

# Chemisches Zentralblatt.

1930 Band II.

Nr. 10.

3. September.

## Geschichte der Chemie.

**Leo Gans und Paul Walden**, *Zum 70. Geburtstag von A. v. Weinberg am 11. August 1930.* (Ztschr. angew. Chem. **43**. 703—08. 9/8. 1930.) LESZYNSKI.

—, *Geheimer Regierungsrat Dr. Arthur von Weinberg. Zum 70. Geburtstag.* (Chemische Ind. **53**. 893. 9/8. 1930.) LESZYNSKI.

**M. Busch**, *Carl Paal zum 70. Geburtstage.* Würdigung der Lebensarbeit des um die Eiweißchemie, Kolloid- u. Lebensmittelchemie verdienten Forschers anlässlich seines 70. Geburtstages. (Ztschr. angew. Chem. **43**. 631—32. 12/7. 1930.) POETSCH.

**H. Kayser**, *Herrn Professor Dr. K. Schaum zum 60. Geburtstag.* Würdigung der Verdienste SCHAUMS an der Entw. der Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. **29**. 1—4. 1930. Bonn.) LESZYNSKI.

**Max Hartmann**, *Adolf von Harnack †.* Nachruf für den Gründer der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften. (Naturwiss. **18**. 605—06. 4/7. 1930. Berlin-Dahlem.) LESZYNSKI.

**G. J. Oestling**, *Nachruf auf W. H. Perkin, jun.* (Finska Kemistsamfundets Medd. **38**. 57—67. 1930.) WILLSTAEDT.

**Ferdinand Henrich**, *Adolf von Baeyer (1835—1917).* Lebensabriß u. Würdigung seiner Verdienste um die organ. Chemie. (Journ. chem. Education **7**. 1231—48. Juni 1930. Erlangen, Univ.) POETSCH.

**Bohuslav Brauner**, *Kekule und Kolbe.* Bemerkungen über die Bedeutung der beiden Forscher. (Nature **126**. 12—13. 5/7. 1930. Prag.) SKALIKS.

**B. Brauner**, *D. I. Mendelejew in seinem Freundschaftsverhältnis zu Prof. Bohuslav Brauner.* Biographie u. Lebensarbeit des russ. Forschers, insbesondere in seinen persönlichen Beziehungen zum Vf. (Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **2**. 219—43. Mai/Juni 1930.) POETSCH.

—, *Professor Dr. F. F. Runge, ein großer deutscher Chemiker des vorigen Jahrhunderts.* Würdigung der Verdienste RUNGES. (Monatsschr. Textil-Ind. **45**. 251—53. Juni 1930.) BRAUNS.

**A. T. Green**, *Die Beiträge Josiah Wedgwoods zur technischen Ausbildung der Keramik.* (Trans. ceramic. Soc. **29**. Nr. 5. 5—35. Mai 1930.) SALMANG.

**E. Bostock**, *Beiträge Josiah Wedgwoods zur technischen Ausbildung der Keramik.* (Trans. ceramic. Soc. **29**. Nr. 5. 36—58. Mai 1930.) SALMANG.

**E. Paternò**, *Über den Ursprung der Stereochemie.* Anlässlich einer in dem kürzlich erschienenen Werk „Abhandlung über Organische Chemie“ („Trattato di Chimica organica“) von GUISEPPE ODDO enthaltenen Kritik einiger Arbeiten PATERNÒS aus den Jahren 1896 u. 1907 macht PATERNÒ darauf aufmerksam, daß seine Arbeit aus dem Jahre 1896 im wesentlichen experimentell war u. sich nur nebenbei mit Raumchemie beschäftigte. Er habe aber schon damals in bezug auf die drei isomeren Äthylendibromide,  $C_2H_4Br_2$ , die sich nach den zu der Zeit üblichen Strukturformeln nicht erklären ließen, darauf aufmerksam gemacht, daß man mit Hilfe einer Strukturformel, die nicht mehr in der Ebene, sondern im Raume liegt, sehr wohl das Vork. der drei Isomeren, die er auch experimentell nachgewiesen habe, erklären kann, ohne eine Verschiedenheit der vier Valenzen des Kohlenstoffs anzunehmen. Überdies sei ihm schon zu damaliger Zeit, vor 68 Jahren, der Begriff des asymm. Kohlenstoffatoms, der 5 Jahre später durch VAN'T HOFF u. LE BEL zur Erklärung der opt. Isomerie in die Chemie eingeführt wurde, nicht entgangen. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] **11**. 773—74. 4/5. 1930.) FIEDLER.

**B. S. Schwetzwow und W. W. Ssurowzow**, *Mörtel des Allertums.* Bericht über die Unters. von teilweise aus dem XII. Jahrhundert stammenden russ. Baumaterialien, wobei das Hauptgewicht auf die Best. der sog. „akt.  $SiO_2$ “ gelegt wurde. Die unter-

suchten Muster enthielten auf 1 Tl.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$   $\frac{3}{4}$ —1,5 Tle. Sand. Bei sämtlichen Materialien, die als Ballast nur Quarzsand enthalten, nimmt der Geh. an l.  $\text{SiO}_2$  mit dem Alter des Materials zu, jedoch kann daraus nicht geschlossen werden, daß der Kalk mit dem Sand in Rk. tritt. Es besteht Parallelität zwischen dem Geh. an Sesquioxiden u. l.  $\text{SiO}_2$ . (U. S. S. R. Scient.-techn. Dpt. Supreme Council National Economy Nr. 377. Transact. Inst. Building Mat. and Silicates Nr. 32. 3—22. 1930.) SCHÖNFELD.

**B. S. Schwetzwow**, *Baumaterialien des Altertums aus Ausgrabungen am Lenin-Mausoleum*. (Vgl. vorst. Ref.) Aus dem Anfang des XVI. Jahrhunderts stammende Ziegel waren durch hohen  $\text{CaO}$ -Geh. (5,21—9,96%) u. einen  $\text{MgO}$ -Geh. 2,26—2,60% gekennzeichnet. Der Mörtel enthielt 52,9% unl. Rückstand, 0,65% l.  $\text{SiO}_2$ , 1,45%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  +  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 23,31%  $\text{CaO}$ , 1,24%  $\text{MgO}$ , 18,70%  $\text{CO}_2$ . (U. S. S. R. Scient.-techn. Dpt. Supreme Council National Economy Nr. 377. Transact. Inst. Building Mat. and Silicates Nr. 32. 23—26. 1930.) SCHÖNFELD.

**B. S. Schwetzwow**, *Bausteine des XII. Jahrhunderts*. (Vgl. vorst. Ref.) Aus einer Kirche in Smolensk stammende Ziegel bestanden aus 63,74%  $\text{SiO}_2$ , 16,16%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 3,98%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 7,61%  $\text{CaO}$ , 3,42%  $\text{MgO}$ . Der Mörtel enthielt: 49,37% unl. Rückstand, 1,14% akt.  $\text{SiO}_2$ , 22,86%  $\text{CaO}$ , 1,14% hygroskop.  $\text{H}_2\text{O}$ , 4,54% Sesquioxyde, 17,97%  $\text{CO}_2$ . Die Ziegeln sind durch große Festigkeit gekennzeichnet. (U. S. S. R. Scient.-techn. Dpt. Supreme Council National Economy Nr. 377. Transact. Inst. Building Mat. and Silicates Nr. 32. 27—28. 1930.) SCHÖNFELD.

**F. Goldschmidt**, *Mörtel und Bindemittel im Altertum*. Als erstes Bindemittel wurde Asphalt benutzt. Später kam Gips u. Kalk auf. Berühmt ist der hydraul. Mörtel der Römer, der härter als der härteste Fels ist. (Zement 19. 543—44. 5/6. 1930.) SALM.

**A. A. Zeidler**, *Geschichte der Metallurgie des Nickels*. Histor. Überblick. In Rußland wurden Ni-Erze in den 20er Jahren des XIX. Jahrhunderts entdeckt. (Nichteisenmetalle [russ.: Zvetnye Metally] 1930. 744—51.) SCHÖNFELD.

—, *Die Optik der Farben*. Veröffentlichung einer Arbeit des Jesuitenmönches R. P. CASTEL, der in den Jahren 1688—1757 lebte, über die Optik der Farben. (Rev. gén. Teinture, Impression, Blanchiment, Apprêt 8. 457—59. 585—91. 717—25. Mai 1930.) BRAUNS.

**Karl Dopf**, *Die Gärungssesigerzeugung im Lichte der geschichtlichen Entwicklung*. (Dtsch. Essigind. 34. 241—43. 20/6. 1930.) KOLBACH.

**Carl Voss**, *Seifensieder im alten Hamburg*. Geschichtliche Bemerkungen über die seit dem 13. Jahrhundert nachweisbare Seifensiederzunft. (Seifensieder-Ztg. 57. 403—04. 5/5. 1930. Hamburg.) H. HELLER.

**Fritz Wiggert**, *Aus den Akten der alten Seifensieder- und Lichtezieherinnung zu Liegnitz*. Die aus dem Fleischhackergewerbe hervorgegangene Lichtezieher- u. Seifensiederzunft ist seit 1500 nachweisbar. Bemerkungen über Geschichte u. Zunftgebräuche. (Seifensieder-Ztg. 57. 404—05. 5/5. 1930.) H. HELLER.

**Fr. von Höble**, *Nachträge zur bayerischen Papiergeschichte*. Als Nachtrag zu C. 1928. I. 987 bringt Vf. noch nicht gedruckte Bilder u. Wasserzeichen, Ergänzungsdaten zu einzelnen Papiermühlen, die Geschichte der Münchener Papiermacherfamilie POETSCHNER u. der Familie WURM u. die der Nachbarpapiermühlen in Tirol, Salzburg u. im Inntal. (Papierfabrikant 28. Sond.-Nr. 58—76. Juni 1930.) BRAUNS.

—, *Aus der Geschichte der ältesten noch im Betriebe stehenden Papiermühlen der Čechoslovakei*. Kurzer geschichtlicher Überblick über die noch im Betriebe befindlichen ältesten Papiermühlen der Čechoslovakei. (Čechoslovak. Papier-Ztg. 10. No. 22. 1—3. 31/5. 1930.) BRAUNS.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

**Frank D. McClelland**, *Experiment zur Demonstration der Verminderung der Ionenzahl bei doppelter Umsetzung*. Eine Glühlampe im Kreis einer mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg. gefüllten Zelle erlischt, wenn die Ba-Ionen durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gefällt werden. (Journ. chem. Education 7. 1579. Juli 1930. Pikeville College, Kentucky.) SKALIKS.

**Chr. Winther**, *Photochemische Übungen*. I. Übungen für das photochem. Praktikum, insbesondere Methoden zur Messung der Farbenempfindlichkeit. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 29. 80—86. 1930. Kopenhagen, Photochem.-photograph. Lab. d. Techn. Hochsch.) LESZYNSKI.

**W. C. Oelke**, *Eine Kammereschwefelsäureanlage als Vorlesungsdemonstration*.



(Journ. chem. Education 7. 1668—70. Juli 1930. Worcester, Mass., Holy Cross College.) SKALIKS.

**Robert Taft** und **Jesse Stareck**, *Das Wachstum von Bleikristallen in Silicagel*. Natriumsilicatlg. wird zu einer Mischung von Essigsäure u. Bleiacetat- bzw.  $(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2)$ -Lsg. gegeben. Aus derartigen Mischungen verschiedener Konz. wird Pb durch Metalle ausgeschieden; Einwirkungsdauer wird variiert. Diskussion der Vorgänge, zahlreiche Photographien. (Journ. chem. Education 7. 1520—36. Juli 1930. Lawrence, Univ. of Kansas.) SKALIKS.

**Charles H. Stone**, *Herstellung eines synthetischen Harzes*. Vf. gibt eine Vorschrift zur Herst. eines synthet. Harzes aus Phenol u. Paraformaldehyd, die zur Demonstration für den Unterricht geeignet ist. (Journ. chem. Education 7. 1663. Juli 1930. Boston, Massachusetts, English High School.) POETSCH.

**Georges Fournier**, *Über eine Einteilung der Atome nach ihren Kernen in Beziehung zu ihrer möglichen Entstehungsgeschichte und ihrem radioaktiven Zerfall*. Vf. entwickelt noch einmal die arithmet. Beziehung zwischen dem Atomgewicht ( $A$ ) u. der Atomnummer ( $N$ ), bei der die Primzahlen eine wichtige Rolle spielen (vgl. C. 1930. I. 1738), u. erinnert an die von ihm abgeleitete Größe  $U = \frac{3}{4}A - N$ , die regelmäßig um 1 abnimmt, wenn man von einem radioakt. Atom zu seinem direkten Zerfallsprod. übergeht (vgl. C. 1929. II. 825). Neben der  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Umwandlung wird noch eine H-Umwandlung angenommen, die darin besteht, daß die Gruppe Proton-Elektron von dem Atomkern ausgesendet oder aufgenommen wird. In einer Tabelle werden die Atome nach steigenden  $U$ -Werten in 4 Gruppen geordnet: die 3 radioakt. Reihen des Urans, Actiniums u. Thoriums werden bis zu den leichten Elementen ausgedehnt, dazu kommt eine 4. Gruppe, in der keine radioakt. Elemente enthalten sind. Die Tabelle enthält für jedes Element außer den Werten für  $U$ ,  $N$  u.  $A$  auch die Zahl  $\eta$  der He des Kerns, die Zahl  $\epsilon$  der freien Kernelektronen u. die Zahl  $\pi$  der im Kern enthaltenen Neutronen. Die Tabelle zeigt, daß ein Gleichgewicht zwischen  $\eta$  u.  $\epsilon$  angestrebt wird: wächst  $\eta$  entsprechend der Reihe der Primzahlen, so ändert sich  $\eta - \epsilon$  entsprechend der Reihe der ungeraden Zahlen. (Journ. Physique Radium [7] 1. 194—225. Juni 1930.) WRESCH.

**Arthur F. Scott** und **Clyde R. Johnson**, *Das Atomgewicht von Vanadium*. Die Analyse von Vanadyltrichlorid ergab für das Verhältnis  $\text{VOCl}_3 : 3 \text{Ag}$  den Wert  $0,535\,527 \pm 0,000\,004$ , daraus berechnet sich das Atomgewicht von V zu 50,947. Die Best. wurde nach der (etwas abgeänderten) nephelomet. Titrationsmethode von BRISCOE u. LITTLE (vgl. C. 1914. II. 458) ausgeführt. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 2638—48. Juli 1930. Houston, Texas, Reis Inst.) WRESCHNER.

