eigenfeuchtigkeitsgeh. frostbeschädigter Weizen nimmt mehr W. auf als n. gereifter. (Cereal Chemistry **7**. 108—16. März 1930. St. Paul, Minnesota, Minnesota Agricultural Experiment Station, Division of Agricultural Biochemistry.) Haevecker.

R. Mc Carrison, *Vollweizenbrot und Weißbrot: eine vergleichende Studie.* Vollweizenbrot als Grundnahrung ist Weißbrot überlegen. Roggen enthält weniger Vitamin B, aber doch ausreichende Mengen an der antineurit. Fraktion Vitamin B_1. Dieses Defizit ist durch Zulage von 5% getrockneter Hefe auszugleichen. Die Zulage von Vitamin B zu Weizen- u. Roggennahrung begünstigt das Wachstum junger Ratten. Weizenmehl enthält einen Stoff, der die Verwertung von Fett begünstigt. Dieser Stoff fehlt im Roggen. (Indian Journ. med. Res. **17**. 667—91. Jan. 1930.) Paal.

Curt Luckow, *Aufarbeitung von Himbeersaft.* Die sich oftmals bemerkbar machenden blauschwarzen Verfärbungen lassen sich durch eine entsprechende Schönung mit Eiweiß beseitigen. Unreiner, stichiger Gärgeschmack verschwindet bei sofortigem Einkochen zu Sirup; von einer Entsäuerung ist abzuraten, da immer zuerst ein Teil der Frucht- u. dann erst die Essigsäure neutralisiert wird. Vf. erläutert an Hand von prakt. Verss. die hier angegebenen Methoden. (Dtsch. Destillateur-Ztg. **51**. 276. 29/4. 1930.) Luckow.

Curt Luckow, *Über das Verharzen von Zitronenmost.* (Mitt. Abtlg. Trinkbranntwein- u. Likörfabrikat. Inst. Gärungsgewerbe Berlin **20**. 11—12. März 1930. — C. **1929**. II. 2738.) Luckow.

Nishi Kanta Ray, *Darjeeling Tees.* Zusammenstellung über den Tannin- u. Kaffeingeh. verschiedener Teesorten. Darjeeling Tees haben niedrigen Tanningeh. (Indian Journ. med. Res. **17**. 711—19. Jan. 1930.) Paal.

E. O. Klopfstein, *Aschebestimmung nach der direkten Wägemethode.* Es wird wie üblich bei 593° 4 Stdn. im Tiegel verascht u. die Asche nach Entfernung aus dem Tiegel gewogen. Die Resultate ergeben ca. 95% der im Tiegel gewogenen Asche. (Cereal Chemistry **7**. 189—91. März 1930. Wichita, Kansas, Red Star Milling Co.) Haevecker.

L. V. Sorg, *Die Anwendbarkeit der Chinhydronelektrode bei getreidechemischen Arbeiten.* Gegenüber der Wasserstoffelektrode zeigt die Chinhydronelektrode keine meßbaren Unterschiede in den Endwerten, dagegen bedeutend geringere Zeit, zur Erreichung des Potentialmaximums, welches prakt. sofort eintritt. Der Temperaturkoeffizient beträgt pro Centigrad —0,00074 Volt, die Versuchsfehlergrenze bei Doppelbeststs. 0,000802 Volt. Bei Mehl-Wasserextrakten verwendet man am besten blanke Gold-Innenelektroden, blanke Platinelektroden nur bei klaren Lsgg. In W. l. Protein beeinflußt die mit der Chinhydronelektrode gemessene Wasserstoffionenkonz. nicht. (Cereal Chemistry **7**. 143—53. März 1930. Kansas City, Mo., Larabee Flour Mills Co.) Haevecker.

Herbert L. Wilkins, *Verschiedene Methoden zur Beschleunigung der Proteinbestimmung im Weizen.* Vf. gibt Apparaturen, einzuhaltende Mengen, Konzz. u. Tempp. zur Beschleunigung der Proteinbest. im Weizen an. (Cereal Chemistry **7**. 168—88. März 1930. Kansas City, Mo. Kansas State Grain Suspertion Departm.) Haevecker.

M. J. Blish und **B. D. Hites**, *Eine schnelle und einfache Carbidmethode zur Feuchtigkeitsbestimmung im Mehl.* Die Best. der Feuchtigkeit geschieht nach dem Verf. von Korff-Petersen (Ztschr. Hyg., Infekt.-Krankh. **75**. 236—44) durch Mischen der Substanz mit Calciumcarbid. Der Druck der entwickelten Acetylenmenge wird an einem Quecksilbermanometer abgelesen. Der Druck ist der Feuchtigkeitsmenge direkt proportional. Der Teil der Mehlfeuchtigkeit, der sich nicht an der Rk. beteiligt, ist konstant u. beträgt 0,0455. Dauer der Best. 5 Minuten, nicht verwendbar für Mehlfeuchtigkeiten unter 4,5%. (Cereal Chemistry **7**. 99—107. März 1930. Univ. of Nebraska, Lincoln, Departm. of Agricult. Chem.) Haevecker.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

J. S. Long, **W. W. Kittelberger**, **L. K. Scott** und **W. S. Egge**, *Studien über trocknende Öle. XI. Monomolekulare Filme von geblasenen und heißgebundenen Ölen und ihrer Fettsäuren und Ester auf Wasseroberflächen.* (Vgl. C. **1930**. I. 2652.) Zum Studium des Verh. von geblasenen u. heißgebundenen Ölen u. ihrer Säuren u. Ester wurde das Gleichgewicht der Oberflächenspannung mit dem App. nach Langmuir

benutzt. Oxydierte Öle nahmen einen größeren molekularen Flächenraum auf einer Wasseroberfläche ein, als heißgebundene Öle vom gleichen Mol.-Gew. Sie brauchen auch eine größere Druckkraft, um den monomolekularen Film zum Knittern zu bringen. Wichtigkeit der Methode zur Unterscheidung von verschieden vorbehandelten Ölen. Verf. zur Präparation der Glycerin- u. anderer Ester trocknender Öle bei Ggw. indifferenter Gase. Mit Schaubildern. (Ind. engin. Chem. **21**. 950—55. Okt. 1929. Bethlehem, Pa.) KÖNIG.

A. Fomin, *Ölgehalt in den Samen der Ölpflanzen.* Der Ölgeh. der *Sonnenblumen*samen ist von Pflanzenkultur innerhalb desselben Jahres wenig abhängig. Von Einfluß auf den Ölgeh. ist die Ernährungsfläche, der Zeitpunkt des Säens, die Art des Bodens usw. Eine Abhängigkeit des Ölgeh. von der Samenernte, Samengewicht usw. konnte nicht festgestellt werden. Am ölreichsten sind die Samen der Sonnenblume, des Mohns u. des Saflors; es folgen schwarzer Senf, Leinsaat, Sommerraps, gelber Senf u. Sojabohnen. (Oel-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] **1929**. Nr. 6 [47]. 37—42.) SCHÖNFELD.

N. Beljajew, *Samen und Öl von Sinapis dissecta Lag.* Das Öl hatte folgende Kennzahlen: $D.^{15}$ 0,9150, E. 15°, Refraktion (20°) 71,9, VZ. 172,4, JZ. 100,52, SZ. 1,64. Fettsäuren: JZ. 99,38, F. 21°, E. 18°. (Oel-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] **1929**. Nr. 6 (47) 25—26.) SCHÖNFELD.

N. Beljajew, *Samen und Öl des Saflors.* Die Samen von Carthamus tinctorius L. aus Stawropol (I) enthielten 15,35%. die aus Krasno-Kutsk (II, Nordkaukasien) 11,95% Öl. $D.^{15}$ I 0,9184, II 0,9210; Refraktion bei 20° I 75,0, II 77,0; VZ. I 192,77, II 189,53; JZ. (HÜBL) I 142,69, II 142,40. Die Gewichtszunahme beim Trocknen ist bei Öl II um 50% größer als bei I. Die Firnisse waren Leinöl- u. Hanföl-firnissen unterlegen. (Oel-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] **1930**. Nr. 2 [55] 16—18. Ssaratow.) SCHÖNFELD.

S. Iwanow und **N. Kurotschkina**, *Öl der Kerne von Prunus divaricata Led.* Die Kerne von Prunus divaricata Led. enthalten 32,5—47,6% Öl, das hauptsächlich aus Triolein besteht u. an die Öle anderer Prunusarten erinnert. (Oel-Fett-Ind. [russ.: Malsoboino-Shirowoje Djelo] **1929**. Nr. 6 [47] 26—30.) SCHÖNFELD.