**W. Herz**, *Über Raumerfüllungszahlen kristallisierter Salze*. Nach R. LORENZ (Raumerfüllung u. Ionenbeweglichkeit, Leipzig 1922) beträgt die Raumerfüllung beim absol. Nullpunkt  $\psi^0 = 0,668$ , während nach  $\psi^0 = (n_0^2 - 1)/(n_0^2 + 2)$  meist etwas kleinere Werte gefunden werden. Die früheren Unters. (C. 1930. I. 3394) bezogen sich auf den fl. Aggregatzustand. Es werden jetzt eine Reihe von Daten für kristallisierte Salze mitgeteilt. Auch hier ist  $\psi$  meist nahe bei dem für fl. gefundenen Wert 0,33; bei den Ag-Halogeniden ergeben sich etwas höhere Werte. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 191. 60—61. 7/7. 1930.) KLEMM.

**F. London**, *Zur Theorie und Systematik der Molekularkräfte*. Die chem. Valenzkräfte können von der klass. Physik nicht einmal korrespondenzmäßig erfaßt werden. Die VAN DER WAALSschen (Kohäsions-)Kräfte könnten zwar aus der klass. Mechanik u. dem Korrespondenzprinzip abgeleitet werden; man hat aber bisher nur die elektrost. Kräfte zwischen Multipolen zur Deutung der Kohäsionskräfte herangezogen. Dieser Auffassung widersprechen die quantenmechan. Atom- u. Mol.-Modelle: Das quantenmechan. Quadrupolmoment des  $H_2$ -Modells würde nur einen kleinen Bruchteil des wirklichen Kohäsionsdruckes liefern; die Edelgase sind nach der Quantenmechanik in Strenge kugelsymmetr. u. können daher überhaupt keine elektrost. Kraftwrkg. äußern. — Die vom Vf. angewendete quantenmechan. Störungsrechnung ergibt in 1. Näherung für valenzchem. abgesättigte, unangeregte Moll. ein Abstößungspotential (als Funktion des Atomabstandes  $R$ ) das grob durch das VAN DER WAALSsche  $b$ , die Raumerfüllung starrer Moll., veranschaulicht wird. Die Wechselwirkungsenergie 2. Näherung enthält die Kohäsion, das VAN DER WAALSsche  $a$ ; sie erscheint als Doppelsumme, in welcher jedes Glied der Wechselwrkg. eines Quantensprunges im ersten mit einem Quantensprung im zweiten Mol. entspricht. In dieser Summe unterscheidet man die (großen) Elektronensprünge von den (kleinen) Rotationsprüngen. Die Wechselwrkg. zweier Rotationsprüngen führt auf komplizierte Sonderfälle; speziell für die



Wechselwrkg. von Dipolmoll. ergibt sich temperaturabhängige Anziehung oder Abstoßung  $\sim R^{-6}$ , die dem KEESOMSKEN Richteffekt korrespondiert. Die Wechselwrkg. eines Elektronensprunges mit einem Rotationsprung liefert bei Multipolmoll. immer temperaturunabhängige Anziehung, bei Dipolen  $\sim R^{-6}$ , bei Quadrupolen  $\sim R^{-8}$ . Dieser Anteil korrespondiert dem DEBYESCHEN Polarisations-effekt. Die Wechselwrkg. zweier erlaubter Elektronensprünge ergibt bei allen (auch kugelsymm.) Moll. eine temperaturunabhängige Anziehung  $\sim R^{-6}$ . Dieser Anteil läßt sich nicht durch elektrostat. Polarisation beschreiben. Er ist für das *H*-Atom in seinem Zusammenhang mit den Valenzkräften von EISENSCHITZ u. LONDON (vgl. C. 1930. I. 2997) berechnet worden.

Die Theorie wird an den kugelsymm. Atomen des *He*, *Ne*, *Ar*, *Kr*, *X* geprüft. Die 1. Näherung wird aus dem empir. VAN DER WAALSSCHEN *b* berechnet; die 2. Näherung, das VAN DER WAALSSCHE *a* wird zwischen 2 Grenzen eingengt, welche sich aus der DE., der Anregungs- u. der Ionisierungsspannung berechnen. Das berechnete *a* wird mit dem empir. *a* verglichen, welches man aus den krit. Daten, oder aus dem 1. Virialkoeffizienten erhält: Die Übereinstimmung ist befriedigend. Eine weitere Prüfung wird an den Quadrupolmoll. *H<sub>2</sub>*, *N<sub>2</sub>*, *O<sub>2</sub>*, *Cl<sub>2</sub>*, *CH<sub>4</sub>* u. den Dipolmoll. *CO*, *HBr*, *HCl* unter Vernachlässigung des temperaturabhängigen Anteils vorgenommen. Auch hier ist die Übereinstimmung so gut, als erwartet werden kann. Es zeigt sich, daß auch bei den Dipolmoll. der Hauptanteil der Anziehung auf die Wechselwrkg. der Elektronensprünge kommt. (Ztschr. Physik 63. 245—79. 14/7. 1930. Berlin, Inst. f. theoret. Phys. d. Univ.) EISENSCHITZ.

J. H. KOERS und F. E. C. SCHEFFER, *Beitrag zur Kenntnis binärer Systeme*. I. Vff. ergänzen die VAN DER WAALSSCHE thermodynam. Theorie für das Gleichgewicht binärer Systeme für die Fälle, wo es sich um das Auskrystallisieren einer festen Phase handelt, u. unterziehen die von VAN DER WAALS genannte Potentialkurve einer eingehenden mathemat. Betrachtung. An Hand der Potentialkurven (Binodalen) werden die Erscheinungen, die auftreten, wenn fester Stoff in der Nähe des krit. Zustandes Fl.-Gas auskrystallisiert, theoret. begründet. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 49. 588—622. 15/5. 1930. Delft, Techn. Hochsch.) K. WOLF.

Wilhelm Jander, *Diffusionserscheinungen bei einigen festen Wolframaten und Molybdaten*. (Vgl. C. 1930. II. 686.) Es wird von Unterss. über die Möglichkeit des (zur Deutung der Rkk. im festen Zustand angenommenen) inneren Platzwechsels bei Wolframaten u. Molybdaten der Erdalkalien u. des *Zn*, *Cd*, *Ni* u. *Mn* berichtet. Es wurde eine einfache Methode ausgearbeitet, um qualitativ sehr geringe Diffusionen zu bestimmen u. die Größenordnung des Diffusionskoeffizienten zu ermitteln: Diese Methode besteht darin, daß Pastillen verschiedener, aber ähnlicher u. isomorpher Zus. (z. B. *BaWO<sub>4</sub>* u. *SrWO<sub>4</sub>* oder *BaWO<sub>4</sub>* u. *BaMoO<sub>4</sub>*) bei Temp. zwischen 800 u. 1000° mehrere Tage miteinander in Kontakt gehalten wurden, wonach mikroanalyt. abgeschliffene Schichten von 0,01—0,02 cm Dicke zur qualitativen Unters. gelangten. In den Verb. *BaWO<sub>4</sub>*, *BaMoO<sub>4</sub>*, *SrWO<sub>4</sub>*, *SrMoO<sub>4</sub>*, *CaWO<sub>4</sub>*, *CaMoO<sub>4</sub>*, *MgWO<sub>4</sub>* u. *MgMoO<sub>4</sub>* neigen die Metalle sehr wenig zur Diffusion, sind also sehr fest an die Gitterpunkte gebunden, während die Säurereste wesentlich leichter wandern. Bei den untersuchten Schwermetallverb. nehmen beide Bestandteile ungefähr gleichmäßig an der Diffusion teil, werden also ähnlich fest an den Gitterpunkten gehalten. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 191. 171—80. 2/8. 1930. Würzburg, Chem. Inst. d. Univ.) LESZ.

H. Senftleben und O. Riechemeier, *Über den Reaktionsverlauf bei der Bildung von molekularem Wasserstoff aus den Atomen*. (Vgl. C. 1930. I. 792.) Verläuft die Rk. nicht nur im Gasraum, so ergibt die in den Vordergrund tretende Wandrk. einen vorwiegend exponentiellen Abfall der Atomkonz. Wird aber die Wandrk. unterdrückt, so zeigen die bei verschiedenen Drucken ausgeführten Messungen, daß die Raumrk. durch Dreierstöße vor sich geht, u. zwar durch solche zwischen 3 Atomen u. solche zwischen 2 Atomen u. einem Mol. Der Wirkungsquerschnitt für die Rk. zwischen 2 Atomen u. einem Mol. ergibt sich 1,3-mal so groß, der Wirkungsquerschnitt für die Rk. zwischen 3 Atomen etwa 20-mal so groß wie der gaskinet. (Naturwiss. 18. 645. 11/7. 1930. Breslau, Univ.) K. WOLF.

P. Lasarew, *Über den glasigen Zustand*. Die BOHRSCHE Atomtheorie ist nach Rechnungen des Vf. in der Lage, viele Erscheinungen des krist. u. des glasigen Zustandes zu erklären. (Chim. et Ind. 23. Sond.-Nr. 3 bis. 396—98. März 1930. Inst. de Physique et de Biophysique, Inst. des Silicates.) SALMANG.



**P. W. Glamann, K. Herrmann und A. H. Krummacher,** *Röntgenuntersuchungen an kristallin-flüssigen Substanzen. I. Para-Azoxyanisol.* Wiederholung u. Erweiterung der Unterrss. von KAST (C. 1927. II. 2034). Die Röntgenaufnahmen von p-Azoxyanisol in kristallin-fl. u. amorpher Phase zeigen zwei Fl.-Ringe. Die durch ein Magnetfeld ausgerichtete kristallin-fl. Phase gibt ebenfalls die beiden Ringe, doch sind sie quer zum Magnetfeld zu halbmondförmigen Sicheln gespalten, während in amorpher Phase diese Wrkg. des Magnetfeldes fehlt. Aus der Ausmessung der Ringe ergibt sich: Bei gleicher Temp. haben die aufgespaltenen Ringe der kristallin-fl. Phase im Magnetfeld dieselben Durchmesser wie die gewöhnlichen unaufgespaltenen Ringe derselben Phase ohne Magnetfeld: Durch die magnet. Ausrichtung werden die Abbeugungswinkel der Interferenzen nicht verändert. Die Durchmesser der Ringe sind temperaturabhängig. Am Umwandlungspunkt setzt sich die Temp.-Kurve ohne merkbliche Unstetigkeit ins amorphe Gebiet fort: Die kristallin-fl. Phase hat mit der amorphen Phase dieselben Interferenzen gemeinsam. Aus dem Durchmesser des größeren Ringes läßt sich mit Benutzung der BRAGGSchen Interferenzgleichung ein Interferenzabstand berechnen, der mit der Dicke des Mol. des p-Azoxyanisols identifiziert werden kann, d. h. mit derjenigen Dimension, welche die Dicke der scheibenförmig zu denkenden Bzl.-Ringe mißt. Der kleinere Ring läßt keine sichere Identifizierung zu. Ein Ring, der der Länge des Mol. entspricht, könnte vorhanden sein, konnte aber nicht gefunden werden, weil er bei der benutzten Wellenlänge in den Schatten der den zentralen Strahl abschirmenden Bleiblenen fallen würde. Schließlich findet sich bei kurzweiliger Strahlung ( $MoK\alpha$ ) ein dritter Ring, der in Richtung des Magnetfeldes aufspaltet, jedoch zu dem sehr kleinen Interferenzabstand von  $\sim 2,1 \text{ \AA}$  führt; es kann vorläufig nicht angegeben werden, ob dieser Ring intramolekularen oder intermolekularen Ursprungs ist. (Ztschr. Kristallogr. Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 74. 73—94. Juni 1930. Berlin-Charlottenburg.)

LESZYNSKI.

**Jacqueline Zadoc-Kahn,** *Magnetische Doppelbrechung des Paraazoxyanisols bei Temperaturen oberhalb des Punktes, wo der mesomorphe Zustand verschwindet.* (Vgl. C. 1929. I. 848.) Die Doppelbrechung von p-Azoxyanisol wurde im magnet. Felde des großen Elektromagneten von BELLEVUE bei 40 700 Gauß untersucht. Die gemessene positive Doppelbrechung ist erheblich stärker als bei gewöhnlichen Fl., sie ändert sich sehr schnell mit der Temp., u. zwar um so schneller, je mehr man sich dem nemat. Zustande nähert. (Compt. rend. Acad. Sciences 190. 672—74. 17/3. 1930.) WRESCHNER.

**G. Tammann und K. L. Dreyer,** *Die Geschwindigkeit der Korngrenzenverschiebung bei der primären und der sekundären Rekristallisation des Aluminiums.* Erhitzt man ein Walzblättchen von hohem Walzgrade, so entsteht ein neues kleines Korn, welches sich mit der Zeit vergrößert. Die Geschwindigkeit der Korngrenzenverschiebung ändert sich dabei bei konstanter Temp. auf einer unsymm. Hyperbel, nach einer Stde. wachsen die Körner kaum noch. — Reckt man ein primär rekristallisiertes Plättchen um höchstens 10% seiner Länge u. erhitzt es wieder auf dieselbe Temp., so bilden sich, besonders beim Al Riesenkörner aus. Dabei kann die Geschwindigkeit der Korngrenzenverschiebung eine stationäre sein, wie KARNOP u. SACHS (C. 1930. I. 2682) kürzlich zeigten. Verss. der Vff. zeigten beim Al die beiden Erscheinungen sehr deutlich. Sie sind nach TAMMANN (C. 1930. I. 1425) so zu erklären, daß sich bei der ersten Rekristallisation während der Verschiebung Beimengungen ausscheiden, welche als zusammenhängende Häute die Korngrenzenverschiebung schließlich zum Stillstand bringen. Bei der zweiten Rekristallisation sind diese Beimengungen schon ausgeschieden, hindern also nicht mehr. Allerdings kommt auch hier nach einiger Zeit das von innen her erfolgende Wachstum, das nach verschiedenen Richtungen verschieden schnell erfolgt, zum Stillstand, weil es von anderen Großkörnern, die unter der Oberfläche liegen, behindert wird. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 191. 69—73. 7/7. 1930. Göttingen, Inst. f. physikal. Chem.)

KLEMM.

**G. Tammann und E. Jenckel,** *Über die Dehnungsgeschwindigkeit von Glasfäden beim Erhitzen.* Verschiedene physikal. Eigg. von Gläsern zeigen in ihrer Abhängigkeit von der Temp. einen Wendepunkt  $t_w$ . Elast. Eigg. dagegen verlaufen monoton. Man kann aber für elast. Eigg., die meist besonders bequem zu prüfen sind, eine Übereinkunft treffen, indem man z. B. für die Änderung von Glasfäden unter dem Zug von 1 kg/qmm festsetzt, daß bei  $t_w$  die relative stationäre Verlängerung pro Min. 0,0002 beträgt. Für Selen,  $B_2O_3$ , Bleiglas u. Thüringer Glas wird gezeigt, daß die so erhaltene Temp.  $t_w$  mit  $t_w$  recht gut übereinstimmt. — Die nähere Behandlung der hier zu be-



nutzenden Gleichungen gibt ferner ein Maß dafür, ob ein Glas „lang“ ist, d. h. ein großes Viscositätsintervall besitzt u. sich gut vor der Lampe bearbeiten läßt oder nicht. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 191. 122—27. 7/7. 1930. Göttingen, Physikal.-chem. Inst.) KLEMM.

G. W. Wulf, *Krystallisation unter vermindertem Druck*. Der Vorgang wurde bei Cholesterinestergest. beobachtet, indem die Substanz zwischen Objektträger u. Deckglas geschmolzen wurde. Innerhalb der Ränder des Deckglases war die Substanz hermet. geschlossen. Die Abkühlung der Fl. u. die Vol.-Abnahme während der Krystallisation führt zu Wölbungen, denen das Deckglas folgt, so daß sich Stellen niederen Drucks bilden, welche sich auf dem Deckglas dadurch erkenntlich machen, daß runde Vertiefungen von 2—3 mm Durchmesser sichtbar werden. In diesen Aushöhlungen bilden sich NEWTONSche Ringe, die es gestatten, die Elastizität des Gases zu bestimmen. Aus der Elastizität wurde der in der Kammer herrschende Druck zu etwa 0,4 kg je 1 qmm berechnet. An solchen Stellen bilden sich Sphärolite, deren Fasern eine radiale Dehnung zeigen. Diese Dehnung beeinflußt die Faserstruktur, die gitterartig, mit einer Periode von 1  $\mu$  ist. Vf. glaubt, daß die von ihm beschriebenen Krystallisationsvorgänge oft bei mkr. Präparaten eintreten, u. daß der von GOBÈRE beschriebene „enroulement helicoidal“ zu denselben Erscheinungen zu zählen ist. (U. S. S. R. Scient.-techn. Dpt. Supreme Council National Economy Nr. 138. Transact. Inst. applied Mineralogy Metallurgy Nr. 25. 34—43. 1926.) GURIAN.

G. W. Wulf, *Über die Ursache der Periodizität der Krystallisation eutektischer Gemische*. Das period. Auftreten von Krystallisationszonen bei eutekt. Gemischen wird von der Unterkühlung der Lsg. vor dem Anfang des Vorganges verursacht. Beim Krystallisationsbeginn der einen Komponente wird etwas Wärme frei, was eine Verschiebung zur anderen Komponente zur Folge hat, indem die Krystallisation der letzteren verzögert wird. Im nächsten Stadium werden die Rollen ausgetauscht. (U. S. S. R. Scient.-techn. Dpt. Supreme Council National Economy Nr. 138. Transact. Inst. applied Mineralogy Metallurgy Nr. 25. 44—45. 1926.) GURIAN.

G. W. Wulf, *Ein Fall von umkehrbaren chemischen Reaktionen in Krystallen*. Dinitrobenzylpyridin wechselt unter dem Einfluß von Licht seine gelbe Farbe in blau bis blauschwarz. Im Dunkeln tritt die gelbe Farbe wieder hervor. Die photochem. Rk. wird nicht von Änderungen in der Krystallstruktur begleitet, indem weder der Brechungsindex noch der Winkel der opt. Achse sich verändert. — Das Spektrum der gelben Modifikation zeigt zwei Absorptionslinien im Rotorange u. im Blauviolett. Unter dem Einfluß von Lichtwellen findet eine starke Verbreiterung der ersten Linie statt. Die blaue Modifikation zeigt starken Pleochroismus. Die Farbänderungsgeschwindigkeit ist von der Richtung des elektr. Vektors der angewandten Lichtwellen abhängig. Hitze beschleunigt das Gelbwerden u. verzögert das Blauwerden. Im geschmolzenen Zustand ist die Substanz gelb, u. bläut nicht. Beim Krystallisieren nach dem Schmelzen beginnt sie erst nach dem Abkühlen zu bläuen. Vf. erklärt die Erscheinung mit der schwachen Bindung des H-Atoms in der CH<sub>2</sub>-Gruppe, was den Übergang des H-Atoms zum Pyridin-N zur Folge haben soll. (U. S. S. R. Scient.-techn. Dpt. Supreme Council National Economy Nr. 138. Transact. Inst. applied Mineralogy Metallurgy Nr. 25. 46—50. 1926.) GURIAN.

Alexander Findlay, *The spirit of chemistry; an introduction to chemistry for students of the liberal arts*. London: Longmans 1930. (480 S.) 8°. 10 s. 6 d. net.

Arnold Frederick Holleman, *Lehrbuch der Chemie*. Autor. deutsche Ausg. Anorgan. Tl. Berlin: W. de Gruyter u. Co. 1930. gr. 8°. Anorgan. Tl. Lehrbuch d. anorgan. Chemie f. Studierende an Universitäten u. techn. Hochschulen. 20., verb. Aufl. Bearb. von E. H. Büchner. (XII, 491 S.) Lw. M. 20.—

B. Smith Hopkins, *General chemistry for colleges*. Boston: Heath 1930. (767 S.) 8°. fab. § 3.72.

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

E. Schrödinger, *Zum Heisenbergschen Unschärfepinzipp*. (Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss., Berlin 1930. 296—303.) EISENSCHITZ.

Wilhelm Anderson, *Erwiderung auf die „Bemerkung“ des Herrn K. Schaposchnikow*. (Vgl. C. 1930. I. 1743.) Ablehnung der Theorie von SCHAPOSCHNIKOW. (Ztschr. Physik 62. 719—20. 25/6. 1930. Dorpat.) SCHUSTERIUS.

E. Rupp, *Elektronenbeugung an adsorbierten Gasschichten auf Metallen*. Zur Kenntnis der Gasadsorption auf Metallen werden zunächst die Raumgitter der fol-



genden Metalle untersucht: *Ni, Fe, Cu, Mo* u. *Zr*. Das innere Potential dieser Metalle wird gemessen. Ein Gang des inneren Potentials mit der Strahlgeschwindigkeit wird nicht gefunden. Läßt man auf diese Metalle  $H_2$  einwirken, so treten neue, halbzahlige Ordnungen der Beugungsmaxima auf. An *Mo* scheint auch  $N_2$  halbzahlige Maxima hervorzurufen, während an den anderen Metallen  $N_2$  nur Intensitätsunterschiede bewirkt. Durch die  $H_2$ -Einw. tritt an *Ni* u. *Fe* eine Auflockerung des Gitters auf, die durch längere Einwirkungszeit u. durch Temp.-Erhöhung beschleunigt werden kann. An dem aufgelockerten Gitter lassen sich Rkk. zwischen  $N_2$  u.  $H_2$  verfolgen u. die Bedingungen dieser Rkk. erfassen. (Ann. Physik [5] 5. 453—74. 18/6. 1930. AEG.-Forsch.-Inst. Berlin.) RUPP.

**E. Rupp** und **E. Schmid**, *Elektronenbeugung an passivem Eisen*. I. Es werden Elektronenbeugungsverss. durchgeführt an reinem Eisen, an passiviertem Eisen, an durch Wasserdampf oxydiertem Eisen u. an einigen Eisenoxyden. Für Eiseneinkristalle wird das innere Potential zu 13,5 V gefunden. An passiviertem Eisen treten fünf Beugungsmaxima auf, die an allen anderen untersuchten Präparaten fehlen. Diese Maxima lassen sich unter Zugrundelegung des inneren Potentials für reines Eisen einem bestimmten Gitterabstand zuordnen von der Größe 3,4 Å. Ob dieser Gitterabstand einer Eisenverb. zugehört oder einer Sauerstoffbedeckung der Eisenoberfläche, kann nicht entschieden werden. (Naturwiss. 18. 459—61. 16/5. 1930. Berlin, AEG.-Forsch.-Inst.) RUPP.

**Fritz Kirchner**, *Über Elektroneninterferenzen an dünnen Celluloidhäutchen*. Beim Durchgang schneller Elektronen durch dünne Celluloidhäutchen findet der Vf. zunächst einen diffusen Beugungsring. Unter dem Einfluß der Elektronen bilden sich schließlich größere Krystallite u. infolgedessen erscheinen scharfe Interferenzpunkten. Die Punktinterferenzen kommen wahrscheinlich Campher zu. (Naturwiss. 18. 706—07. 1/8. 1930. München, Inst. theoret. Physik.) RUPP.

**Fritz Kirchner**, *Ein einfaches Verfahren zur Strukturuntersuchung beliebiger Substanzen mittels Elektronenwellen*. Auf ein dünnes Häutchen aus Celluloid oder Kollodium wird die zu untersuchende Substanz aufgedampft oder aufgestäubt oder aus einer Lsg. auskrystallisiert. Läßt man durch das Häutchen einen Strahl schneller Elektronen hindurchtreten, so erhält man Interferenzen an den Kryställchen der Substanz. Eine Aufnahme an NaCl wird mitgeteilt. (Naturwiss. 18. 707. 1/8. 1930. München, Inst. theoret. Physik.) RUPP.

**N. F. Mott**, *Die Streuung von Elektronen durch Atome*. (Vgl. C. 1930. I. 1743.) Vf. leitet bereits bekannte quantenmechan. Streuformeln auf eine besonders einfache Art ab. Er führt die Berechnung ebenso durch wie es bei der Streuung von Röntgenstrahlen an einem Atom üblich ist. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 127. 658 bis 665. 2/6. 1930. Manchester, Univ.) BRÜCHE.

**W. Wessel**, *Über den Wirkungsquerschnitt freier Atomkerne*. **DAVID** u. **BARNES** (C. 1929. IV. 2530) fanden, daß  $He^{++}$  dann ein Elektron wieder einfängt, wenn es gerade mit einer derjenigen Geschwindigkeiten vorbeifliegt, welche der (nach BOHR'S Theorie berechneten) Bahngeschwindigkeit in den Kreisbahnen des  $H^+$  entspricht. In anderer Ausdrucksweise heißt das: Der Wirkungsquerschnitt von  $He^{++}$  hat für die genannten Elektronengeschwindigkeiten selektive Maxima. — Der Vf. untersucht nach der Quantentheorie den Wirkungsquerschnitt der Kerne zwischen 2 u. 50 Volt. Er findet, daß sich von den experimentellen Maxima, bis auf das bei der Geschwindigkeit Null, keine Andeutung findet. Bestätigen sich die Beobachtungen über die Maxima, so ist die Quantentheorie nicht stationärer Prozesse vor große Umwandlungen gestellt. (Ann. Physik [5] 5. 611—24. 28/6. 1930. Jena, Univ., Theoret.-Phys. Seminar.) BRÜCHE.

**H. S. W. Massey**, *Streuung schneller Elektronen und magnetisches Kernmoment*. Da **MOTT'S** Berechnungen (C. 1929. II. 524) über die Streuung schneller Elektronen an Kernen mit dem experimentellen Befund nicht befriedigend übereinstimmen, untersucht Vf. theoret. den Einfluß des magnet. Kernmoments. Es müßte ein so hoher Wert des magnet. Momentes angenommen werden, daß diese Erklärung nicht in Frage kommt. So bleibt als Erklärung nur die bereits von **MOTT** vermutete Wrkg. der Strahlung. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 127. 666—70. 2/6. 1930. Cambridge, Trinity Coll.) BRÜCHE.

**H. S. W. Massey**, *Bemerkungen über die anomale Streuung von  $\alpha$ -Strahlen vom Standpunkt der Quantenmechanik*. Um die experimentell gemessene Winkelabhängigkeit der Streuung von  $\alpha$ -Strahlen an leichten Kernen theoret. erklären zu können,

ist die Annahme eines Kraftgesetzes höherer Ordnung notwendig, worauf bereits BIELER (Proc. Camb. Phil. Soc. 28 [1925]. 181) u. HARDMEIER (C. 1926. II. 2269) hingewiesen haben. Vf. untersucht diese Fragen vom Standpunkt der Quantenmechanik. Er erhält in Übereinstimmung mit den Vorstellungen von RUTHERFORD u. CHADWICK folgendes Bild über den Mg-Kern: Es wirkt eine Anziehungskraft 5.—6. Ordnung u. eine Abstoßungskraft höherer Ordnung. Der Radius der neutralen Zone errechnet sich zu  $0,6 \cdot 10^{-13}$  cm, während der klass. Wert  $3,4 \cdot 10^{-13}$  beträgt. Vf. betont, daß zur Klarstellung dieser Fragen jedoch noch weiteres experimentelles Material abzuwarten ist. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 127. 671—77. 2/6. 1930. Cambridge, Trinity Coll.) BRÜCHE.

H. Pose, *Über neue diskrete Reichweitengruppen der H-Teilchen aus Aluminium*. Es wird festgestellt, daß die H-Teilchen aus Al der Gruppe mit etwa 47 cm Reichweite (vgl. C. 1929. II. 1625) nur von  $\alpha$ -Teilchen einer charakterist. Reichweite (2,60 bis 2,23 cm) erzeugt werden. Die Verss. sprechen daher für die Realität des theoret. erwarteten Resonanzphänomens. (Naturwiss. 18. 666—67. 18/7. 1930. Halle, Inst. f. Experimentalphysik d. Univ.) LESZYNSKI.