A. Heiduschka und **C. Wiesemann**, *Über die Zusammensetzung des Mandelöls. Vergleich zwischen dem Mandelöl und dem Aprikosenkernöl.* Die verwendeten Öle wurden von GEHE & Co., Dresden, geliefert. Das *Mandelöl* war hellgelb, Geruch u. Geschmack mild u. angenehm. Kennzahlen: $D.^{15}$ 0,9180, Refraktion bei 25° 65,3, bei 40° 57,4, Drehung im 100-mm-Rohr —0,07°, VZ. 188,8, JZ. 99,36, HEHNER-Z. 94,22, REICHERT-MEISSL-Z. u. POLENSKE-Z. 0, SZ. 1,24, AZ. 5,66, Unverseifbares 0,50%. Die Konstanten lassen schon erkennen, daß keine flüchtigen Fettsäuren, höchstens Spuren von alkoh. OH-Gruppen u. außer Ölsäure noch andere ungesätt. Fettsäuren vorhanden sind. Der Glyceringeh. wurde zu 10,0% gefunden (aus der EZ. ber. 10,26%). Die Trennung u. Best. der festen u. fl. Säuren wurde zunächst genau nach dem Verf. von TWITCHELL (C. **1921**. IV. 1041) vorgenommen, aber die aus den Pb-Salzen isolierten festen Fettsäuren besaßen eine beträchtliche JZ. (36—55). Daher wurden die nach TWITCHELL gewonnenen festen Pb-Seifen durch mehrfaches Umkrystallisieren aus 95%ig. A. weiter gereinigt u. das Fortschreiten dieses Prozesses durch Best. der JZ. der nach jeder Krystallisation freigelegten Säuren verfolgt. Schon nach 3-maligem Umkrystallisieren zeigten die Säuren JZ. 0, u. die Trennung war quantitativ, denn ein 4. Umkrystallisieren verminderte die Menge der Pb-Seifen der festen gesätt. Säuren nicht mehr. Die beträchtlichen JZZ. der nach nur 1- oder 2-maligem Umkrystallisieren erhaltenen festen Säuren waren sicher darauf zurückzuführen, daß kleine Mengen fl. Säuren zwischen den Pb-Salzkrystallen festgehalten u. durch k. A. nicht herausgel. wurden. Das verbesserte Trennungsverf. ergab folgende Zus. der Fettsäuren des Mandelöls: 3,10% feste u. 96,32% fl. Säuren. Das gleiche Verhältnis errechnete sich aus den JZZ. der Gesamtsäuren u. der fl. Säuren. — Die festen Säuren zeigten F. 62,1° u. mittleres Mol.-Gew. 256,40, waren also reine *Palmitinsäure.* Die fl. Säuren lieferten keine in Ä. von —10° unl. Bromide, enthielten folglich keine Linolensäure oder noch höher ungesätt. Säuren, sondern nur 1- u. 2-fach ungesätt. Säuren. Deren Trennung erfolgte nach dem Bromierungsverf. von HAZURA. Aus den erhaltenen Bromiden, welche noch auf F., Br-Geh. u. mittleres Mol.-Gew. untersucht wurden, ergab sich folgende Zus. der fl. Säuren: *Ölsäure* 79,84%, *Linolsäure* 20,62%. Die Gesamtfettsäuren setzen sich also zusammen aus 3,1% Palmitinsäure, 77,0% Ölsäure u. 19,9% Linolsäure. — Das *Aprikosenkernöl* war goldgelb,

Geruch angenehm, Geschmack schwach bitter. Kennzahlen: D.^{15} 0,9181, Refraktion bei 25° 65,9, bei 40° 58,0, Drehung —0,07°, VZ. 190,15, JZ. 101,60, HEHNER-Z. 93,07, REICHERT-MEISSL-Z. 0,06, POLENSKE-Z. 0, SZ. 3,26, Unverseifbares 0,43%. Glyceringeh. 10,73% (aus der EZ. ber. 10,46%). Zus. der Fettsäuren: *Palmitinsäure* 2,08%, *Ölsäure* 79,39%, *Linolsäure* 18,53%. In den Konstanten unterscheidet sich somit dieses Öl kaum vom Mandelöl. Relativ am meisten weichen beide Öle bzgl. Farbe, Geruch, Geschmack u. Geh. an freier Säure voneinander ab. Vff. versuchten, den Unterschied in der SZ. durch die Feststellung nutzbar zu machen, welches der beiden Öle gegen das Ranzigwerden standhafter ist. Die Öle wurden in offenen Glasschalen mehrere Monate der Einw. von Luft u. Licht ausgesetzt u. ihre Veränderung bzgl. Refraktion, SZ., JZ. u. Oxydationszahl festgestellt. Das Mandelöl wurde nach ca. 10 Tagen, das Aprikosenöl nach ca. 20 Tagen farblos. Beide Öle wurden allmählich immer zäher u. besaßen nach 5 Monaten vaselinartige Konsistenz. Geruch u. Geschmack waren schon nach 10 Tagen typ. ranzig. Die Konstanten änderten sich bei beiden Ölen fast gleichartig, nur der Unterschied in den Oxydationszahlen war etwas größer, aber doch zur gering, um für einen Vergleich von Bedeutung zu sein. — Die in der Literatur zu Identifizierung dieser Öle vorgeschlagenen Farbrkk. versagen, wenn die Öle ranzig sind. — Die Hoffnung, eine neue Möglichkeit zur Unterscheidung beider Öle aufzufinden, hat sich somit nicht erfüllt. (Journ. prakt. Chem. [2] **124**. 240 bis 260. März 1930.) LINDENBAUM.

N. Beljajew, *Firnis aus Sojabohnenöl.* Sojaölfirnis ist teilweise mit Sonnenblumenöl-Firnis vergleichbar u. deshalb nur von geringem Wert. (Oel-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] **1929**. Nr. 6 (47) 15—16.) SCHÖNFELD.

I. Denissow, *Über die Bromide der hochungesättigten Säuren der Stockfischleberöle.* Die in Ä. unl. Bromide aus den Säuren des Stockfischleberöles wurden in einem in Bzl. l. u. in Bzl. unl. Anteil getrennt. Der Br-Geh. war bei allen Bromiden annähernd derselbe (70,77—70,96%). Das Vork. von Linolensäure in Stockfischöl ist wenig wahrscheinlich. (Oel-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] **1929**. Nr. 6 [47]. 31 bis 34.) SCHÖNFELD.

B. Rawitsch, *Kolophonium in der Seifenfabrikation der U. d. S. S. R.* Ein Zusatz von 25% Harz zu Kern- u. 15% zu Leimseife ruft keine techn. Schwierigkeit bei der Seifenfabrikation hervor. (Oel-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] **1930**. Nr. 2 [55] 22—31. Moskau.) SCHÖNFELD.

Hans Julius Braun, *Über die Darstellung und Verwertung des Stearins und Oleins.* (Metallbörse **20**. 173—74. 231. 22/1. 1930.) RIETZ.

P. Tichwinski, *Indirekte Methode zur Fettbestimmung in Sonnenblumensaat.* Die Unters. erfolgt nach folgender Formel:

$$N - [N\,S/100 + (N - N\,S/100)\cdot k\,F/100]. \quad \text{Koeff.} = \%\ \text{Fettgehalt.}$$

N ist das Samengewicht, S ist das Gewicht der Rohschalen in g, $k\,F$ ist die Feuchtigkeit des Kernes in g. Der Koeff. wird durch Teilen des in Soxhletapp. bestimmten Fettgeh. durch das Gewicht des trockenen Kernes ermittelt; er beträgt 0,65. (Oel-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] **1929**. Nr. 6 [47]. 12—15.) SCHÖNF.

S. Juschkewitsch, *Vergleichende Betrachtungen über die Hauptmethoden für die Jodzahlbestimmung in Fetten.* (Vgl. C. **1930**. I. 3117.) Die KAUFMANNsche Methode wird als die praktischste bezeichnet. (Öl-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje-Djelo] **1930**. Nr. 2 [55] 9—16. Smolensk.) SCHÖNFELD.

S. Juschkewitsch, *Praktische Anwendung der rhodanometrischen Methode.* Beschreibung der KAUFMANNschen RhZ.-Methode u. ihrer Bedeutung für die Fettunters. (Oel-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] **1930**. Nr. 2 [55]. 36—40.) SCHÖNF.

B. Tjutjunnikow und **N. Kassjanowa**, *Bestimmung des Schaumvermögens von Seifenlösungen.* Der von Vff. konstruierte App. ermöglicht, die Best. des Schaumvol. von Seifenlsgg. unter konstanten Bedingungen des Ausschäumens u. bei konstanter Temp. auszuführen. Der App. besteht im wesentlichen aus einem mit 500 ccm W. gefüllten Aspirator u. dem rohrförmigen Ausschäumer. Das W. fließt in genau 30 Sek. aus dem Aspirator ab u. durch das dabei entstehende Vakuum wird durch ein bis zum Boden des Ausschäumers reichendes Rohr Luft eingesogen, die die Seifenlsg. zum Schäumen bringt. Der App. taucht in ein Wasserbad von bestimmter Temp. Unterss. ergaben, daß das Schaumvermögen von der Konz. der Seifenlsg. abhängig ist, wobei 2 Maxima beobachtet werden können: 1. bei einer Konz. von 0,2—0,5% u. 2. bei 0,8—0,9%. Temp.-Änderung verschiebt die Lage dieser Maxima nur unerheblich. *Na-Salze der Ricinusölfettsäuren* schäumen bei Zimmertemp. nicht, in der Wärme

sehr wenig. Zusatz von Soda erhöht das Schaumvermögen von Ricinus- u. *Harzseife*. Seifenlsgg., enthaltend gleiche Teile der Na-Salze von *Öl-* u. *Ricinolsäure* u. von Öl- u. *Kolophoniumharzsäuren* schäumen erheblich schwächer als reine Oleatlsgg. der halben Konz. Eine Seifenlsg., enthaltend gleiche Teile *Stearin-* u. *Isoölsäure* (aus Salomas-*Hartfett*) schäumt um 15—20% schwächer als das Na-Stearat gleicher Konz. (Oel-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] **1930**. Nr. 2 [55]. 40—44. Charkow.) Schönfeld.

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

Richard Walter, *Duralongefäße*. Beschreibung der in der Textilveredlungsindustrie verwendeten, aus perforiertem Metall bestehenden Duralongefäße. (Ztschr. ges. Textilind. **32**. 811. 30/10. 1929.) Splittgerber.

E. Baumgartner, *Ein Beitrag zum Beizen der Wolle*. Beizverss. mit Bichromat u. mit schwefelsaurem Chromichromat [$Cr_2O_3CrO_3(SO_3)_3$] 1,7 mit von 3% Chromkali an sukzessive fallenden Mengen ergaben, daß auch bei dem bas. Chromichromatsulfat das Beizbad beim Kochen mit der Wolle vollständig erschöpft wird. Die Ausfärbungen dieser so gebeizten Proben ergaben eine Überlegenheit der bichromatgebeizten Wolle. Die Prüfung der Wasch- u. Walkechtheit ergab das gleiche Bild wie die Ausfärbungen. (Technik Ind. u. Schwz. Chemiker-Ztg. **1930**. 18. 28/2. 1930.) Brauns.