K. Ohshima und G. Sachs, *Röntgenuntersuchungen an der Legierung Au-Cu*. Cu u. Au bilden oberhalb ca.  $400^\circ$  eine lückenlose Mischkristallreihe mit kub.-flächenzentriertem Gitter. Bei tiefen Temp. treten das kub.-flächenzentrierte  $AuCu_3$  u. das tetragonal-flächenzentrierte  $AuCu$  auf. Mit einer Legierung 49,3 Atom-% Au, 50,7 Atom-% Cu wird der Umwandlungsvorgang röntgenograph. untersucht. Die Gitterkonstante der kub. Phase wird nach der Methode der großen Glanzwinkel von SACHS u. WEERTS (vgl. C. 1930. I. 2683) zu 3,866 Å bestimmt. DEBYE-Aufnahme der tetragonalen Phase bei  $300$ — $350^\circ$  ergeben als Maß des Elementarkörpers  $a = 3,95$  Å,  $c = 3,68$  Å,  $a/c = 1,072 \pm 0,001$ . Der Wert  $a/c$  wird aus Drehaufnahmen einzelner langsam erkalteter Krystalle zu  $1,073 \pm 0,002$  bestimmt. — Die Umwandlung bei langsamer Abkühlung führt zu Strukturen, in denen mehrere tetragonale Krystalle mit parallelem Achsenkreuz aneinanderliegen ( $c$ -Achse eines Krystalls parallel der  $a$ -Achse des Nachbarn). Bei Erhitzung über den Umwandlungspunkt entsteht ein kub. Einkrystall, dessen Achsen zu den tetragonalen nahezu parallel sind. Es gelingt auch durch langsame Abkühlung, tetragonale Einkrystalle zu erhalten. — Aus einer Reihe von Umwandlungsverss. bei verschiedenen Temp. ergibt sich, daß Abweichungen der Atomlagen von ihren Mittellagen merklich sind; doch wird dadurch der Umbau des kub. in das tetragonale Gitter nicht beeinflusst. — Die Umwandlung der beiden Modifikationen erfolgt zwischen 2 wohldefinierten Phasen, ohne daß Zwischenstufen auftreten; die Umwandlungsgeschwindigkeit dürfte einem statist. Gesetz gehorchen. — Vf. untersuchen die Umwandlung, die nach Abschrecken durch langsames Anwärmen eingeleitet wird. Dabei treten die tetragonalen Interferenzen erst auf, wenn die kub. verschwunden sind. Es gelingt hier nicht, Anhaltspunkte über den Umwandlungsmechanismus zu gewinnen. (Ztschr. Physik 63. 210—23. 14/7. 1930. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. für Metallforschung.) EISENSCHITZ.

G. W. Wulf, *Über die Kristallstruktur von  $Cr_2(OH)_2OSO_2$* . Die untersuchte Substanz lag in feingepulverter Form vor. Die Körnchen zeigten mkr. eine unregelmäßige Form u. Doppelbrechung. Durch Anwendung der DEBYE-SCHERRER-Methode wurde ein Röntgenogramm mit einigen unscharfen Linien erhalten. Der Kristallbau unterscheidet sich wenig von demjenigen des kub. Systems. Gegen die Annahme der kub. Kristallform spricht die starke Doppelbrechung sowie die Unschärfe der Linien. (U. S. S. R. Scient.-techn. Dpt. Supreme Council National Economy Nr. 138. Transact. Inst. applied Mineralogy Metallurgy Nr. 25. 30—33. 1926.) GURIAN.

E. E. Flint, *Die Kristallstruktur von Dinitrobenzylpyridin*. Die Substanz wurde aus äthylalkoh. Lsg. bei  $25^\circ \pm 0,1^\circ$  umkristallisiert. Goniometr. Unters. zeigen, daß der Krystall monoklin ist u. die Symmetrie der Klasse  $I^2Pc$  oder  $s(2'2'2)$  zeigt. Die gemessenen Winkel werden tabellar. wiedergegeben. Die Substanz gehört wahrscheinlich der trigonaloiden Abteilung an mit oktaedrr. Struktur. Die graph. ermittelten Konstanten ergaben sich zu  $a:b:c = 0,5074:1:0,7585$  ( $\beta = 119^\circ$ ). Die Unters. desselben Krystalls in seinen beiden Modifikationen ergab, daß die blaue Form sich in nichts von der gelben unterscheidet. (U. S. S. R. Scient.-techn. Dpt. Supreme Council National Economy Nr. 138. Transact. Inst. applied Mineralogy Metallurgy Nr. 25. 51—58. 1926.) GURIAN.

G. W. Stewart, *Röntgenstrahlenbeugung in Flüssigkeiten*. Zusammenfassung. (Rev. modern Physics 2. 116—22. Jan. 1930. Iowa, Univ.) LESZYNSKI.



**P. Debye**, *Interferenzmessungen mit einzelnen Molekülen.* (Vgl. C. 1930. I. 1744. 3400.) Es wurde  $\text{CCl}_4$ -Dampf mit Cu-Strahlung durchleuchtet u. die Interferenzen photographiert. Die intramolekularen Interferenzen überlagern sich solchen, welche von den Moll. herkommen, Es wurden die Versuchsanordnungen angegeben u. eine Intensitätsbeziehung diskutiert. Weiterhin wurden  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  u.  $\text{CH}_3\text{Cl}$  durchstrahlt u. die Einw. der Substitutionen auf die Interferenzen untersucht. (Proceed. physical Soc., London 42. 340—51. 15./6. 1930. Leipzig, Univ. Vortrag.) SCHUSTERIUS.

**G. W. Stewart**, *Molekülbau nach Messungen der Streuung von Röntgenstrahlen in Flüssigkeiten.* Ionometr. Messung der Streuung von Mo-K  $\alpha$ -Strahlung (mittels Zirkonoxyd gefiltert) in folgenden organ. Fl.:  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ,  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ,  $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ ,  $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ ,  $n\text{-C}_7\text{H}_{15}\text{OH}$ ,  $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ ,  $n\text{-C}_9\text{H}_{19}\text{OH}$ ,  $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}$ ,  $n\text{-C}_{11}\text{H}_{23}\text{OH}$ ;  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ ,  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ ,  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{COOH}$ ,  $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$ ,  $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{COOH}$ ,  $n\text{-C}_7\text{H}_{15}\text{COOH}$ ,  $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{COOH}$ ,  $n\text{-C}_9\text{H}_{19}\text{COOH}$ ,  $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{COOH}$ ,  $n\text{-C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}$ ;  $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ ,  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ ,  $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ ,  $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$ ,  $n\text{-C}_9\text{H}_{20}$ ,  $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$ ,  $n\text{-C}_{11}\text{H}_{24}$ ,  $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$ ,  $n\text{-C}_{13}\text{H}_{28}$ ,  $n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}$ ,  $n\text{-C}_{15}\text{H}_{32}$ . Die Verss. werden nach der „cybotakt.“ Theorie ausgewertet. Die starken Maxima werden als Länge der markantesten Mol.-Konfiguration ausgewertet, bei langgestreckten Moll. als Durchmesser des Molcküls. Der so bestimmte Mol.-Durchmesser ergibt sich bei den *Alkoholen* zu 4,55, den *Säuren* zu 4,55, den *Paraffinen* zu 4,64 Å unabhängig von der Mol.-Länge. Aus dem Durchmesser, der Dichte u. dem als bekannt vorausgesetzten Abstand zweier C-Atome (1,24 Å) wird die Kettenlänge der *Paraffine* berechnet; Vf. erhält für diese eine lineare Abhängigkeit von der Anzahl C-Atome. Bei den *Alkoholen* u. *Säuren* wird ein zweites schwaches Maximum gefunden. Vf. interpretiert es durch die Bldg. von Doppelmoll. — Ferner werden untersucht: *Isomylalkohol*, sek. *Butylalkohol*, sek. *Amylalkohol*, tert. *Amylalkohol*, *Diäthylcarbinol*, *Methyl-n-butylcarbinol*, *Di-n-propylcarbinol*, 2-, 3-, 4-*Octanol*. Vergleich der isomeren Alkohole ergibt, daß Doppelmoleküle nur dann auftreten, wenn das *Hydroxyl* am letzten oder vorletzten C-Atom sitzt. Bei den anderen *Alkoholen* ist die Mol.-Länge gleich der des entsprechenden *KW-stoffes*. Der Einfluß einer Verzweigung der Kette auf den Mol.-Durchmesser zeigt keine Regelmäßigkeit. — Cycl. Fl. werden untersucht: *Bzl.*, *Toluol*, *o*-, *m*-, *p*-*Xylol*, *Mesitylen*, *Äthylbenzol*, *Isopropylbenzol*, *Cyclohexan*, *Methylcyclohexan*, *o*-, *m*-, *p*-*Dimethylcyclohexan*, *Phenol*, *Anilin*, *Cyclohexanol*, *Cyclohexanon*, 2-*Hydroxy-1,3-dimethylbenzol*, *o*-, *m*-, *p*-*Toluidin*, *o*-, *m*-, *p*-*Kresylmethyläther*. Die Dicke des Benzolringes variiert bei verschiedenen Derivv. von  $-0,06$  bis  $+0,65$  Å. — Bei einzelnen Verb. wurden auffallend unregelmäßige Interferenzen beobachtet, die bei besserer Reinigung verschwanden. (Chem. Reviews 6. 483—501. Dez. 1929. Jowa City, Univ. of Jowa, Dep. of Physics.) EITZ.

**F. C. Chalklin**, *Die weichen Röntgenstrahlen des Mangans.* Mittels zweier Abarten der lichtelektr. Methode werden im Gebiet weicher Röntgenstrahlen die krit. Potentiale des Mn bestimmt, die Vf. in das von RICHARDSON u. CHALKLIN (vgl. C. 1929. I. 351) vorgeschlagene Schema einzuordnen versucht. Durch Extrapolation läßt sich die  $X_3$ -Schale zu etwa 100 Volt ansetzen (annähernd der gleiche Wert wie für Fe, Co, Ni u. Cu), die bei den Verss. des Vfs. nicht mehr in Erscheinung tritt. Zur Vorhersage der  $X_2$ -Schale fehlen die Werte. Zwei Serien, die also wohl die  $X_1$ - u. die  $X_0$ -Serien sind, werden mit dem gleichen „ $b$ “-Wert wie für Co u. Ni berechnet u. geben die beobachteten Werte leidlich wieder. — Im Gebiet über 280 Volt bestehen aus dem Schema noch nicht vorhersagbare Potentiale bei Mn, wie auch bei Fe, Co, Ni u. Cu. (Philos. Magazine [7] 9. 847—61. Mai 1930. Sheffield, Univ.) LORENZ.

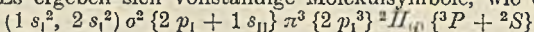
**Werner Braunkbek**, *Berechnung der Röntgen-K-Terme der leichtesten Elemente und der Edelgase aus optischen Ionisierungsspannungen.* Jeder Röntgenterm kann aus dem opt. Term desselben Atoms, von welchem alle weiter außen befindlichen Schalen entfernt sind u. der Schirmwrkg. der äußeren Schalen konstruiert werden. Vf. betrachtet den einfachsten Fall, nämlich den Zusammenhang des K-Terms eines Atoms mit den Ionisierungsspannungen der heliumähnlichen Ionen  $\text{He}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Be}^{++}$ ,  $\text{B}^{+++}$ ,  $\text{O}^{++++}$ ... Die Ionisierungsspannungen dieser Ionen sind experimentell bis  $\text{Be}^{++}$  bekannt. Die höheren Ionen können nach HYLLERAAS (vgl. C. 1929. I. 2856) berechnet werden. Die Abschirmung der Außenelektronen kann teils aus weiteren Ionisierungsspannungen abgeschätzt werden, wobei modellmäßige Vorstellungen eingehen, teils aus den relativist. Dublettabständen berechnet werden. Durchführung der Rechnung für  $\text{Li}$ ,  $\text{Be}$ ,  $\text{B}$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{Ne}$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{Kr}$ ,  $\text{X}$  ergibt gute Übereinstimmung mit den



experimentellen K-Termen. (Ztschr. Physik 63. 154—67. 14/7. 1930. Stuttgart, Phys. Inst. d. Techn. Hochsch.)

EISENSCHITZ.

**Manfred Dunkel**, *Zur Systematik der Grundzustände der Moleküle*. 1. In Übereinstimmung mit LENNARD-JONES (C. 1930. I. 2214) hält es Vf. für zweckmäßig, die Elektronen, die den abgeschlossenen Atomschalen angehören, auch nach erfolgter Molekülbldg. als den einzelnen Atomen angehörig zu betrachten u. dementsprechend mit „Atomquantenzahlen“ zu bezeichnen. Eine Erhöhung der Hauptquantenzahlen („Promotion“) wird dadurch überflüssig. Nur die — von den nicht abgeschlossenen Atomschalen stammenden — Bindungselektronen erhalten „Molekülquantenzahlen“ ( $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$  usw.). Es ergeben sich vollständige Molekülsymbole, wie etwa:



für das Mol. OH. Die Indices I u. II beziehen sich auf die Atome O u. H; die runde Klammer enthält die abgeschlossenen Elektronenschalen  $1s^2$  u.  $2s^2$  des O-Atoms; die geschweiften Klammern geben an, aus welchen Atomschalen die Molekülelektronen (Bindungselektronen)  $\sigma^2 \pi^3$  stammen, u. aus welchen Atomtermen der Molekülterm  $II_{(j)}$  entsteht. — Vf. versucht, diese Vorstellungen auch auf mehratomige Moll. anzuwenden, u. die Elektronenverteilungen in den Grundzuständen für alle denkbaren 2- u. 3-atomigen Moll., die aus den Elementen der 1. u. 2. Periode entstehen könnten, abzuleiten. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 7. 81—107. März 1930. Ludwigshafen a. Rh., Hauptlab. d. I. G. Farbenindustrie A.-G.)

E. RABINOWITSCH.

**Robert S. Mulliken**, *Interpretation von Bandenspektren*. Teil I, IIa, IIb. Zusammenfassender Bericht, enthaltend: Teil I: Theorie der Rotations- u. Schwingungsterme zweiatomiger Moll.; Wechselwrg. von Rotation u. Schwingung; Bandenstruktur in Abwesenheit eines Elektronendrehimpulses ( $1\Sigma \rightarrow 1\Sigma$ -Banden). Teil II a: Theorie der Elektronenterme eines 2-atomigen Moleküls für festgehaltene Kerne. Teil II b: Wechselwrg. des Elektroendrehimpulses mit der Molekularrotation. (Rev. modern Physics 2. 60—115. Jan. 1930. Chicago, Univ.)

E. RABINOWITSCH.

**A. Przeborski**, *Über die Struktur der Absorptionsbanden des Tellurs*. Absorptionsmessungen im Tellurdampf. Eine Linienfolge wird bei 5393—5406 Å, eine andere bei 5357—5368 Å gefunden. Für die Serien werden Bandenformeln aufgestellt. Das Trägheitsmoment des als Träger der Bande angenommenen  $Te_2$ -Mols ergibt einen Atomabstand, der mit dem im Atomabstand benachbarten  $Te$ -Atome im Krystallgitter annähernd übereinstimmt. (Ztschr. Physik 63. 280—86. 14/7. 1930. Warschau, Inst. f. Experimentalphys. d. Univ.)

EISENSCHITZ.

**René Lucas**, *Gegenseitiger Einfluß der chromophoren Gruppen eines Moleküls auf ihre Absorptionsbanden*. Vf. betrachtet die chromophoren Gruppen als klass. Oscillatoren u. berechnet die Eigenschwingungen, die sie bei gegenseitiger Kopplung annehmen. Ihre ursprüngliche Frequenz spaltet in 2 Frequenzen auf. Unter plausiblen Voraussetzungen spaltet eine Bande von 2000 Å in eine bei 2500 u. eine bei 1730 Å auf. (Compt. rend. Acad. Sciences 190. 1497—99. 23/6. 1930.)

EISENSCHITZ.

**Ramart-Lucas** und **J. Hoch**, *Räumliche Konfiguration der Moleküle*. (III.) Ultraviolette Absorption der Säuren  $C_6H_5(CH_2)_nCOOH$ ,  $C_6H_5(CH_2)_nCH(COOH)_2$  und der Kohlenwasserstoffe  $C_6H_5(CH_2)_nC_6H_5$ . (Vgl. C. 1930. II. 356.) Vff. messen die ultraviolette Absorption (bis 2100 Å) alkohol.  $1/10$ -n. bis  $1/100$ -n. Lsgg. von:  $C_6H_5CH_2COOH$ ,  $C_6H_5(CH_2)_5COOH$ ,  $C_6H_5(CH_2)_6COOH$ ,  $C_6H_5CH(COOH)_2$ ,  $C_6H_5(CH_2)_2 \cdot CH(COOH)_2$ ,  $C_6H_5(CH_2)_4CH(COOH)_2$ ,  $C_6H_5(CH_2)_2C_6H_5$ ,  $C_6H_5(CH_2)_4C_6H_5$ ,  $C_6H_5(CH_2)_6C_6H_5$ . In jeder der beiden homologen Reihen von Säuren ist der langwellige Teil der Absorptionskurve u. die Lage des Maximums annähernd für alle Substanzen gleich, während die Minima sich schrittweise ändern. Bei 5 C-Atomen zwischen den Chromophoren  $C_6H_5$ - u.  $-COOH$  tritt auch teilweise Rotverschiebung u. Verbreiterung des Maximums auf. Die Reihe der Kohlenwasserstoffe zeigt ein analoges Verhalten. (Compt. rend. Acad. Sciences 191. 100—102. 16/7. 1930.)

EISENSCHITZ.

**H. Ley** und **R. Dreinhöfer**, *Optische Effekte (Absorption und Fluoreszenz) bei der Salzbildung substituierter Zimtsäuren*. (Vgl. LEY u. GRÄFE, Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 8 [1910]. 294.) Quantitative Messungen der Absorption der o-Oxy- u. o-Aminozimtsäure u. ihrer Alkalisalze zeigten, daß die Spektren im Gebiete bis  $220 \mu$  aus zwei Banden bestehen; es wird der Vers. gemacht, diese bestimmten Funktionen im Mol. zuzuordnen. Die Fluoreszenzzentren im Mol. der Säuren sind die Gruppen:  $-C_6H_4OH$  (bzw.  $-C_6H_4O'$  in den wesentlich stärker fluoreszierenden Alkalisalzen der o-Oxyzimtsäure), sowie  $-C_6H_4NH_2$ . Die Fluoreszenz kommt zustande durch Absorption in den langwelligeren Banden. — Die Acetylierung des Phenolhydroxyls



in der o-Oxyzimtsäure u. die Säuresalzbldg. der o-Aminozimtsäure sind opt. analoge Vorgänge. Die Absorptionsspektren der *Acetyl-o-oxyzimtsäure* u. des *o-Aminozimtsäurechlorhydrats* unterscheiden sich insofern prinzipiell von denen der Grundstoffe (o-Oxy- bzw. o-Aminozimtsäure), als die beiden langwelligen Banden verschwunden sind. Gleichzeitig mit dem Verschwinden der Banden erlischt auch die Fluorescenz. Die nicht oder nur äußerst schwach fluoreszierende p-Oxyzimtsäure, sowie ihre Salze besitzen nur eine Bande. Die anderen untersuchten fluoreszierenden Zimtsäurederiv. (o- u. p-Chlorzimtsäure, o-Cyanzimtsäure) besitzen neben der kurzwelligen noch eine langwellige Bande. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 29. 134—55. 1930. Münster, Univ.) LESZYNSKI.

**Max Trautz und Wilhelm Haller**, *Über die Luminescenz zerfallenden Ozons*. Fortsetzung der Unterss. von TRAUTZ u. SEIDEL (C. 1923. I. 279). Die Abklingskurve des Leuchtens von CO mit O<sub>3</sub> entspricht bimolekularem Verlauf. Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub> u. NO<sub>2</sub> verhindern die Luminescenz. Strömendes O<sub>3</sub> reagiert bei etwa 220—250°, bei längerer Dauer der Erhitzung u. in Ggw. einer großen h. Glasfläche nur zu etwa 1/5 unter CO<sub>2</sub>-Bldg. Verss. mit ausgeleuchtetem Gemisch widersprechen dieser oberen Umsatzgrenze nicht. Bei einfacher Ausleuchtung im ruhenden Zustand entsteht noch sehr viel weniger CO<sub>2</sub>. Das Spektrum reicht von etwa 400 m $\mu$  bis 600 m $\mu$ , u. scheint kontinuierlich zu sein. Merbliche Änderung der Leitfähigkeit tritt bei der Luminescenz nicht auf. — COS u. COCl<sub>2</sub> zeigen mit O<sub>3</sub> bei etwa 200° schwache Luminescenz, die aber leicht in Verpuffung umschlägt. C<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (dargestellt aus CuSO<sub>4</sub> u. KCN) zeigt mit O<sub>3</sub> eine sehr schwache Luminescenz, die oft bald verschwand; es ist zweifelhaft, ob diese Luminescenz vom C<sub>2</sub>N<sub>2</sub> oder von Verunreinigungen stammt. Cl<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O u. SO<sub>2</sub> zeigen mit O<sub>3</sub> keine Luminescenz. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 29. 48—71. 1930. Heidelberg, Physikal.-Chem. Inst. d. Univ.) LESZYNSKI.

**P. Balavoine**, *Luminescenz einiger Farbstoffe im ultravioletten Licht*. Durch *Auramin O* gefärbte Wolle oder Seide luminesciert lebhaft gelb, wenn sie dem ultravioletten Lichte ausgesetzt wird. Der Farbstoff selbst u. seine Lsg. luminescieren nicht, wohl aber weist das durch Eindampfen in fein verteiltem Zustand gewonnene Auramin leuchtende Punkte auf. *Fluoresceïn* u. seine Deriv. zeigen dieselbe Erscheinung, doch weniger intensiv. (Arch. Sciences physiques nat., Genève [5] 12. März/April-Heft 62. 1930.) KUTZELNIGG.

**Rudolf Schenck**, *Über die Beziehungen der Phosphore zu den durch Zusätze aktivierten Metallpräparaten*. (Vgl. C. 1930. I. 3756.) Anwendung der bei der Unters. von Legierungen mit kleinen Zusätzen (an verd. metall. Mischkrystallen) gemachten Erfahrungen auf die Unters. der Phosphore. Man hat mit dem Auftreten zweier Präparatgruppen zu rechnen: 1. Reine Mischkrystalle u. — 2. Mischkrystalle zwischen Grundkomponente u. Verb. Als Beispiel für Fall 1 wird das System NaCl-AgCl diskutiert; hier ist der Elementarprozeß:  $Ag^+ + Cl^- = Ag + Cl$ , u. aus den Größenverschiedenheiten zwischen den Ionen u. den neutralen Atomen ergibt sich das Auftreten von Gitterstörungen. Als Beispiel für Fall 2 wird der Ca-Bi-Sulfidphosphor diskutiert; hier ist im CaS-Gitter als Mischkrystallkomponente Ca<sub>3</sub>(Bi<sub>2</sub>S<sub>6</sub>) verteilt. Elementarprozeß ist wahrscheinlich:  $(Bi_2S_6)^{6-} \rightarrow 3 S^{2-} + Bi_2S_3$ . Als Endprod. liegt ein CaS-Gitter mit eingesprengten Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Moll. als störende Fremdkörper vor. In diesem Falle kommt den Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Moll. die Rolle der Metallatome im ersten Beispiel zu. — Vf. weist auf ein rein chem. Analogon zu dem Verh. der Phosphore hin. In Präparaten, die ihrer qualitativen Zus. u. ihrer Darst. nach Oxydphosphoren entsprechen — NiO bzw. CoO + CaO bzw. MgO bzw. MnO — wurden durch starke Red. reaktionsfähige Stellen geschaffen, u. die Rückkehr in die alte Lage unter der Einw. eines gasförmigen Red.-Mittels (CO<sub>2</sub>) wurde messend verfolgt. Für Sulfid- u. Halogenidpräparate sind ähnliche Methoden möglich. So ergeben sich rein chem. Wege, von denen aus neue Einblicke ins Gebiet der Phosphore zu erwarten sind. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 29. 219—29. 1930. Münster, Chem. Inst. d. Univ.) LESZYNSKI.

**L. Wernitz**, *Phosphore von temporärer Wirkung*. Vf. untersuchte, bei welchem Verhältnis von Resonator, Aktivator u. Schmelzmittel Prodd. größter Phosphorescenz erhalten werden. Das Verf. bestand in folgenden 3 Operationen. 1. Das gereinigte Ca-, Sr- u. Ba-Oxyd oder Carbonat wurde mit reinem S u. Stärke vermischt. Zum Gemisch wurde die wss. (bei Bi-Nitrat die alkoh.) Lsg. des akt. Metallnitrats u. außerdem eine bestimmte Menge TiNO<sub>3</sub> zur Verlängerung der Phosphorescenzdauer zugesetzt. Das getrocknete Gemisch wurde 10—30 Min. im zugedeckten Porzellantiegel geglüht. 2. Die erkaltete u. zerkleinerte M. wird im Porzellantiegel, dessen Wände bei CaS



mit  $\text{CaCO}_3$ , bei  $\text{SrS}$  mit  $\text{SrCO}_3$  ausgekleidet sind, geglüht. 3. Die M. wird rasch abgekühlt, zerkleinert u. nochmals geglüht. — Einfluß des Reinheitsgrades des zur Darst. der Sulfide dienenden  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrCO}_3$  u.  $\text{BaCO}_3$ . Ein aus  $\text{CaO}$  unbekannter Herkunft ohne Schwermetallzusatz nach VANINO hergestellter Phosphor zeigte eine merkwürdige Phosphoreszenz. Ausgehend von reinem  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrCO}_3$  usw. wurde dagegen ohne Metallzusatz eine kaum wahrnehmbare Phosphoreszenz erhalten. Bei Herst. der Leuchtmassen unter steigendem Zusatz des aktivierenden Metalls wurde auch eine steigende Zunahme der Phosphoreszenz beobachtet, bis zu einem Maximum, worauf die Phosphoreszenz wieder kleiner wurde u. schließlich ganz verschwand. Die reinen Sulfide leuchten also nicht u. ebenso solche, die Metalle in einer Menge enthalten, mit der sie keine festen Lsgg. mehr bilden können. Im Gegensatz zu VANINO (Journ. prakt. Chem. 80 [1909].) fand Vf., daß mit 30 g S auf 100 g  $\text{CaO}$  hergestellte Phosphore besser phosphorescieren als bei Zusatz von 15 g S. — Rolle der Schwermetalle. Bi gab mit  $\text{CaS}$  eine violette, mit  $\text{SrS}$  eine grünliche, mit  $\text{BaS}$  eine gelbrote Phosphoreszenz. Bei den mit Bi hergestellten Präparaten violetter, blauer u. grüner Phosphoreszenz erwies sich Zusatz von Stärke ohne Einfluß auf die Dauer u. Intensität der Phosphoreszenz bei Anwendung von  $\text{SrSO}_3$  oder  $\text{BaCO}_3$ ; ist nur  $\text{CaO}$  vorhanden, so ist ein Stärkezusatz unerlässlich. — Rolle des Schmelzmittels. Die Salze niedrigeren F. waren günstiger. So war bei Anwendung von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ein Zusatz von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  günstig.  $\text{NaCl}$  u.  $\text{KCl}$  hatten einen schädlichen Einfluß auf die Phosphoreszenz.  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ist bei Bi-Präparaten mit violetter oder blauer Phosphoreszenz unerlässlich, trotz seines hohen F.  $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7$  zeigt gute Wrkg. bei Bi-Präparaten in  $\text{SrS}$ . In Präparaten mit optimaler Bi-Menge wirkt  $\text{NaCl}$  vernichtend, bei Bi-Überschuß günstig auf die Phosphoreszenz. Allzu langes Erhitzen der Präparate führte zum Schmelzen u. ergibt dann Präparate, die sich schwer zerkleinern lassen. Das Vermahlen ist aber mit Abnahme der Phosphoreszenz verbunden. Mit zunehmender Glühdauer findet, bei Anwendung gemischter Resonatoren, eine Verschiebung der Phosphoreszenz vom violetten zum roten Teil des Spektrums statt. Beim Zerkleinern ändert sich die Farbe der Phosphore.  $\text{CaS}$  wird rosa,  $\text{SrS}$  rötlich,  $\text{BaS}$ -Präparate grünlichblau; die Phosphoreszenz nimmt ab. Die  $\text{SrS}$ - u.  $\text{BaS}$ -Präparate sind von größerer Härte, als  $\text{CaS}$ -Präparate, deshalb ist bei letzterem der Phosphoreszenzverlust nach Zerkleinern weniger groß.  $\text{MgO}$  setzt sich zwar nicht mit S um, ein  $\text{MgO}$ -Zusatz ist aber günstig, weil die Präparate leichter zerfallen. (U. S. S. R. Scient.-techn. Dpt. Supreme Council National Economy Nr. 214. Transact. Inst. Appl. Chem. Nr. 8. 46—59. 1927. Moskau.)