Walter Qvist, *d-Borneol und cis-Terpin aus den Destillationsrückständen des Sulfat-Terpentinöls*. (Soc. Scient. Fennica Comment. phys. math. **4**. No. 22. 7 Seiten. April 1928. — C. **1928**. II. 1636.) Lindenbaum.

G. Kita, T. Nakashima, S. Oohora und **J. Murakami**, *Untersuchungen über Viscose*. XXXIII. *Spinnversuch mit der aus nicht veralterter Alkalicellulose hergestellten Viscose*. Vff. haben früher (C. **1929**. I. 590) gefunden, daß es Fälle gibt, bei denen aus Viscose, die aus in H-Atmosphäre gealterter u. aus länger getauchter u. kurzgealterter Alkalicellulose hergestellt wurde, zugfestere Fäden erhalten wurden, als aus Viscose, die mit n. gealterter Cellulose hergestellt wurde. Da die Eigg. der Fäden auch von den Bedingungen der Fabrikation abhängig sind, kann man daraus nicht gleich schließen, daß die oben genannten Bedingungen immer vorteilhafter sind, um zugfestere Fäden zu erhalten. Im Zusammenhang mit diesen Ergebnissen haben die Vff. in weiteren Vers.-Reihen Viscose versponnen, die aus nicht gealterter Alkalicellulose hergestellt war, um die Bedeutung der Alterung vom prakt. Gesichtspunkt aus zu betrachten. Dabei wurde eine Tauchzeit von 30 Min. bis 3 Wochen u. eine Tauchtemp. von 8—10° bzw. 25—28° benutzt. Es wurden aber keine zugfesteren Fäden erhalten. Aus diesen, wie aus den früher erhaltenen Resultaten über den Einfluß des Alterns kann man schließen, daß bei der Alterung eine spezielle Wrkg. eine Rolle spielt, die durch längeres Tauchen nicht ersetzt wird, u. deren Benutzung unter Vermeidung der nachteiligen beilaufenden Wrkgg. für die Kunstseidefabrikation vorteilhaft ist. Solche Bedingungen müssen also noch ausfindig gemacht werden. Mit aller Wahrscheinlichkeit ist die Oxydation der Alkalicellulose in beschränktem Maße vorteilhaft, u. diese darf nicht auf einen Teil der Alkalicellulose beschränkt sein, sondern muß in der ganzen M. gleichmäßig stattfinden. Die Alterung in H-Atmosphäre bzw. längeres Tauchen mit darauffolgender kurzer Alterung könnte deshalb nützlich sein. Bei Verss., die Viscosität der Fäden in Kupferoxydammoniak zu bestimmen, wurde gefunden, daß die aus länger getauchter Alkalicellulose erhaltenen Fäden viscoser sind. Das könnte darauf beruhen, daß der Effekt der Herauslösung der Hemicellulose durch Alkalilauge den Einfluß der Alkalilauge auf die Cellulose überwiegt. (Cellulose Industry **6**. 10. Febr. 1930.) Brauns.

F. B. Krull, *Über die Herabsetzung der Lösungsmittelverluste in der Kunstseidenindustrie unter besonderer Berücksichtigung der Wiedergewinnungsverfahren*. Die Andeutungen von Schwarz (C. **1930**. I. 3121) über das Silica-Gelverf. entsprechen nicht dem Stand der neuesten Anlagen, die das Verf. verwerten. (Chem.-Ztg. **54**. 262. 2/4. 1930. Berlin.) Jung.

I. Frimstein, *Ergebnisse der Untersuchung der Halb- und Fertigfabrikate der Linoleumindustrie*. Vf. hat die Halb- u. Fertigfabrikate des Linoleums (oxydiertes *Leinöl*, *Linoxyn*, Linoleumzement, Ampholmasse, *Korkmehl*, Linoleum) einer eingehenden Unters. unterzogen; insbesondere wurde die Löslichkeit in organ. Mitteln, die chem.

u. physikal. Konstanten der erwähnten Prodd. ermittelt. (Oel-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo **1930**. Nr. 1 [57]. 23—29. Nr. 2 [55] 31—36. Odessa.) SCHÖNF.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

H. Burckhardt, *Kohlenaufbereitung nach dem Schwimmverfahren.* Der Erfolg der üblichen, auf der Gleichfälligkeit beruhenden Naß- u. Trockenaufbereitungsverff. ist abhängig von dem spezif. Gewicht u. der Korngröße. Deshalb ist eine gute Vorklassierung erforderlich; diese läßt sich unterhalb einer gewissen Grenze nicht mehr durchführen. Das Verf. von LESSING (vgl. C. **1928**. I. 1926) überträgt die Grundsätze der Schwimm- u. Sinkanalyse, zur Aufstellung von Waschkurven seit langem bekannt, auf die Aufbereitung. Hierbei ist das Ergebnis nur von dem spezif. Gewicht abhängig. Die benutzte Schwerelsg. muß möglichst restlos aus der Kohle entfernt u. wieder gewonnen werden. Die Kohle muß daher vorher entstaubt werden. Eine Entstaubungsanlage nach LESSING hat je Einheit eine stündliche Leistung von 5 t abgesaugten Staubes, was einem Durchsatz von ca. 30 t Rohkohle je Stde. entspricht. Der Kraftbedarf beträgt 4,5—6 Kilowattstunden je t Kohlenaufgabe. Der Verlust an Schwerelsg. beträgt etwa 2—2,5 l je t verarbeiteter Rohkohle. Die verbrauchte Frischwassermenge ist ca. 250 l W. je t Rohkohle. Die Entwässerung der Kohle dauert je Entwässerungsturm 1,5—3 Stdn. Der Wassergeh. geht auf weniger als 5% herab. Zwecks Rückgewinnung der Schwerelsg. werden Reinkohle u. Berge entwässert. Eine Tabelle bringt die Ergebnisse von Aufbereitungsverss. mit brit. Kohlen nach Angaben von LESSING. Für die Anwendbarkeit des Verf. in Deutschland ist besonders das Entstaubungsverf. bemerkenswert, weil es für die Naßaufbereitungen die Lsg. des Schlammproblems bedeuten kann. (Glückauf **66**. 571—74. 26/4. 1930. Waldenburg.) K. WOLF.

Domenico Meneghini, *Die Tieftemperaturdestillation in einem Ofen nach italienischem System.* Die beschriebene Anlage ist eine Modifikation des amerikan. Ofens „Piron" zur Erzeugung von Urteer, Halbkoks u. Gas. Die amerikan. Anlage besteht in der Hauptsache aus zwei übereinander liegenden Kanälen, die von einem endlosen Zubringerrost durchlaufen werden; dieser taucht mit seinem unteren Teil in ein Bad aus geschmolzenem Pb, das den Boden des unteren Kanals bedeckt. Der Zubringerrost wird auf diese Weise auf ca. 650° erwärmt, passiert h. den oberen Kanal, wird dort in ziemlich dünner Schicht mit dem pulverförmigen Dest.-Gut beschickt, das die Apparatur als Halbkoks verläßt. Die Modifikation von SCAVIA ersetzt das Bleibad durch h. Verbrennungsgase. Die Ergebnisse der Apparatur, in der Steinkohle u. Holzkohle verkokt wurde, sind in der Arbeit ausführlich berichtet. (Giorn. Chim. ind. appl. **11**. 391—99. Sept. 1929. Padua, Kgl. Ingenieurschule, Aug. 1929.) WEISS.

Domenico Meneghini, *Urteer aus der Destillationsanlage nach italienischem System.* In einer früheren Veröffentlichung (vgl. vorst. Ref.) hat Vf. die Anlage SCAVIA-PIRON zur Tieftemp.-Verkokung beschrieben. Die in dieser Apparatur erzeugten Urteere aus Steinkohle u. Holzkohle wurden teils mit, teils ohne überhitzten Wasserdampf dest. Sie zeigten hohen Phenolgeh. u. enthielten wenig Naphthalin u. Anthracen, während bei n. Teeren das Umgekehrte der Fall ist. Vf. bespricht die Verwendungsmöglichkeiten der einzelnen Fraktionen. (Giorn. Chim. ind. appl. **11**. 433—38. Okt. 1929. Padua, Kgl. Ingenieurschule, Sept. 1929.) WEISS.

J. Gwosdz, *Über die Herstellung von Stadtgas unter Anreicherung von Kohlenwassergas mit Destillationsgas und Schwelgas.* Vf. erörtert die betrieblichen u. wirtschaftlichen Verhältnisse bei der Verwendung von teercarburiertem Kohlenwassergas mit 3500 bis 3600 W.-E. Heizwert zur Streckung von Steinkohlengas zwecks Erhalt n. Stadtgases, u. im Interesse der Vermeidung der „Koksgasschere", Neuere Entw. der App. zur Herst. von Kohlenwassergas, günstige Ergebnisse des Verf. von WHITWELL (Gaserzeuger, Entgasungsschacht, Wärmespeicher, Rückstromgas) in Amerika mit verschiedenen Kohlesorten u. Kohle-Koksmischungen. Anreicherung von Kohlenwassergas durch Schwelgase, Mischung von Braunkohlen-Schwelgas u. -Wassergas, Verf. der Metallgesellschaft A.-G., Frankfurt a. M., für stetige Wassergaserzeugung durch Zuführung von O_2-Wasserdampfgemischen statt Luft. Verwertung der Restgase bei Verflüssigung der Kohle nach BERGIUS u. bei der Ölsynthese nach FISCHER u. TROPSCH zur Aufbesserung von durch restlose Vergasung gewonnenem Gas (vgl. C. **1929**. I. 1070). (Wasser u. Gas **20**. 665—73. 1/4. 1930.) WOLFFRAM.