SCHÖNFELD.

R. Mecke, *Einige spektroskopische Bemerkungen zur Deutung photochemischer Reaktionen.* (Vgl. C. 1930. II. 862.) Unter besonderer Berücksichtigung der Prädissoziationserscheinungen faßt Vf. kurz die spektroskop. Methoden zur Aufklärung des Mechanismus photochem. Rkk. zusammen. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 29. 72—76. 1930. Bonn, Physikal. Inst. d. Univ.)

LESZYNSKI.

M. Padoa und N. Vita, *Über die photochemische Wirkung pulsierender und komplexer Lichter.* Gegenüber den Einwänden von BERTHOUD (C. 1930. I. 1436) halten Vff. ihre Befunde (vgl. C. 1927. II. 17) aufrecht. Vff. zeigen, daß ihre Berechnungen zur Best. der Wrkg. des mit Hilfe eines Prismas zerstreuten Lichtes genau sind. Es wird experimentell bestätigt, daß unter bestimmten Bedingungen die photochem. Rk. der HJ-Oxydation bei filtriertem Licht einen höheren Nutzeffekt gibt als bei gesamtem weißen Licht. Es werden die Gründe für die abweichenden Ergebnisse von BERTHOUD diskutiert. Für die HJ-Oxydation im weißen Licht gilt das BERTHOUDSche Gesetz, für jedes monochromat. Licht besteht ein verschiedenes Verhältnis zwischen Intensität u. Nutzeffekt. Auch ihre Ergebnisse in pulsierendem Licht halten Vff. aufrecht. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 28. 153 bis 167. 1930. Bologna, R. Scuola Superiore di Chim. Industr.)

LESZYNSKI.

Hubert N. Alyea und S. C. Lind, *Synthese von Phosgen durch Licht und  $\alpha$ -Strahlung.* Die  $\text{COCl}_2$ -Synthese aus  $\text{CO}$  u.  $\text{Cl}_2$  mittels  $\alpha$ -Strahlung läßt sich durch folgende Beziehung darstellen:

$$+ d P_{\text{COCl}_2} / dt = K \sqrt{i_p} \times P_{\text{CO}} \times P_{\text{Cl}_2}.$$

$P$  ist der Partialdruck,  $k$  die Geschwindigkeitskonstante u.  $i_p$  die Zahl der Ionenpaare. Erfolgt die Aktivierung durch Licht, so tritt an die Stelle von  $i_p$ ,  $I_{\text{abs}}$ , die Zahl der absorbierten Quanten. Dieses wurde an einer großen Zahl von Verss. geprüft. Gleichzeitige Messungen der photochem. Rk. u. der durch  $\alpha$ -Strahlung bedingten zeigten,



daß der Ertrag pro Ionenpaar wahrscheinlich gleich ist dem Ertrag pro absorbiertes Quant. Dies gilt auch in Ggw. von O<sub>2</sub>, der den Ablauf der Rk. hindert. Der Mechanismus des primären Prozesses in der α-Strahlenrk. ist nicht ganz geklärt. Die Resultate lassen es wenig zweifelhaft sein, daß die sekundären Kettenprozesse für beide Arten der primären Energieeinstrahlung dieselben sind. Es wurde aber auch bei ausnehmend schwacher α-Strahlung eine Kette von über 80 000 Moll. pro Ionenpaar erhalten. Eine photochem. Rk. ergab eine Kette von 5000 Moll. pro Quant. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 1853—68. Mai 1930. Minneapolis, Univ. of Minnesota, School of Chem.)

SCHUSTERIUS.

K. P. Chatterji und N. R. Dhar, *Photooxydation von Chloroform im tropischen Sonnenlicht*. Die Photooxydation von Chlf. in einem geschlossenen Gefäß beträgt bei trop. Sonnenlicht in 2—3 Stdn. etwa 2%. Die Hauptrk. besteht in der Bldg. von HCl u. COCl<sub>2</sub>. COCl<sub>2</sub> wird therm. zersetzt unter Bldg. von CO u. Cl<sub>2</sub>. Die größte Menge des Cl<sub>2</sub> verschwindet durch Einw. auf CHCl<sub>3</sub> u. Feuchtigkeit unter Bldg. von HCl. Demnach ist die gefundene HCl-Menge sehr groß im Vergleich zu den Mengen der anderen Stoffe. Die Menge des zurückbleibenden Cl<sub>2</sub> bleibt in kleinen Grenzen, während die Mengen der anderen Prodd. unter verschiedenen Belichtungs- u. Erwärmungsbedingungen stark variieren. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 191. 155—60. 2/8. 1930. Allahabad, Univ., Chem. Lab.)

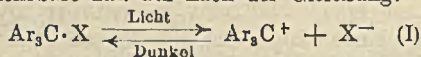
LESZYNSKI.

C. C. Palit und N. R. Dhar, *Photochemische und induzierte Oxydation von Glycerin durch Luft*. (Vgl. C. 1929. I. 1700.) Es wird die Oxydation wss. Glycerinlsgg. durch Luft untersucht, einerseits bei gewöhnlicher Temp. unter der Einw. des Sonnenlichts, andererseits bei 25° in Ggw. von Induktoren [frisch gefälltes Fe(OH)<sub>2</sub>, Ce(OH)<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]. Die Wirksamkeit der Induktoren nimmt in der angegebenen Reihenfolge ab. Sowohl für die photochem. als auch bei der induzierten Rk. ergeben die CO<sub>2</sub>-Bestat., daß das hauptsächlichste Oxydationsprod. CO<sub>2</sub> ist. In beiden Fällen nimmt die Acidität bei der Oxydation zu. Vf. weisen darauf hin, daß die Verss. von biol. Bedeutung sind, da die Oxydationsvorgänge von derselben Art sind, wie sie im tier. Körper vor sich gehen. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 191. 150—54. 2/8. 1930. Allahabad, Univ., Chem. Lab.)

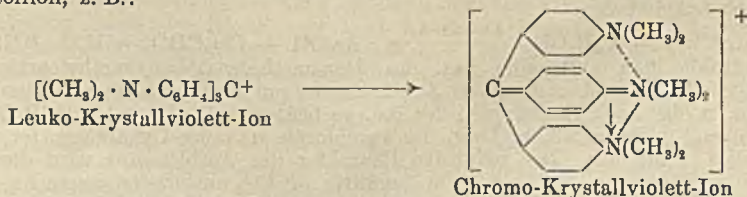
LESZYNSKI.

I. Lifschitz, *Beiträge zur Photochemie organischer Farbstoffe*. Einleitend wird eine spektroskop. Definition des Begriffes „Farbstoff“ versucht. Die für Farbstoffe charakterist. Art der Absorption zeigen organ. Stoffe sowohl im Sichtbaren, als auch im Ultravioletten. Da auch außer den Farbstoffen andere organ. Verb. diese Absorptionsart aufzuweisen haben, faßt Vf. diese Körperklasse unter dem Namen „tingierende Verb.“ zusammen. Nach dem vorliegenden dürftigen Material ist nicht zu entscheiden, ob allen tingierenden Verb. gemeinsame photochem. Eig. existieren. Die Aufgabe einer Photochemie der tingierenden Verb. ist daher zunächst die Unters. des photochem. Verh. jeder einzelnen Farbstoffklasse für sich.

In der vorliegenden Arbeit berichtet Vf von Unterss. über die Photochemie der Triphenylmethanderivv. Bei diesen konnten vier allgemeine Photorkk. festgestellt werden: 1. Bei Bestrahlung gel. Triphenylmethanderivv. mit nicht ionogener Methanvalenz tritt eine umkehrbare Rk. auf nach der Gleichung:



Ist die belichtete Verb. im besonderen die „Leukoverb.“ eines Triphenylmethanfarbstoffes, so folgt auf I die Umlagerung des gebildeten Methanions zum merichinoiden Farbstoffion, z. B.:

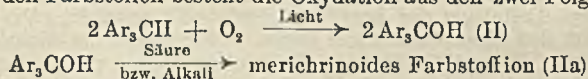


Bei Ggw. starker Mineralsäuren tritt auch im Dunkeln bei allen Triphenylmethylcarbinolen Umwandlung in das komplexe tingierende „Carboniumion“ auf. Die Rk. gilt auch für saure Triphenylmethanfarbstoffe. So gewinnen durch Alkaliüberschuß entfärbtes Benzaurin u. Phenolphthalein im Lichte ihre Farbe wieder. Offenbar wird

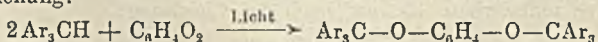


durch Alkali das Mol. in die Carbinolform [z. B.  $C_6H_5COH: (C_6H_4OH)_2$  (bzw.  $OMet)_2$ ] gedrängt, durch Licht die OH-Gruppe wieder ionogen gemacht. In manchen Fällen genügt der Einfluß des Mediums allein, um die Rk. I zum Teil von links nach rechts ablaufen zu lassen, das Licht wirkt dann nur beschleunigend (Triphenylmethylrhodanid, Farbstoffazide). Kann die Gruppe X nicht als Ion existieren, so tritt Photolyse auf (Benzolazotriphenylmethyl, Triphenylmethylessigsäure). Hierher gehört auch die Bldg. von Hexaaryläthanen aus Triphenylmethylchloriden u. -methanen. Die primäre Wrkg. des Lichtes besteht also entweder in einer Ionogenmachung, oder in einer Sprengung der Kovalenzbindung am Methankohlenstoff. Die wirksame Wellenlänge liegt in allen Fällen im Ultraviolett, wie im Falle der Farbstoffcyanide mit Hilfe von Hartspiritusplatten mit den Leukocyaniden als lichtempfindlicher Substanz besonders nachgewiesen werden konnte. Interessante Ergänzungen des Materials lieferte die Unters. der 2,4,6,2',4',6'-Triphenylmethanderivv. Die Carboniumbase ist hier bereits so stark, daß eine merkliche Hydrolyse ihrer Salze — selbst in wss. Lsg. — nicht auftritt. Das Carbinol ist an sich keineswegs bas., die Umwandlung der „ $\psi$ -Base“ in die „echte“ Carboniumbase erfolgt nach I auch hier bei Bestrahlung, ferner im Dunkeln bei Zusatz starker Säuren. Schwache Säuren, wie HCl oder selbst Hydrochinon, vermögen aber diese Umwandlung nicht mehr zu bewirken, sie können daher auch nicht direkt, z. B. in alkoh. Lsg., Carboniumsalze bilden, höchstens entsteht, z. B. aus HCN u. Carbinol das farblose Pseudosalz, das Triarylcyanmethan. Fügt man daher zu einer alkoh. Lsg. des Carbinols alkoh. Hydrochinon, so erfolgt keine wesentliche Farbänderung. Belichtet man aber die Mischlg., so entsteht die echte Carboniumbase, die anscheinend auch mit Hydrochinon sofort violettrot Carboniumsalz bildet. Dieses ist im festen Zustande als schwarzes Kristallpulver isolierbar. Es liegt hier ein Stoff vor, der bisher nur auf rein photochem. Wege darstellbar ist. Das Hexamethoxytriphenylmethylcyanid der Reihe verhält sich in reinem A. wie Triphenylmethylcyanid, es wird ionisiert u. hydrolysiert im Lichte, ohne daß Farbe auftritt. Bei Ggw. von Säuren färben sich aber die Cyanidlsgg. rasch. Bei andauernder Bestrahlung wird ein Maximum der Farbintensität erreicht, worauf langsam eine Entfärbung beginnt.

2. Auch die Photooxydation der Leukobasen ist eine allgemeine Rk. aller Triphenylmethane. Bei den Farbstoffen besteht die Oxydation aus den zwei Folgerkk. II u. III:

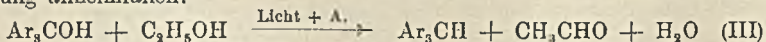


Auch diejenigen Methane, die nicht Leukobasen von Farbstoffen sind, oxydieren sich im Lichte zu den entsprechenden Carbinolen. In der untersuchten Reihe der 2,4,6,2',4',6'-Derivv. nimmt die farblose Eg.-Lsg. der Hexaoxyverb. im Quarzultraviolett sofort tief violettrote Farbe an, wobei die Färbung von der Oberfläche (Luft-O<sub>2</sub>) in Schlieren ausgeht. Bei Belichtung von Hexaoxymethan mit Chinon, z. B. in benzol. Lsg., gelangt man zu dem bereits erwähnten Carboniumsalz des Hydrochinons, das sich aus konz. Lsgg. krystallin. ausscheidet. Schemat. verläuft die Rk. vermutlich nach der Gleichung:



Bei Bestrahlung der chinonhaltigen Bzl.-Lsg. kristallisiert Benzochinhydrone aus, während in der Lsg. Carbinol in bekannter Weise feststellbar wird.

3. Als dritte allgemeine Rk. ist die Photored., besonders in alkoh. Lsg., zu nennen, der die Carbinole, Carboniumsalze u. Farbstoffe unter dem Einflusse kurzweiliger Strahlung anheimfallen:



Bestrahlt man z. B. eine Lsg. des Hexamethoxytriphenylmethylcarbinols in A.-haltigem Bzl., so ist nach einiger Zeit kein oder nur noch eine Spur Carbinol nachzuweisen, u. der nach Eindampfen des Bzl. verbleibende Rückstand enthält Methan. Entsprechend bleichen alkoh. Lsgg. des Perchlorats u. saure Cyanidlsgg. im Quarzultraviolett völlig aus. Der reduktive Charakter des Ausbleichens wird durch die Beobachtung bewiesen, daß es auch in sorgfältig mit CO<sub>2</sub> entlüfteten, zugeschmolzenen Gefäßen auftritt. Die alkoh. Lsgg. des Hexamethoxytriphenylmethylperchlorats sind auch im Dunkeln durch sehr langes Kochen zu entfärben, hierbei scheint eine Veränderung des Methans vor sich zu gehen. — Es folgt aus diesen Verss., daß das Ausbleichen im Lichte sowohl auf Red., als auch auf Oxydation beruhen kann — je nach der Wellenlänge des erregenden Lichtes.