W. Klempt und **Fr. Brodkorb**, *Nachweis der Anwendbarkeit der nassen Gasentschweflung für ammoniakhaltiges Kokereigas.* Laboratoriumsverss. ergaben die

Anwendbarkeit des nassen Gasentschweflungsverf. auf NH_3-haltiges Koksgas. Es werden nur äußerst geringe Mengen S aus dem Waschöl der Entbenzolungsanlage — 1—5 mg/cbm — aufgenommen. Die Oxydation des gebildeten FeS zu Sulfat ist so gering, daß keine Gefahr der Verstopfung der Kolonnenböden der NH_3-Abtreiber besteht. (Ber. Ges. Kohlentechn. [Dortmund-Ewing] **3**. 197—201. 1930.) Loeb.

W. Gluud und **Fr. Brodkorb**, *Erfahrungen beim Betrieb einer nach dem nassen Verfahren arbeitenden Gasentschweflungsanlage.* Beschreibung der auf der Zeche Victoria, Lünen, befindlichen Großanlage der Ges. für Kohlentechnik zur Auswaschung des H_2S aus Kokereigas durch Fe-Aufschlämmungen. Angaben über die verwandten Fe-Massen, Sodaverbrauch etc. Sodaverbrauch wesentlich für die Wirtschaftlichkeit des Verf. (Ber. Ges. Kohlentechn. [Dortmund-Ewing] **3**. 160—69. 1930.) Loeb.

W. Gluud und **H. Ritter**, *Notiz über die Krystallisation des Ammonsulfats.* Das von einzelnen Fabriken für synthet. NH_3 dargestellte $(NH_4)_2SO_4$ ist grober als das von den Kokereien hergestellte. Der Grund liegt in der verschiedenartigen Abscheidung aus den gesätt. Lsgg. Vakuumverdampfung in Pb-Gefäßen ergibt ohne weiteres grobe Krystalle. (Ber. Ges. Kohlentechn. [Dortmund-Ewing] **3**. 208—09. 1930.) Loeb.

C. H. Leach, *Erzielung von Gasöl aus reduziertem Cracköl.* Einer der Vorteile, die beim „Carburol Crack Prozess" erwachsen, ist die Möglichkeit, einen Teil der schweren Prodd., die die Koksbldg. auf dem Cracköl bewirken, zu entfernen, bevor dieser wieder in die Crackrohre zurückkehrt. Vf. schildert im Anschluß daran ein amerikan. Verf. an Hand von 2 Abbildungen, bei dem das ganze Rohgut durch Wärmeaustauscher von 70 auf 750° F erhitzt wird u. dann weiter mittels der Dämpfe aus den Crackschlangen auf 910° F. Hierbei werden die schweren Anteile leicht gecrackt u. das ganze reduzierte Cracköl mit Ausnahme der asphalt. Anteile verdampft, so daß nur reines Gasöl u. „Recycle Stock" wieder in die Crackschlangen zurückgeht. Durch dieses Verf. wird die Dauer einer Betriebsperiode bei maximaler Umwandlung von 10 auf 60 Tage verlängert. Ein zweiter verbesserter Prozeß wird beschrieben. (Refiner and natural. Gasoline Manufacturer **9**. 89. Jan. 1930. Elizabeth [N. J.].) Naphtali.

Eugenio Nicoli, *Das Erdöl im Stirone Rivarolo-Tal (Provinz Parma).* In der Provinz Parma wird ein Erdölvorkommen vermutet. Es werden die Gründe für diese Vermutung dargelegt. (Rassegna mineraria metallurg. Italiana **70**. 36. März 1930. Rigollo.) R. K. Müller.

D. Buch, *Erdöle der Insel Artem.* Eine Durchschnittsprobe eines Gemisches von Erdölen der Insel Artem hatte folgende Eigg.: Farbe dunkelbraun; $D._{15}$ 0,9232, Flammpunkt Br. 76°, Viscosität E_{20} 21,15, E_{50} 4,55; Harzgeh. 52%, S 0,488%; E. unter —20°; Paraffin (nach Holde) 0,9%, F. 49—52,5°; Acidität 0,225% SO_3. Durch Dest. lassen sich aus dem Erdöl über 15% Kerosin u. 30—35% Maschinenöl gewinnen. Aus den Rückständen läßt sich ein hochwertiger Straßenbau*asphalt* gewinnen; D. über 1. (Petroleum-Ind. Azerbeidschan [russ.: Aserbeidschanskoe Neftjanoe Chosjaistwo] **10**. Nr. 3. 101—05. 1930.) Schönfeld.

D. M. Marko, *Erste Analyse des Permschen Erdöls.* Die erste in Tschussowskije Gorodki erbohrte Naphthaprobe hatte folgende Eigg.: $D.^{15}$ 0,948; Farbe rotbraun; Viscosität E_{50} 1,52; Flammpunkt unter 5°; E. unter —20°; S 3,1%, Harz 32%; Heizwert 10 023 cal. Dest. nach Engler: bis 150° 19,1%, D. 0,766; 150—270° 16,3%, D. 0,851; Zers. über 270°. Rückstand spröde, leicht schmelzbar. (Bull. Inst. Recherches biol., Perm. [russ.: Iswestija biologitscheskogo nautschno-issledowatelskogo Instituta, Perm] **6**. 522—23. 1929. Perm, Univ. u. Biol. Forschungsinst.) Schönfeld.

Gustav Egloff, **C. D. Lowry jr.** und **R. E. Schaad**, *Crackprozesse.* Vollständige Übersicht der Literatur u. Patente über das Cracken von Erdöl in fl. u. Gasphase u. über die Verwendung u. Crackung von Naturgas. (Journ. Inst. Petroleum Technologists **16**. 133—246. März 1930. Res. Lab., Universal Oil Products Co.) Loeb.

W. Schewljakow und **M. Wolf**, *Cracken von Apscheroner Erdöl-Goudron unter Atmosphärendruck.* Das Cracken von Goudrons Apscheroner Naphtha ergibt 7—10% *Bzn.*, 24—30% *Lg.-Kerosin* u. 30—40% Rückstand von hohem E. Das Bzn. enthält hauptsächlich Paraffin-, aromat. u. ungesätt. KW-stoffe u. wenig Naphthene u. kann leicht gereinigt werden. Der Rückstand kann als Brennstoff verwertet werden. (Petroleum-Ind. Azerbeidschan [russ.: Aserbeidschanskoe Neftjanoe Chosjaistwo] **10**. Nr. 3. 96—100. 1930.) Schönfeld.

Benjamin T. Brooks, *Technologie der amerikanischen Erdölraffination.* Es werden die Fortschritte der letzten $1^1/_2$ Jahre bei der Raffinerie des Erdöls, besonders der

Crackprozesse, besprochen. Literaturangaben u. Abbildungen im Text. (Journ. Inst. Petroleum Technologists **16**. 125—32. März 1930.) LOEB.

J. Bogoslowski, *Reinigung von Crackbenzindestillaten.* Die Reinigung mit *Floridin* verlief sowohl in Dampfphase wie in fl. Phase wenig befriedigend. Es wurde deshalb ein für die Technik brauchbares H_2SO_4-Alkali-Reinigungsverf. ausgearbeitet. (Petroleum-Ind. Azerbeidschan [russ.: Aserbeidschanskoe Neftjanoe Chosjaistwo] **10**. Nr. 3. 74—83. 1930.) SCHÖNFELD.

M. Blagodarow und **W. Schewljakow**, *Die korrodierende Wirkung der Benzine.* Vff. untersuchten die Methoden zum Nachw. u. zur Entfernung des akt., d. h. korrodierenden *S* in Benzinen. Beim Doktortest werden hauptsächlich Mercaptane u. H_2S nachgewiesen; er gibt deshalb kein Bild über die korrodierenden Eigg. des Bzn. Die Cu-Probe zeigt elementaren S, H_2S u. Polysulfide an u. damit die korrodierenden Eigg. des Bzn. Eine Universalmethode für die Reinigung der verschiedenen Azneft-Benzine gibt es nicht. Reinigung mit H_2SO_4 allein ist infolge der Oxydation des H_2S unbefriedigend, ihr sollte deshalb eine Behandlung mit NaOH vorangehen. Die Konz. der H_2SO_4 soll 90—94% nicht überschreiten. Die H_2SO_4 läßt sich mit Erfolg durch *NaOCl* ersetzen. Die Entfernung des elementaren S läßt sich durch Vervollkommnung der Rektifikation oder durch Dest. über Metallspäne (Messing, Cu, CuO, Pyritabbrände etc.) erzielen (nach FRASCH), wobei es sich gezeigt hat, daß das von FRASCH vorgeschlagene CuO sich erfolgreich durch Pyritabbrände ersetzen läßt. (Petroleum-Ind. Azerbeidschan [russ.: Aserbeidschanskoe Neftjanoe Chosjaistwo] **10**. Nr. 3. 106 bis 113. 1930.) SCHÖNFELD.

L. Guchman, *Gewinnung von „Bright Stocks" und Motorölen (Autol) aus Baku-Roherdöl.* (Vgl. C. **1930**. I. 2829.) Motoröle können aus Ssurachauer „Bright Stocks" u. aus entparaffinierten Ölen nach PENGU-GURWITSCH (Petroleum-Ind. Azerbeidschan [russ.: Aserbeidschanskoe Neftjanoe Chosjaistwo] **1927**. Nr. 7) gewonnen werden; ferner aus entparaffinierten Viscosinen u. aus den Bright Stocks aus Schweröldest. (Petroleum-Ind. Azerbeidschan [russ.: Aserbeidschanskoe Neftjanoe Chosjaistwo] **10**. Nr. 1. 90—94. 1930.) SCHÖNFELD.

W. Gurwitsch und **R. Margolina**, *Destillat- „Bright Stocks" aus Rohöl.* Aus den bei der Dest. des Ölgoudrons von Bakuerdöl erhaltenen Destillaten können Bright Stock-Öle gewonnen werden. Die Entparaffinierung kann durch Abkühlen u. Absitzenlassen oder durch Abpressen vorgenommen werden; in beiden Fällen genügt Abkühlen auf —15°. Die Ausbeute beträgt beim Absitzenlassen 59% u. bei der Filtration 71% vom angewandten Destillat. (Petroleum-Ind. Azerbeidschan [russ.: Aserbeidschanskoe Neftjanoe Chosjaistwo] **10**. Nr. 1. 95—100. 1929.) SCHÖNFELD.

M. Wolf und **M. Blagodarow**, *Abkühlen und Absitzenlassen von Ssurachaner Naphtha.* Die Gewinnung von Ölen von niedrigem E. ist auf dem Wege des Abkühlens u. Absitzenlassens bei Ssurachauer Erdöl u. Masut nicht möglich. Günstigere Resultate werden mit Goudron u. Halbgoudron erhalten. (Petroleum-Ind. Azerbeidschan [russ.: Aserbeidschanskoe Neftjanoe Chosjaistwo] **10**. Nr. 1. 107—09. 1930.) SCHÖNF.

M. Wolf, *Filtration von Ssurachaner Erdöldestillaten in Filterpressen.* Die Fraktionen von Ssurachaner Masut, erhalten durch Dest. ohne Spaltung, können durch Abpressen nicht deparaffiniert werden. Die sek. Dest. (ohne Zers.) der Masutfraktionen ergibt Paraffindestillate, die der Filtration zugänglicher sind, wobei Öle von tiefem E. erhalten werden. (Petroleum-Ind. Azerbeidschan [russ.: Aserbeidschanskoe Neftjanoe Chosjaistwo] **10**. Nr. 1. 101—06. 1930.) SCHÖNFELD.

B. Wojnow und **I. Ginsburg**, *Vergleichende Untersuchung der Verfahren zur Asphaltgewinnung aus dem sauren Ölgoudron.* Es wird über Betriebsverff. zur Asphaltgewinnung aus den Rückständen der H_2SO_4-Reinigung der Petroleumraffinerien berichtet. (Petroleum-Ind. Azerbeidschan [russ.: Aserbeidschanskoe Neftjanoe Chojaistwo] **9**. Nr. 12. 51—64. 1929.) SCHÖNFELD.

W. Tokmanow, *Vergleich des Entfärbungsvermögens von russischen und ausländischen Tonen.* Vf. berichtet über Entfärbungsverss. von *Ozokerit*lsgg. in Kerosin (Adsorpt. der Ozokeritharze). Gewisse russ. Tone besaßen ein hohes Entfärbungsvermögen, das durch Aktivieren der Tone mit Säuren noch bedeutend gesteigert werden konnte. (Petroleum-Ind. Azerbeidschan [russ.: Aserbeidschanskoe Neftjanoe Chosjaistwo] **10**. Nr. 1. 59—65. 1930.) SCHÖNFELD.

W. H. Coleman, *Antiklopfmittel.* Bericht über die wissenschaftlichen u. techn. Arbeiten von 1928 u. 1929. (Journ. Inst. Petroleum Technologists **16**. 247—51. März 1930.) LOEB.

A. v. Skopnik und **M. I. v. Mildenstein**, *Straßenteere und deren Analyse durch Destillation im Laboratorium unter Ausschaltung der dabei entstehenden gesundheitsschädigenden Einwirkungen.* (Vgl. auch C. **1930.** I. 3131.) Die im Gasanstaltsbetriebe anfallenden Teere sind, wie eine Tabelle zeigt, sehr verschieden, je nachdem sie in Horizontal- oder Vertikalretorten erhalten werden, u. ebenso verschieden vom Kokereiteer. Bei der verschiedenen Zus. der Teere ist die Ermittlung derselben von großer Wichtigkeit für den Straßenbauer. Vff. schildern an Hand von Abbildungen das von ihnen ausgebildete Dest.-Verf., bei dem der schädliche H_2S in WOULFFschen Flaschen mit einer Mischung aus LUXscher M. u. Sägemehl absorbiert wird, u. geben tabellar. 20 *Analysen von Straßenteeren*, u. zwar physikal.-chem. Eigg., $D._{15}$, Viscosität (HUTCHINSON), Bzl.-unl. Bestandteile, ferner die Dest.-Resultate u. die Aufarbeitung der Destillate. (Asphalt u. Teer **29.** 1275—79. 26/11. 1929. Chem. Lab. d. Provinz Brandenburg, Berlin.) NAPHTALI.

J. Bespolow, *Standardmethode zur Bestimmung des Harzbildungsvermögens von Crackbenzin.* Bei Unters. der Verharzung von Bzn. nach der amerikan. Standardmethode (Verdampfen von 100 ccm Bzn. in einer Cu-Schale) ist Vorsicht geboten, da Cu auf die Verharzung einen katalyt. Einfluß ausübt u. deshalb falsche Harzwerte ergeben kann. Vf. empfiehlt, die Verdampfung in einer Porzellanschale vorzunehmen. (Petroleum-Ind. Azerbeidschan [russ.: Aserbeidschanskoe Neftjanoe Chosjaistwo] **10.** Nr. 1. 57—58. 1930.) SCHÖNFELD.

W. Klempt und **H. Ritter**, *Notiz zur Bestimmung der Phenole im Ammoniakwasser und in den Abwässern der Kokereien.* Sechs Methoden zur Best. der Phenole in den Kokereiabwässern u. den Kokereiabwasserentphenolungsanlagen werden auf ihre Brauchbarkeit als Standardmethode geprüft. Eine von MÜNZ ausgearbeitete Methode, die den H_2S des Rohwassers mit ammoniakal. Cu_2Cl_2-Lsg. ausfällt, dann mit NaOH das NH_3 wegkocht u. schließlich die Phenole unter Kochen im CO_2-Strom überdest., wird als brauchbarste gefunden. Analysenangaben bei den verschiedenen Methoden. (Ber. Ges. Kohlentechn. [Dortmund-Ewing] **3.** 202—07. 1930.) LOEB.

François Baylocq, Roger Rouayroux und **André Rouayroux**, Frankreich, *Gewinnung von flüchtigen Produkten aus Kohledestillationsgasen.* Die Dämpfe flüchtiger Stoffe werden durch Tiefkühlung des Gases, die durch Zirkulation von Kühlgasen u. Kühlfll. bewirkt wird, kondensiert. Die Temp.-Erniedrigung des Kühlgases wird durch Entspannung komprimierter Gase bewirkt. (**F. P. 668 501** vom 4/5. 1928, ausg. 4/11. 1929.) DERSIN.

Fritz Hofmann, Myron Heyn, Wolfgang Grote und **Manfred Dunkel**, Breslau, *Verfahren zum Verschwelen von Steinkohlenstaub*, dad. gek., daß der Staub oder die Feinkohle ohne Bindemittel bei ungefähr 350° oder dadurch, daß man den *Kohlenstaub* durch Erhitzen plast. macht, ohne daß dabei *Schwelgase* entstehen, brikettiert u. dann der Schwelanlage zugeführt wird. — Man erhitzt z. B. eine jüngere, nicht kokende *Steinkohle* aus Oberschlesien 25 Min. auf 350°, brikettiert bei dieser Temp. u. verschwelt unter Ausnutzung der Wärme anschließend. — Man erhält einen festen u. transportfähigen *Halbkoks*, der völlig entgast ist. Die *Schwelgase* werden reicher an Heizwert, da bereits CO_2 bei der Erhitzung vor der Verschwelung abgegeben wird. (**D. R. P. 495 624** Kl. 10a vom 21/11. 1924, ausg. 9/4. 1930.) DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Bituminöse Emulsionen u. dgl.* Als Dispersionsmittel für Bitumina werden Huminsäuren, wasserunl. Humate oder solche enthaltende Stoffe verwendet. Geeignet sind z. B. Kasseler Braun, Torf oder andere zerfallene Pflanzenstoffe, durch Chlorieren dieser Stoffe erhaltene Erzeugnisse, Prodd. der Oxydation von Kohlen, Kohlenteer oder -pech mit HNO_3, CrO_3 o. dgl., sowie Calcium-, Magnesium-, Aluminium- oder Eisensalze von Huminsäuren oder den erwähnten Chlorierungs- bzw. Oxydationsprodd. Die erhältlichen Emulsionen bilden mit Straßenbaustoffen, Gips o. dgl. wasserdichte Deckflächen. (**E. P. 317 496** vom 16/3. 1928, ausg. 12/9. 1929.) KÜHLING.

M. H. Hue, Frankreich, *Brennstoff.* Man stellt Briketts aus einer Mischung von zerkleinerter Tierkohle, Halbkoks von Torf oder Braunkohle mit einem Bindemittel, das aus einer Lsg. von Petroleumhartpech in einem Brennölrückstand besteht, her. Nach dem Brikettieren in einer Presse wird der Brennstoff der Luft ausgesetzt, darauf auf 500—600° $3^1/_2$ Stdn. lang erhitzt u. darauf unter Luftabschluß in 7 Stdn. abgekühlt. (**E. P. 323 698** vom 16/4. 1929, ausg. 30/1. 1930.) DERSIN.