4. Auch die bekannte Oxydation der Triphenylmethanfarbstoffe ist eine allgemeine Rk. Allgemein ist festzustellen, daß das oxydative Ausbleichen im Lichte langsamer als die Oxydation der Leukobasen, das reduktive Ausbleichen viel langsamer als die Umlagerung nach I verläuft. Auf die Beziehungen zu den Erscheinungen des WEIGERT-u. des BECQUEREL-Effektes wird kurz hingewiesen. — Zusammenfassend läßt sich über die Photorkk. der untersuchten Klasse sagen, daß die primäre Wrkg. des Lichtes — namentlich des ultravioletten — allgemein in einer Ionisierung oder Auflockerung der Methanvalenz besteht. Welche Folgen diese nach sich zieht, hängt wesentlich von der Natur des einzelnen Stoffes wie des Milieus ab. In manchen Fällen der Rk. I erscheint der Ultraviolettvorgang äußerst einfach, er besteht lediglich in einer Elektronenverschiebung: Übergang von Kovalenz in Elektrovalenz. Die Wrkg. des sichtbaren Lichtes scheint eher katalyt. Natur zu sein. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 29. 91—102. 1930. Groningen, Lab. f. anorgan. u. physikal. Chem. d. Rijks-Univ.) LESZYNSKI.

Robert Aitken, Ultra violet radiations and their uses. London: Oliver & B. 1930. (208 S.) 8°. 10 s. 6 d. net.

Werner Heisenberg, Die physikalischen Prinzipien der Quantentheorie. Leipzig: S. Hirzel 1930. (VIII, 117 S.) gr. 8°. M. 7.—; Lw. M. 8.50.

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

John Warren Williams, *Der Molekülbau, wie er sich auf Grund der Dielektrizitätskonstanten ergibt*. Bericht über Dipolmoment u. Molekülbau der mono-, di-, trisubstituierten Benzole, der Diphenylderiv. u. der Verb. vom Typus  $C_6A_4$ . (Chem. Reviews 6. 589 bis 619. Dez. 1929. Madison, Univ. of Wisconsin, Lab. of Phys. Chem.) EISENSCHITZ.

E. Lange und A. L. Robinson, *Der Temperaturkoeffizient der Dielektrizitätskonstante von Wasser*. Ältere u. neueste Messungen der DE. von W., sowie der Werte  $d DE./d T$  u. des theoret. wichtigen Faktors  $1 + T/DE. \cdot d DE./d T$  sind in einer Tabelle zusammengestellt. Die Werte von DRAKE, PIERCE u. DOW, sowie von WYMAN (C. 1930. II. 359) zeigen untereinander gute Übereinstimmung, Vff. nehmen an, daß die exakten Werte für  $d DE./d T$  zwischen diesen Werten u. den Werten von DRUDE (Ann. Physik 59-[1896]. 48) liegen. Für theoret. Zwecke wären Bestst. von  $d DE./d T$  mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,5\%$  erforderlich, diese Genauigkeit wurde bisher vermutlich noch nicht erreicht. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 2811—13. Juli 1930. München, Chem. Lab. d. Bayr. Akad. d. Wiss. u. Physikal.-Chem. Inst.) WRESCHNER.

S. Kyropulos, *Über die Dielektrizitätskonstanten einiger Flüssigkeitsgemische und den Assoziationsgrad ihrer Komponenten*. Es werden die Voraussetzungen der Anwendbarkeit der Mischungsregel zur Berechnung der DEE. binärer Mischungsreihen von Fl. diskutiert, unter besonderer Berücksichtigung der Meß- u. Berechnungsergebnisse für die Systeme: Methylalkohol-W., Aceton-Bzl. u. Aceton-W. Der Grad der Erfüllung der Mischungsregel hängt von der Erfüllung zweier wesensverschiedener Voraussetzungen ab. Die erste — die Unveränderlichkeit der Komponenten beim Mischungsvorgang ist in keinem der drei angegebenen Systeme streng erfüllt. Die Erfüllung dieser Voraussetzung reicht aber allenfalls hin, die Additivität der Molekularpolarisation zu begründen. Die Additivität der DEE. selbst wird erst durch die Erfüllung der zweiten Voraussetzung — der Gleichheit der Molekularvolumina — begründet. Das Beispiel Aceton-W. zeigt besonders deutlich, daß sich auf Grund der Beachtung u. Trennung dieser beiden Voraussetzungen bestimmte Schlüsse auf den Assoziationsgrad der Komponenten im betrachteten Temp.-Gebiet ziehen lassen. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 29. 167—76. 1930. Göttingen, Physikal. Inst.) LESZYNSKI.

E. Briner und J. Deshusses, *Untersuchungen über die chemische Wirkung elektrischer Entladungen*. II. *Die Bildung und Zersetzung von Dicyan*. (I. vgl. C. 1929. II. 3109.) Vff. untersuchen die Möglichkeit der Bldg. von  $(CN)_2$  aus H-freien C-N-Systemen (Achesongraphit +  $N_2$  oder  $NO$ ,  $CO + NO$ ,  $CO + N_2$ ) bei Drucken von 10—760 mm Hg. Zum Nachweis des  $(CN)_2$  wird die Absorption in  $NaOH$  mit nachfolgender Berlinerblaurk. verwendet, die noch 0,04 mg  $(CN)_2$  erkennen läßt; wegen der langsamen Absorptionsgeschwindigkeit wird  $(CN)_2$  mit fl. Luft aus dem Gasstrom kondensiert u. dann längere Zeit in Berührung mit der Absorptionslg. gelassen. Weder in einem durch den elektr. Widerstandssofen beheizten Quarzrohr, noch im Lichtbogen, noch durch stille elektr. Entladung bildet sich  $(CN)_2$  in nachweisbaren Mengen, auch bei rascher Abführung der Rk.-Prodd. Die Best. der Zers. von  $(CN)_2$  in C u.  $N_2$  bei 1000,



1150 u. 1237° im Quarzrohr zeigt, daß in diesem Temp.-Bereich die Zers. im wesentlichen der Zeit proportional ist, also anscheinend an der Grenzfläche fest-gasförmig (Quarz bzw. gebildetem Graphit) stattfindet, während bei höheren Temp. die Rk. sich mehr u. mehr in der Gasphase abspielen dürfte. Die beobachteten Zers.-Geschwindigkeiten sind nicht so groß, daß sie die negativen Ergebnisse der Syntheseverss. erklären könnten. Auf Grund der nach dem NERNST-Theorem berechneten Gleichgewichte werden die Existenzbedingungen für  $(\text{CN})_2$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_3\text{H}$  u.  $\text{N}_2\text{H}_4$  bei hohen Temp. verglichen. Danach müßte  $(\text{CN})_2$  sich leichter bilden als  $\text{O}_3$ , da seine Gleichgewichtskonz. höher u. seine Zers.-Geschwindigkeit wesentlich geringer ist. Daß trotzdem auch in elektr. Entladungen keine  $(\text{CN})_2$ -Bldg. beobachtet werden kann, erklären Vff. damit, daß die aus den Gesetzen der chem. Kinetik berechneten Gleichgewichtskonz. für Synthesen in der elektr. Entladung nicht bestimmend sind, vgl. die Bldg. von  $\text{N}_2\text{H}_4$  aus  $\text{NH}_3$ . (Helv. chim. Acta 13. 629—50. 1/7. 1930.) R. K. MÜLLER.

**E. Briner** und **B. Susz**, *Untersuchungen über die chemische Wirkung elektrischer Entladungen*. III. Die wahre Ausbeute der Ozonbildung durch stille Entladung und ihre Verbesserung. (II. vgl. vorst. Ref.) Vff. bestimmen für die Ozonisierung von  $\text{O}_2$  mit stillen Entladungen die scheinbare Ausbeute (in kVAmph) u. die wahre Ausbeute (in kWh) bzw. den Leistungsfaktor bei calorimetr. u. elektr. Messung, die gute Übereinstimmung ergeben. Ozonröhren aus Jenaer u. aus gewöhnlichem Glas zeigen keine merklichen Unterschiede. Verringerung der Elektrodenbelagfläche führt zu einer Erhöhung der scheinbaren, aber einer Erniedrigung der wahren Ausbeute. Weiter wird der Einfluß der Gaseschwindigkeit, des Druckes u. der Temp. untersucht. Durch Druckverminderung gehen bei gewöhnlicher Temp. die scheinbare Ausbeute u. der Leistungsfaktor, weniger stark die wahre Ausbeute zurück. Bei Kühlung des Ozonrohres mit fl. Luft, die allgemein zu einer Steigerung sowohl der wahren, wie der scheinbaren Ausbeute führt, wird ein Optimum unter einem Druck von ca. 200 mm Hg erreicht. Man erhält unter diesen Bedingungen eine wahre Ausbeute von 246 g/kWh, was einer Energieausbeute von 20% für die Umwandlung von elektr. in chem. Energie entspricht. Eine so hohe Ausbeute wurde bisher bei elektr. Entladungen noch nicht erzielt. (Helv. chim. Acta 13. 678—95. 1/7. 1930. Genf, Univ., Lab. f. techn. u. theoret. Chem.) R. K. MÜLLER.

**A. Güntherschulze**, *Die Elektronenablösung durch den Stoß positiver Ionen bei geringen Gasdrücken*. In einem Entladungsrohr, durch das bei einer Spannung von 30—50 V ein Strom von max. 4 Amp. geschickt wurde, war eine zweite Cu-Kathode angebracht, welche von außen mit Eiswasser beschickt werden konnte. Aus der Hauptentladung wurden Ionen mit 500—2000 V herausgezogen u. gegen die Cu-Kathode beschleunigt. Die Temp.-Erhöhung des Eiswassers in der Cu-Kathode diente als Maß für die auftretenden positiven Ionen. Der Quotient aus der aus Spannung, Stromstärke u. Versuchsdauer berechneten Kathodenwärme u. der tatsächlich gemessenen gibt nach Anbringung der ebenfalls durch Messung ermittelten Korrekturen denjenigen Bruchteil des Gesamtstromes, der von positiven Ionen transportiert wird. Daraus folgt die vom Kation abgelöste Elektronenmenge. Die Menge der von einem Kation abgelösten Elektronen steigt mit der angelegten Spannung u. erreicht bei 2000 V die Werte: He: 0,32; Ne: 0,43; Ar: 0,19. (Ztschr. Physik 62. 600—06. 25/6. 1930. Berlin, Röhrenlab. der Osram-Ges.) SCHUSTERIUS.

**A. Güntherschulze** und **Konrad Meyer**, *Kathodenzerstäubung bei sehr geringen Gasdrücken*. (Vgl. vorst. Ref.) Das Ziel der Unters. war die pro auffallendes Kation verdampfte Menge Atome bestimmen zu können. In einem senkrechten, zylindr. Entladungsgefäß war eine Glühkathode aus einem mit einer Ba-Verb. bestäubten Ni-Blech angebracht, welche mit einer zylindr. Anode umgeben war. Der Entladungsstrom betrug maximal 4—5 Amp. Darüber befand sich die Zerstäubungskathode, aufgehängt an einer dünnen Spiralfeder, um mittels eines Kathetometers die Gewichtsabnahme der Kathode feststellen zu können, ohne das Entladungsgefäß öffnen zu müssen. Es wurde die Zerstäubung von Ag, Cu u. He, Ne,  $\text{H}_2$ , Ar u.  $\text{N}_2$  bei Spannungen bis 1200 V u. so geringen Drücken untersucht, daß prakt. keins der zerstäubenden Atome zur Kathode zurückgelangte. Dieses ist bei den benutzten Gefäßdimensionen in Ar schon bei Drücken unterhalb 0,01 mm der Fall. Unterhalb dieser Drucke ist die zerstäubte Menge vom Druck unabhängig. Aus der genannten Glühkathodenentladung wurden die Kationen herausgezogen u. gegen die Zerstäubungskathode beschleunigt. Da aus der vorstehenden Arbeit bekannt ist, welcher Bruchteil des Gesamtstromes von den Kationen transportiert wird, so läßt sich der Wirkungsgrad der Zerstäubung



berechnen. Für Spannungen von einigen 100 V beträgt er: für Cu in Ar 1,05%, für Ag in H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ne, Ar bzw. 0,30, 0,89, 0,89, 1,32%. Bei höheren Spannungen nimmt der Wirkungsgrad etwas ab, an der Zerstäubungskathode besteht eine LANGMUIRSche Entladung. Die gewonnenen Ergebnisse können nicht ohne weiteres auf eine Glimmentladung übertragen werden, da die Erscheinung an der Kathode stark von der Gasbeladung dieser abhängt, welche bei 0,01—0,005 mm eine andere ist als bei 1—0,1 mm. (Ztschr. Physik 62. 607—18. 25/6. 1930. Berlin, Röhrenlab. der Osram-Ges.) SCHUSTERI.

**A. Güntherschulze**, *Messungen am Langmuirschen Dunkelraum*. (Vgl. vorst. Ref.) Es sollte untersucht werden, wie weit für den LANGMUIRSchen Dunkelraum

die einfache Raumladungsgleichung gilt.  $d^2 = \frac{\sqrt{2}}{9\pi} \sqrt{\frac{e}{M} \cdot \frac{V^3}{j}}$ , wo  $d$  die Dicke

des Dunkelraumes,  $e$  die Elektronenladung,  $M$  die  $M$ . des Kations,  $V$  die Spannung im Dunkelraum u.  $j$  die Stromdichte bedeutet. Es wurde einmal bei konstanter Spannung der Gasdruck variiert u. das andere Mal bei konstantem Druck die Spannung. Es wurde auch wieder aus einer primären Entladung ein Ionenstrom herausgezogen u. gegen die Meßkathode beschleunigt. Um unbequeme Zerstäubung zu vermeiden, wurde als Kathodenmaterial Ta, Mg u. W gewählt. Bei Mg in Ar u. Ne ist die Druckänderung innerhalb der angewandten Grenzen ohne wesentlichen Einfluß. Die gemessene Dunkelraumdicke ist stets größer als die berechnete. Es scheint weiter, daß die Kationen im wesentlichen aus H, nicht aus H<sub>2</sub> zu bestehen scheinen. Bei Änderung der Spannung zeigte es sich, daß die erhaltenen Werte bei kleineren Spannungen recht gut mit den berechneten übereinstimmen. (Ztschr. Physik 62. 619—23. 25/6. 1930. Berlin, Röhrenlab. der Osram-Ges.) SCHUSTERIUS.