Lester Kirschbraun, Chicago, V. St. A., *Brennstoffmischung.* Zerkleinerte *Steinkohle, Torf, Braunkohle* u. dgl. wird mit einer *Asphalt*emulsion, die entweder mit Seifenlsg. oder mit einer wss. Tonemulsion hergestellt ist, innig gemischt, darauf wird die Emulsion durch Zusatz von $CaCl_2$-Lsg. oder von Brennöl gebrochen u. der zusammengeballte Brennstoff abgetrennt u. in Formen gepreßt. (**A. P. 1 725 198** vom 14/3. 1921, ausg. 20/8. 1929.) DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Trennung der bei der Druckhydrierung von Kohlen, Teeren, Mineralölen u. dgl. erhaltenen Öle von festen Rückständen.* mit Lösungsmm., wie *Schwerbenzin,* die von 150—300° sd. u. die durch Druckhydrierung von *Kohle* u. dgl. gewonnen sind, mit kontinuierlicher Zu- u. Abführung des Lösungsm., des zu trennenden Gemisches u. der Extraktionsrückstände durch Filtration unter Wiederverwendung der zurückgewonnenen Lösungsmm. Dabei kann in Ggw. strömender inerter Gase bei erhöhter Temp. von etwa 90—150° u. unter Druck gearbeitet werden. Vorzugsweise werden mehrere Planzellen- oder Trommelfilter hintereinandergeschaltet verwendet. Die Extraktionsrückstände werden anschließend einer Schwelung unterworfen. Abbildung einer App. mit 2 Trommelfiltern. Der Extrakt von Filter 2 dient zum Lösen auf Filter 1, während das bereits teilweise extrahierte Gut auf Filter 2 mit frischem Lösungsm. behandelt wird, das vom Extrakt abdest. u. im Kreislauf zurückgeführt ist. (**E. P. 323 791** vom 11/9. 1928, ausg. 6/2. 1930. **Zus. zu E. P. 312 657; C. 1930. I. 1079.**) DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Martin Luther**, Mannheim, und **Rudolf Wietzel**, Ludwigshafen a. Rh.), *Gewinnung von sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen,* dad. gek., daß das bei der *katalyt. Hydrierung* der *Kohlenoxyde* erhaltene Gemisch zur Entfernung des W. so tief gekühlt wird, daß sich das W., gegebenenfalls zusammen mit organ. Verbb., in fester oder halbfester Form ausscheidet. (**D. R. P. 492 427** Kl. 12o vom 3/1. 1924, ausg. 24/2. 1930. **Zus. zu D. R. P. 479 829; C. 1930. I. 2040.**) ULLRICH.

E. I. Du Pont de Nemours u. Co., übert. von: **Wilbur A. Lazier**, Wilmington, Delaware, V. St. A., *Katalytische Verfahren.* Bei der Herst. von *Methanol* u. anderen *sauerstoffhaltigen organ. Verbb.* werden Chromite, wie z. B. *Manganchromit* oder *Zinkchromit,* als Katalysatoren verwendet. Diese Katalysatoren werden durch exotherme Verbrennung eines *Doppelsalzes,* das sechswertiges Cr u. ein *hydrierend wirkendes Metall* enthält, wie z. B. *Zinkammoniumchromat* oder *Manganammoniumchromat* oder *Zinkbichromattetrapyridin* (hergestellt durch Zusatz von *Pyridin* zu einer kochenden *Zinkbichromatlsg.*) erhalten. — Z. B. erhält man bei Verwendung von Zinkchromit (hergestellt durch Fällung von bas. Zinkammoniumchromat aus einer Lsg. molekularer Mengen von *Zinknitrat* u. *Ammoniumchromat*) pro l Katalysator 1300 ccm Fl., bestehend aus 90% CH_3OH, aus 30% CO u. 60% H_2 enthaltenden Gasgemischen bei 400°, 300 at u. 10 000 l pro Stde. Gasgeschwindigkeit. (**A. P. 1 746 783** vom 3/11. 1928, ausg. 11/2. 1930.) ULLRICH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Gasreinigung und Gewinnung wertvoller Nebenprodukte.* Bei der katalyt. Oxydation des H_2S zu SO_2 sollen Katalysatoren verwendet werden, die neben Schwermetallen wie *Ni, Co, Fe, Cu, Cr, V, Mo* oder *Si* u. *C* bis zu 10% *Pb, Bi, Cu* oder deren Verbb., auch Salze der Alkalien u. Erdalkalien, gegebenenfalls auf Trägern, enthalten. Dadurch erfolgt die Oxydation bei etwa 50° tieferen Tempp. als bei gewöhnlichen Katalysatoren. Mit zunehmender Vergiftung der Katalysatoren steigert man die Umsetzungstemp. u. erneuert laufend einen Teil der Kontaktmasse. Die gebildeten *S*-Oxyde werden mit einer NH_3-Lsg. absorbiert zwecks Bldg. von Sulfit u. Bisulfit, die durch Druckerhitzung in Sulfat u. *S* zerlegt werden. (**F. P. 669 421** vom 9/2. 1929, ausg. 15/11. 1929. D. Priorr. 16., 21., 27/2. u. 7/4. 1928.) DERSIN.

Autogen Gasaccumulator Akt.-Ges., Berlin, *Sicherheitsmasse für Acetylenbehälter* nach D. R. P. 482 879, dad. gek., daß das Leder in fein zerfasertem Zustande von weicher, wollartiger Beschaffenheit Verwendung findet. — Sicherheitsmasse nach Anspr. 1, dad. gek., daß das zerfaserte Leder zunächst sorgfältig getrocknet u. alsdann in die Flaschen gestopft wird. — Sicherheitsmasse nach Anspr. 1 u. 2, dad. gek., daß sie mit einer wärmebeständigen M., z. B. zerkleinertem u. gekörntem Bimsstein, gemischt wird. (**D. R. P. 484 277** Kl. 26b vom 17/12. 1927, ausg. 11/10. 1929. **Zus. zu D. R. P. 482 879; C. 1929. II. 3091.**) DERSIN.

J. L. Strevens, London, *Extraktion von Öl aus festen Brennstoffen, wie Ölschiefer, Torbanit u. dgl.* Die Brennstoffe werden mit *Öl* zu einer feinen Suspension vermahlen,

darauf wird ein öll. Kolloid, wie Seife, Asphalt oder extrahierte Oxydationsprodd. von Kohle, zugesetzt, die Suspension gecrackt, die Leichtöle werden abdest., worauf ein pulverförmiger fester Brennstoffrückstand von dem Öl abfiltriert wird. Man mahlt z. B. Kohle, bis 90% derselben durch ein Sieb mit 200 Maschen je Quadratzoll gehen, darauf mischt man 15% eines Brennöles unter Zusatz von 5% eines Kolloids zu. Das Gemisch wird mit $^1/_3$ seines Gewichtes an Öl verdünnt u. bei 300—380° u. unter 40 at Druck in Röhrenerhitzer gepumpt, wo es auf 400° erhitzt wird. Dabei können Katalysatoren zugesetzt werden. Darauf leitet man das Gemisch bei 400—480° durch Crackrohre, wobei durch wirbelnde Bewegung das Absetzen fester Bestandteile verhindert wird. Der Druck wird darauf entspannt, u. die leichten KW-stoffe werden abdest. Der feste Rückstand wird dann vom Öl abfiltriert, das Öl kehrt in den Betrieb zurück. (**E. P. 323 773** vom 6/10. 1928, ausg. 6/2. 1930.) DERSIN.

Henry Blumenberg jr., Los Angeles, V. St. A., *Cracken von Mineralölen.* Man setzt zu dem Öl 5—10% eines Hypochlorits, z. B. von *Al, Zn, Na, K, Mg, Fe, Cu* oder ein Gemisch dieser u. erhitzt auf Cracktemp. von 230—650° F. Durch den Zusatz soll eine höhere Ausbeute an leicht sdd. Fraktionen erzielt werden. (**A. P. 1 713 252** vom 24/10. 1927, ausg. 14/5. 1929.) DERSIN.

Franz Rudolf Moser, Amsterdam, *Verfahren zur Raffinierung von Erdöl und Erdölfraktionen.* (**D. R. P. 496 224** Kl. 23b vom 11/7. 1928, ausg. 16/4. 1930. A. Prior. 21/9. 1927. — C. **1929**. II. 2854 [F. P. 658 639].) DERSIN.

Associated Oil Comp., San Francisco, übert. von: **Harry Karl Ihrig**, Berkeley, V. St. A., *Reinigung von Kohlenwasserstoffen* in der Dampfphase, indem man sie über ein Gemisch von 1 Teil $Ca(OH)_2$ u. 3 Teilen Fe_2O_3 leitet. Das Kondensat wird noch mit *NaOH*-Lsg. von 10° Bé gewaschen. (**A. P. 1 712 619** vom 15/6. 1927, ausg. 14/5. 1929.) DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Reinigung von rohen Kohlenwasserstoffölen,* wie von *Mineral-Teer-Schmierölen* oder den durch Druckhydrierung von Kohle erhaltenen. Man mischt mit einem Reinigungsmittel, wie einer wss. Lsg. von *Alkali*, H_2SO_4 oder H_3PO_4 u. dest. im Vakuum, während man einen Strom eines inerten Gases oder Dampfes wie Luft, N_2, Dampf oder KW-stoffdampf durchleitet, der fein verteilte Fll. von niedrigem Kp. enthält, z. B. Bzl., A., Bzn. oder W. Beispiel: Man mischt z. B. ein rohes Schmieröl mit *NaOH* oder H_3PO_4-*Lsg.* u. dest. in einem Vakuum von 2 mm Hg, während man einen Strom von *Luft*, N_2, versprühtes *W.*, *Bzl.*, *A.* oder CH_3OH durchleitet. (**E. P. 323 805** vom 11/10. 1928, ausg. 6/2. 1930.) DERSIN.

Standard Oil Comp., Chicago, V. St. A., *Reinigung von Mineralölen.* Die in Petroleumölen enthaltenen *Naphthensäuren* werden durch Extraktion mit niederen Alkoholen, wie CH_3OH, *A.* oder *Propanol*, die mit W. verd. sein können, ohne daß eine vorhergehende Behandlung mit H_2SO_4 nötig ist, entfernt. Man behandelt z. B. ein Schmieröldestillat aus Louisianaöl mit einem Flammpunkt von 500° F unter Rühren mit 20% eines 50%ig. wss. A. Der Extrakt wird durch Dest. vom A. befreit u. stellt einen halbfesten roten Rückstand dar, der nach Behandlung mit Säure u. Dest. mit Dampf ein saures, hellgelbes Öl ergibt. Nach der Extraktion kann noch eine Alkaliwaschung folgen. (**E. P. 323 784** vom 7/10. 1928, ausg. 6/2. 1930.) DERSIN.

Soc. des Établissements Barbet, Paris, *Verfahren und Apparatur zum fraktionierten Destillieren von Rohbenzol* unter Gewinnung von Bzl., Toluol, Xylol u. Solventnaphtha, wobei die ersten drei unter gewöhnlichem Druck kontinuierlich rektifiziert u. letzteres im Vakuum destilliert wird. Die Apparatur besteht aus mehreren Dest.-Kolonnen mit angeschalteten Dephlegmatoren u. Kühlern. Die Arbeitsweise u. die Apparatur ist an Hand einer Zeichnung ausführlich beschrieben. (**E. P. 295 591** vom 13/8. 1928, Auszug veröff. 10/10. 1928. Prior. 12/8. 1927.) M. F. MÜLLER.

Fuel Development Corp., Delaware, übert. von: **Grant Hammond**, Whitneyville, V. St. A., *Motortreibmittel.* Zu Gasolin sollen Alkohole wie *A.*, CH_3OH, *Propylalkohol*, die 5—10% *W.* enthalten, ferner als Lösungsvermittler *Butanol* u. eine geringe Menge *Glycerin* oder *Glykol* zugesetzt werden, um die Klopffestigkeit zu erhöhen. Man setzt z. B. 1—10% eines Gemisches von 70 Teilen *A.*, 20 Teilen *Butanol* u. 5 Teilen *Glycerin* zu. (**A. P. 1 713 530** vom 15/3. 1926, ausg. 21/5. 1929.) DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Motortreibmittel*, das nicht klopft. Man mischt bis 200° sdd. nicht klopfende Fraktionen von *KW-stoffen* mit niedrig sdd., die für sich verwendet, klopfen würden. Als hochsdd. Anteile benutzt man H_2-arme KW-stoffe. Man ersetzt in einem klopfenden Bzn. die hochsd. Fraktion

durch eine H_2-arme, nicht klopfende. Es wird z. B. von einem klopfenden amerikan. Petroleumbzn. die bis 150° sd. Fraktion abdest. u. diese darauf mit einer durch Druckhydrierung von Kohle u. dgl. erhaltenen, von 150—180° sd. u. an Aromaten reichen Fraktion vermischt. (**F. P. 674 456** vom 2/5. 1929, ausg. 29/1. 1930. D. Prior. 21/5. 1928.) Dersin.

Édouard Lestout, Frankreich, *Feueranzünder*, bestehend aus Hobel- oder Sägespänen mit harzartigen Stoffen oder *Steinkohlenteerpech*, *Teer*, *Harzölen* u. dgl. (**F. P. 669 325** vom 8/2. 1929, ausg. 14/11. 1929.) Dersin.

Robert Kuhn, Mineralöltechnik. Berlin: Allgemeiner Industrie-Verlag 1930. (168 S.) 8°. Pp. M. 8.—.

XX. Schieß- und Sprengstoffe; Zündwaren.

—, *Zur Entwicklung der Nitrosprengstoffe*. Gedrängte Übersicht, z. T. nach Patentangaben, über die verschiedenen Nitrokörper enthaltenden Sprengstoffe. Angaben über Zus. u. Herst. (Nitrocellulose **1**. 7—8. März 1930.) F. Becker.

J. J. Schaub, Basel, Schweiz, *Behandlung von Holzcellulose zur Herstellung von Nitrocellulose*. Holzcellulose wird in einem Holländer unter Zugabe kleiner Mengen von Säuren, Alkalien oder Salzen feinstens vermahlen u. auf einer Papiermaschine zu Platten, Bändern oder Streifen geformt, darauf aus den Bändern usw. Schnüre gedreht, u. diese in kleine Stückchen zerschnitten, die für die Nitrierung bestimmt sind. Man überzeugt sich durch Proben von dem Feinheitsgrad der Pülpe. (**E. P. 322 997** vom 16/6. 1928, ausg. 16/1. 1930.) Sarre.

H. F. Moulton, London, und **E. Tschudin**, Reinach b. Basel, *Nitrocellulose*. Holzpülpe wird im Holländer feinstens zermahlen u. zu Streifen geformt, die zu Schnüren gedreht u. in kleine Stückchen von 0,5—1 mm Dicke u. 0,5—1 cm Länge zerschnitten werden. Die Stückchen werden getrocknet u. in einer Zentrifuge nitriert. Man kann auch die Schnüre nitrieren u. dann zerschneiden. Eine geeignete Nitriermischung besteht z. B. aus 81% HNO_3, 16% H_2SO_4 u. 3% W. Die nitrierten Stückchen werden ausgewaschen, durch Kochen stabilisiert, bis auf einen Wassergeh. von 10—20% getrocknet u. dann gelatiniert. (**E. P. 322 998** vom 16/6. 1928, ausg. 16/1. 1930.) Sarre.

H. F. Moulton, London, und **E. Tschudin**, Reinach b. Basel, *Nitrocellulose*. Holzpülpe wird mit 70% W. angerührt, 10—15% *NaOH* u. 5% CS_2 zugegeben u. die gelatinöse M. zu Schnüren verpreßt, die in kleine Stückchen zerschnitten werden. Die Schnüre oder die Stückchen werden mit einem Härtungsbad behandelt, z. B. der Lsg. einer Säure oder eines sauren Salzes, gewaschen u. getrocknet. Vor dem Trocknen kann noch ein *Glycerin*bad eingeschoben werden. Die Herst. der Nitrocellulose aus den getrockneten Stückchen erfolgt, wie im vorst. Ref. (E. P. 322 998) beschrieben. (**E. P. 323 019** vom 16/6. 1928, ausg. 16/1. 1930.) Sarre.

XXI. Leder; Gerbstoffe.

A. S. Barabanow, *Lederindustrie im Zusammenhang mit den Operationen, bei denen Wasser verwendet wird*. Schilderung der Rohgerbung u. der übrigen Verff. der Lederfabrikation, bei denen W. u. wss. Lsgg. Anwendung finden. (U. S. S. R. Scient.-techn. Dpt. Supreme Council National Economy **195**. Transact. Centr. Committee Protect. Water Reserv. No. 6. 15—44. 1927.) Schönfeld.

F. A. Danilow, *Ergebnisse der Rundfrage über Abwässer der Leder- und Schuhfabriken des Ledersyndikats*. (Vgl. vorst. Ref.) Es werden Erfahrungen von 89 Fabriken über die W.- u. Abwasserfrage mitgeteilt. (U. S. S. R. Scient.-techn. Dpt. Supreme Council National Economy Nr. **195**. Transact. Centr. Committee Protect. Water Reserv. No. 6. 45—58. 1927.) Schönfeld.

L. F. Kabakowa, *Zusammensetzung der Abwässer von Lederfabriken*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Abwässer sind gekennzeichnet: 1. durch hohen Protein- u. NH_4-N-Geh., hohen Cl-Geh., hohen CaO- u. SO_3-Geh., durch Gerbstoff- u. mitunter Cr-Salzgeh. u. durch hohen Geh. an gebundenem H_2S. Im Verlaufe der Zeit ändern sich die stark alkal. u. stark sauren Abwässer nicht. Die hohe Konz. der Abwässer kann durch Behandeln mit $Al_2(SO_4)_3$ oder $FeSO_4$ weitgehend herabgesetzt werden, ebenso durch Behandeln mit CO_2 u. akt. Schlamm. Die endgültige Reinigung muß nach dem biolog.

Verf. erfolgen. (U. S. S. R. Scient.-techn. Dpt. Supreme Council National Economy Nr. **195**. Transact. Centr. Committee Protect. Water Reserv. No. 6. 59—82. 1927.) SCHÖNFELD.

L. F. Kabakowa und **M. M. Kalabina**, *Laboratoriumsversuche zur Reinigung der Abwässer von Lederfabriken durch Lüften mit aktivem Schlamm und mit Schlacke.* (Vgl. vorst. Ref.) Akt. Schlamm kann aus den Ndd. der Lederfabrikabwässer gewonnen werden; bei der Lüftung ruft er eine Nitrifikation des Abwassers hervor. Auf die Reinigung ist sowohl die Konz. der Fl. wie die Menge des Schlammes von Einfluß; bester Effekt wird mit 33% Schlamm erzielt. Die Erniedrigung der Abwasserkonz. kann durch Behandeln mit Al- u. Fe-Salzen, durch Koagulieren mit Schlamm usw. erzielt werden. Die Reinigung hochkonz. Abwässer auf Kontaktoxydationsmitteln aus Braunkohlenschlacke ergibt ein nicht faulendes Prod. entweder nach Verd. mit W. oder Koagulation. Der Effekt der Reinigung in Luftfiltern ist von der Durchflußgeschwindigkeit abhängig. (U. S. S. R. Scient.-techn. Dpt. Supreme Council National Economy Nr. **195**. Transact. Centr. Committee Protect. Water Reserv. No. 6. 119—52. 1927.) SCHÖNFELD.

S. A. Wosnessenski, *Reinigung der Abwässer mit Koagulationsmitteln.* (Vgl. vorst. Ref.) Säuren fällen nicht in W. suspendierte Teilchen, ebensowenig Alkalien, mit Ausnahme von $Ca(OH)_2$ u. $Mg(OH)_2$. Zusatz von $FeCl_3$ u. $Al_2(SO_4)_3$ in alkalihaltigem Medium bewirkte eine Fällung von kolloidem $Fe(OH)_3$ u. $Al(OH)_3$; beide Ndd. sind positiv geladen. Die Fällung kann nur bei bestimmten Konzz. der sich vermischenden Lsgg. stattfinden. (U. S. S. R. Scient.-techn. Dpt. Supreme Council National Economy Nr. **195**. Transact. Centr. Committee Protect. Water Reserv. No. 6. 152—64. 1927.) SCHÖNFELD.

—, *Glycerin in der Lederindustrie.* Es wird die Bedeutung des Glycerins als geeignetes Material zur Erzielung geschmeidigen u. narbenfesten Leders u. seine Anwendung beim Fettlickern u. Zurichten besprochen. (Hide and Leather **78**. No. 2. 30—31. 13/7. 1929.) STOCK.

Costantino Gorini, *Die proteolytischen Fermente in der Gerberei.* Referat über die Methoden der Peptisation der Häute mittels Bakterien unter Hinweis auf die günstige Wrkg. solcher Bakterien, welche bei saurer Rk. Proteine spalten können. (Atti R. (Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] **10**. 309—12. 1929.) OHLE.

T. G. Rochow, *Das Fetten von Leder.* Vf. zeigt, daß die Theorien von FAHRION, MEUNIER, MOELLER u. WILSON über die Fettgerbung u. das Fetten von Leder nur beschränkt anwendbar sind u. die Aufgabe des W. bei diesen Prozessen nicht aufklären. Er knüpft an die Anschauungen BENNETs (Leath. Tr. Rev. **44** [1911]. 186) an, nach welchen die Schwellung der Haut durch W. u. die dadurch herbeigeführte Trennung der Fasern für ihre Adsorptionsfähigkeit beim nachfolgenden Fetten bestimmend sind. Ein weiterer Hinweis auf die Rolle des W. beim Fetten ist darin zu sehen, daß nach DU NOÜY die Grenzflächenspannung zwischen den meisten Ölen u. H_2O geringer ist als die Oberflächenspannung derselben Öle gegenüber Luft (Tabelle). Es ergibt sich, daß beim Fetten je nach den angewandten Arbeitsmethoden drei Faktoren, nämlich die Nässe des Leders, die für das Öl dienenden Emulgierungsmittel u. die besonders beim „Einbrennen" herrschende höhere Temp. zu einer Herabsetzung der Grenzflächenspannung von Öl beitragen. Vf. belegt diese physikal. Theorie des Fettens von Leder durch Verss. mit ungegerbter u. gegerbter Haut, die teils in nassem, teils in entwässertem Zustand mit Ölen behandelt wurde. Ferner wurde die Geschwindigkeit gemessen, mit der sich Lederpulver in Öl-Wasser-Emulsionen absetzt. Auch wurden Dünnschnitte von Haut u. Leder während des Eindringens von Öl mkr. beobachtet. — Die Abwesenheit von W. beim „Einbrennen" führt infolge der mangelnden Isolierung der Fasern zu einem Leder von geringerer Weichheit u. Biegsamkeit. (Journ. physical Chem. **33**. 1528—42. Okt. 1929. Cornell Univ.) SELIGSBERGER.

G. Grasser und **Nakanishi**, *Arbeiten aus dem Institut für Gerbereiwissenschaft der kaiserlichen Hokkaido-Universität zu Sapporo, Japan.* 4. Mitt. (Vgl. C. **1929**. I. 1180.) 1. Gerbwrkg. alkoh. Gerbstofflsgg. Zur Bestätigung der bekannten Tatsache, daß H- u. OH-Ionen zur Lederbereitung erforderlich sind, wurden alkoh. Lsgg. von *Formaldehyd, Chinon, Neradol ND, Quebracho-* u. *Eichenrinden-Extrakten* u. *Gallengerbstoff* auf ihr Gerbvermögen gegenüber *Gelatine* geprüft. Aus F.-Beobachtungen u. Schwellvermögen in $^1/_{10}$-n. HCl u. $^1/_{10}$-n. NaOH wird auf stattgehabte Gerbung geschlossen. Während die vegetabil. Gerbstoffe nur eine sehr geringe oder keine Gerbwrkg. zeigen, konnte im Falle des Chinons eine merkliche, im Falle

des Formaldehyds noch stärkere Gerbwrkg. (F. u Schwellung zeigen parallele Resultate) festgestellt werden, die auf geringe Mengen W. der Gelatine zurückzuführen ist. — 2. Beitrag zur Gerbwrkg. komplexer Chromsalze. Entsprechend der Gleichung: $K_2Cr_2O_7 + 7\,H_2C_2O_4 \cdot 2\,H_2O \rightarrow 2\,Na[(H_2O)_2Cr(C_2O_4)_2] + 17\,H_2O + 6\,CO_2$ (vgl. auch C. **1929**. I. 1651) wurden Lsgg. von K-Oxalatodiaquochromat hergestellt, die mit zunehmenden Mengen Na_2CO_3 zunehmend bas.-gemacht wurden. Mit gleichen Mengen dieser Lsgg. wurden Gerbverss. an gleich großen Hautstücken angestellt, wobei sich auf Grund der Siedeprobe ergab, daß komplexe Chromsalze der Basizität 66,1% u. 80,2% nur schwaches, solche einer Basizität von 53,3, 92,4, 95,6 u. 98,1% mittelmäßiges Gerbvermögen besitzen, so daß derartige Chromsalze als mild wirkende Vorgerbmaterialien empfehlenswert erscheinen. — 3. Die alkal. Schwellung u. der Einfluß neutraler Substanzen auf diesen Prozeß. Wie die Schwellung tier. Haut durch anorgan. u. organ. Säuren durch Neutralsalze entsprechend der Reihenfolge: Jodide > Nitrate > Chloride > Phosphate > Bromide > Sulfate > Chlorate zurückgedrängt wird, untersuchen Vff. neuerdings das Schwellvermögen von Alkalien u. alkal. reagierenden Salzen [NaOH, KOH, K_2CO_3, Na_2CO_3, NH_4OH, $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $(NH_4)HS$, Na_2S, $Ca(SH)_2$, Na_2SO_3, $Na_2B_4O_7$, Na_2HPO_4] u. den Einfluß neutraler Substanzen. Die Alkalien u. alkal. reagierenden Salze üben in folgender Reihenfolge abnehmende Schwellung aus: Alkalisulfide (im Mittel 34%), Alkalihydroxyde (32%), Alkalicarbonate (20%), Erdalkalihydroxyde (19%), alkal. Salze (12%), wobei die Kationen der einzelnen Gruppen von geringem Einfluß sind, u. die Wrkg. in $^1/_{10}$—$^1/_{100}$-n. Verd. am stärksten, in $^1/_{500}$—$^1/_{1000}$-n. gleich Null ist. Neutrale Salze bewirken mit steigend zugesetzten Mengen vermehrtes Zurückdrängen der Schwellung: KCSN < NaCl < $NaNO_3$ < Na_2SO_4 < $NaC_2H_3O_2$ < K_2SO_4 < K-Citrat. . Saccharosen zeigen schon bei geringen Quantitäten gleichfalls schwellungsvermindernde Wrkg. Methylalkohol u. A. vermehren bei geringen Mengen die alkal. Schwellung, wobei die Dauer von geringem Einfluß ist u. das Maximum der Schwellung in schnellerer Zeit als ohne A. erreicht wird, während größere Mengen die Schwellung wiederum vermindern, u. zwar Methylalkohol stärker als A. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Neutralsalzen u. A. herrschen erstere in ihrer Wrkg. vor. (Cuir techn. **22**. 270—73. 348—51. 364—68. 1/7. 1929.) Stock.

Joseph R. Lorenz, *Verbesserte Gerbung für Buchbinderleder.* An Stelle reiner Sumach- oder reiner Quebrachogerbung empfiehlt Vf. eine auf prakt. Erfahrungen gegründete kombinierte Gerbung mit Divi-Divi u. Kastanienextrakt, die die günstigen Eigg. von Pyrogallol- u. Catecholgerbstoffen in sich vereint. (Hide and Leather **78**. No. 2. 23—25. 13/7. 1929.) Stock.

—, *Das Gerben von Pelzwaren.* Einzelangaben verschiedener Verff. vor, während u. nach dem Gerben von Pelzwaren. (Hide and Leather **78**. No. 2. 21—22. 13/7. 1929.) Stock.

Fr. Kirchdorfer, *Über die alten und neuen bunten Oberlederfarben.* Vf. bespricht die Herst. u. Verwendung der alten Lederwasser-, -sprit- u. -fettfarben, die Herst. der neuen Oberlederdeckfarben u. der dazu erforderlichen Rohstoffe wie Celluloseester, Lösungsmm., Verdünnungsmittel, Weichmachungsmittel, Harze u. Pigmente, die Bereitung von Stammlsgg., des Grundlackes u. die Pigmentierung, die Verwendung von Oberlederdeckfarben, die Streichmethode, das Spritzverf. u. die prakt. Prüfung der Färbungen auf ihr Verh. (Seifensieder-Ztg. **57**. Chem.-techn. Fabrikant 27. 157—60. 179—80. 197—98. 213—14. 27/2. 1930.) Brauns.

Printed in Germany Schluß der Redaktion: den 23. Mai 1930.

POLITECHNIKA ŚLĄSKA BIBLIOTEKA GŁÓWNA Gliwice