**Gilbert E. Doan**, *Kurzer Abriss über die Energieverhältnisse an der Kathode des Eisenlichtbogens*. Im Hinblick auf die prakt. Verwendung des Bogens für Schweißzwecke wurde die nutzbare Energie an einer Eisenkathode in Luft studiert u. die Energiebilanz aufgestellt. Die freiwerdende Energie an der Kathode wird ungefähr gleich der anod. angenommen. Sie resultiert aus dem Ionenbombardement, dem OHMSchen Widerstand an der Kathodenspitze, der Strahlung zur Anode u. der Oxydationswärme, wobei das Ionenbombardement die wichtigste Wärmequelle ist. Diese Wärmeenergie wird verbraucht für das Schmelzen des Kathodenmetalles, für die Verdampfung der Elektronen u. Atome, für die Dissoziation der Bogendämpfe u. die Strahlung gegen die Anode u. in die Luft. Ungefähr die Hälfte der Energie wird für die Kathodenschmelzung verbraucht. Der errechnete Energieanfall an der Kathode stimmt mit dem Energieverbrauch nicht überein. Der geforderte Betrag für die Schmelzwärme allein ist schon größer als die gesamte verfügbare Energie an der Kathode. (Journ. Amer. Inst. electr. Engineers 49. 453—57. Juni 1930. Bethlehem, Pa., LEHIGH Univ.) SCHUS.

**B. D. Chatterjee**, *Über eine Untersuchung der Hochfrequenzentladung*. Teil I: *Luft, Stickstoff und Sauerstoff*. Die Einw. von Hochfrequenzentladungen auf Luft, N<sub>2</sub> u. O<sub>2</sub> wird in drei verschiedenen Schaltungen untersucht. Bei verschiedenen Drucken u. Wellenlängen (80,670 u. 2085 m) wird die Struktur der Glimmerscheinungen photographiert u. beschrieben. (Ztschr. Physik 62. 712—18. 25/6. 1930. Kalkutta, Applied Physics Lab., Univ. College of Science.) SCHUSTERIUS.

**Irving Langmuir**, *Elektrochemische Wechselwirkungen zwischen Wolfram, Thorium, Caesium und Sauerstoff*. Vf. geht auf die Grundgleichungen für die Elektronenemission von reinem W ein, u. bringt im Anschluß daran einen zusammenfassenden Bericht über schon bekannte Ergebnisse von Unterss. über die Beeinflussung der Emission von W-Drähten durch monoatomare Schichten von Th, Cs u. O. (Ind. engin. Chem. 22. 390—93. April 1930. Schenectady, N. Y., General Electric Company.) DÜSING.

**R. Deaglio**, *Die Wirkung des Lichtes auf den glühelektrischen Effekt*. (Vgl. C. 1930. II. 199.) Vf. untersucht, welche Wrkg. das Licht auf den glühelektr. Effekt hat. Die Vers.-Anordnung wird kurz beschrieben. Unterhalb des Sättigungsstroms kann nur  $\frac{1}{100}$  des Elektronenstroms der Wrkg. von Licht zugeschrieben werden. Beim Sättigungsstrom wächst der Elektronenstrom durch Belichtung; doch braucht dies noch nicht einem lichtelektr. Effekt zugeschrieben zu werden, da durch die Belichtung auch die Temp. des Glühdrahts wächst, also der glühelektr. Effekt größer wird. (Compt. rend. Acad. Sciences 190. 299—300. 3/2. 1930.) LORENZ.

**Lester A. Hansen und John Warren Williams**, *Die Aktivitätskoeffizienten von Ionen in verdünnten Lösungen in Äthylalkohol-Wassermischen*. (Vgl. WILLIAMS, C. 1929. II. 971.) Die Aktivitätskoeffizienten wl. komplexer Kobaltamminsalze der



Valenztypen 1—1, 1—2 u. 3—1 wurden in verschiedenen Gemischen von A.-W. bestimmt. Die Ergebnisse dienen zur Prüfung der Gültigkeit der einfachen DEBYE- u. HÜCKEL-Gleichungen. Die allgemeinen idealen Gleichungen der interion. Anziehungstheorie gelten für Salze des Valenztypus 1—1 u. 1—2 in solchen Lösungsm., deren DE. bis ca.  $\frac{1}{2}$  der DE. von W. beträgt, wenn die Lsgg. genügend verd. sind. Bei Salzen des 3—1-Typus zeigen sich merkliche Abweichungen von dem einfachen Grenzesetz, wenn die DE. des Lösungsm. erheblich kleiner ist als die DE. des W. Diese Abweichungen konnten qualitativ, aber nicht quantitativ erklärt werden. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 2759—67. Juli 1930. Madison, Wisconsin, Univ.) WRESCHNER.

**Simon Freed und Charles Kasper**, *Überführungsphänomene und die Existenz komplexer Ionen, wie sie sich aus dem magneto-chemischen Verhalten deuten läßt.* Bei Unters. der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen von Sulfaten u. Chloriden in Ggw. eines Überschusses eines anderen Sulfats oder Chlorids fanden MC BAIN u. VAN RYSSELBERGE (vgl. C. 1929. I. 615), daß in den meisten Fällen eine Wanderung des Kations nach der Anode auftrat; sie erklärten diese Erscheinung durch die Bldg. komplexer Anionen. Vff. versuchten dieses Wanderungsphänomen mit Hilfe magnetochem. Unters. zu klären. An Stelle des von den früheren Autoren vorzugsweise verwendeten  $MgSO_4$  wählten sie  $MnSO_4$ , dieses bildet mit  $MgSO_4$  isomorphe Krystalle.  $Mn^{++}$  hat 5 BOHRsche Magnetonen, ebenso wie  $Fe^{+++}$ , es sind also 5 freie Elektronen vorhanden, die sich bei einer Komplexbldg. zuerst binden würden; eine derartige Bindung müßte die Suszeptibilität der Lsg. verringern. Bei Zusatz von  $(NH_4)_2SO_4$  zeigte sich aber keine Verringerung der Suszeptibilität, trotzdem bei geeigneter Konz. das Mn zur Anode wanderte. Bei Zusatz von Cyanidionen bildete sich der bekannte Komplex bei radikaler Verminderung der Suszeptibilität. Diese Verss. sollen zeigen, daß auch solche metall. Ionen, die keine negativen Komplexe bilden, zur Anode wandern können. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 2632—38. Juli 1930. Berkeley, Californien, Univ.) WRESCHNER.

**C. V. Raman**, *Diamagnetismus und Molekularstruktur.* Die Unters. des Magnetismus ist sehr wichtig für die Strukturkenntnis. Die Unters. basieren auf dem von COTTON u. MOUTON entdeckten Effekt der Doppelbrechung organ. Substanzen im Magnetfeld. Die Moll. der Fl. sind magnet. anisotrop. Die LANGEVIN-BORNSche Theorie nimmt an, daß die Moll. ein permanentes magnet. Moment besitzen u. daß im statist. Gleichgewicht im magnet. Feld ein gewisser Prozentsatz bevorzugt orientiert ist. Diese Orientierung kann allerdings den Effekt nicht vollständig erklären. Bei den meisten Substanzen ist die Erscheinung außerordentlich schwach. Wenn man die absol. Größe der Doppelbrechung u. die opt. Eigg. kennt, vermag man Schlüsse zu ziehen auf den magnet. Zustand der Moll. Die Probleme der Strukturchemie sind mit der Erforschung der magnet. Anisotropie eng verbunden. In einem Felde von 25 000 Gauss wurde eine große Anzahl organ. Fl. auf ihre Doppelbrechung untersucht, wobei sich im allgemeinen arom. u. aliph. Stoffe nach der Art ihrer Doppelbrechung, ob positiv oder negativ unterscheiden lassen. Unter anderen zeigen Nitroblz. 100, Ameisensäure 2,5, Capronsäure 0,7, Heptylsäure 0,5, Caprylsäure 0,0 relative positive Doppelbrechung. Bei anorgan. Lsgg. wächst mit der Untersättigung die positive u. fällt die negative Doppelbrechung. Bei Bzl. ist die magnet. Doppelbrechung n. zur Fläche des Ringes fast doppelt so groß, wie in der Fläche. Anthracen zeigt einen noch größeren Unterschied in den beiden Richtungen. Wenn die magnet. u. opt. Daten bekannt sind, so ergibt die COTTON-MOUTON-Konstante eine gute Übereinstimmung mit dem Meßergebnis. Bei Azobenzol entsteht nicht der infolge seiner Struktur erwartete starke Effekt. Die magnet. Anisotropie wird z. T. kompensiert durch die wechselseitige Anordnung der Moll. im Krystall. Im Gegensatz zu GLASER (C. 1925. I 626) wurde gefunden, daß bei Gasen die magnet. Suszeptibilität dem Druck streng proportional ist. (VAIDYANATHAN, C. 1928. I. 1940.) Bei der Unters. von Graphit wurde normal zur Ringfläche  $-18$  u. in der Fläche  $-2 \cdot 10^{-6}$  für die Suszeptibilität gemessen. Die Werte von polykrystallinen Pulvern sind stark von dem Grade der Feinheit der einzelnen Kryställchen abhängig (vgl. PARAMSIVAN, C. 1929. II. 2314). (Proceed. physical Soc., London 42. 309—20. 15/6. 1930. Vortrag.) SCHUSTERIUS.

**Pierre Weiss**, *Über den Diamagnetismus der Ionen.* Ausführlichere Darst. der C. 1930. I. 1751 ref. Arbeit. (Journ. Physique Radium [7] 1. 185—93. Juni 1930.) WRE.

**R. H. de Waard**, *Über die theoretische Erklärung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie.* Vff. leitet aus allgemeinen Wahrscheinlichkeitsgründen Eigg. von  $\Phi$  ( $\Phi =$  GIBBSsche Phasenfunktion) ab, die denen der thermodynam. Entro-



pie entsprechen, u. zwar bei der Betrachtung eines idealen Gases, das unter dem Druck eines beweglichen Stempels steht, u. zweier Gase, die miteinander in therm. Gleichgewicht stehen. (Physica 10. 185—200. 1930.)

K. WOLF.

W. Herz, *Siedepunkte und Dampfdruckformeln bei organischen Verbindungen*. K. LORENZ u. W. HERZ (C. 1930. I. 1752) hatten für Salze u. Metalle gezeigt, daß für Stoffe, deren Dampfdruck sich gemäß  $\log p = -A/T + C$  darstellen läßt u. bei denen  $C$  nicht sehr verschieden ist, folgende Gleichung gilt:  $A_1/A_2 = T_1/T_2$ . Es wird jetzt die Beziehung für zahlreiche organ. Verb. für den Temp.-Bereich zwischen Kp. u. (Kp. — 100°) geprüft. Der Index 1 bezieht sich dabei auf den jeweils zu prüfenden Stoff, der Index 2 auf Heptan. Die Beziehung stimmt bei allen Klassen von organ. Verb. recht gut. Auch die Konstante  $C$  hat meist nahezu den gleichen Wert ( $\sim 8$ ). (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 191. 62—64. 7/7. 1930. Breslau, Univ.)

KLEMM.

Worth H. Rodebush und Ernest G. Walters, *Der Dampfdruck und die Dampfdichte von Natrium*. Der Dampfdruck von Natrium wurde im Temp.-Gebiet von 650 bis 850° gemessen. Die Gleichung  $\log p_{\text{mm}} = 7,5510 - 5400,0/T$  ist in guter Übereinstimmung mit früheren Werten bis hinunter zu Drucken von  $10^{-4}$  mm. Das scheinbare Mol.-Gew. von gesätt. Natriumdampf wurde bei 570,5 u. 705,8° bestimmt. Vff. schreiben den Werten bei der niedrigeren Temp. größere Genauigkeit zu, diese sind in guter Übereinstimmung mit dem aus spektroskop. Daten berechneten Wert. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 2654—65. Juli 1930. Urbana, Illinois Univ.)

WRESCHNER.

C. Drucker und Th. Flade, *Das Molargewicht des Nitrosobenzols in fester Lösung*. Ziel der Arbeit war der Nachweis, daß Nitrosoverb. bereits in verd. fester Lsg. zumindest partiell dimer vorliegen. Damit wäre für den reinen Stoff mindestens der gleiche Polymerisationsgrad anzunehmen, u. so die aus dem Farbunterschied zwischen fester Form, Lsg. u. Dampf geschlossene Polymerisation der Nitrosoverb. bewiesen. — Vff. untersuchen Nitrosobenzol kryoskop. in Bzl. u. in Nitrobenzol. In Bzl. ergibt sich stets das n. Molekulargewicht. Dagegen ergibt die vollständige Analyse der fl. u. der festen Lsg. in Nitrobenzol, daß es in den verd. festen Lsgg. nahezu dimer enthalten ist. Daraus folgt, daß reines Nitrosobenzol mindestens dimer, vielleicht aber auch in höherem Grade polymer ist. — Die Bestst. des Dampfdruckes des festen Nitrosobenzols zwischen 24,9 u. 65,2° lassen sich gut durch die Formel:

$$\log p = -1,412 + 0,0577 t - 0,000 204 t^2$$

ausdrücken. Für die molare Sublimationswärme ergibt sich bei 25°  $Q = 19,3$  kcal, u. bei 65°  $Q = 16,3$  kcal. Für die molare Verbrennungswärme wurde der Wert 742,1 kcal. mit einer Unsicherheit von etwa 2<sup>0</sup>/<sub>100</sub> erhalten. Da festes Bzl. 785 kcal liefert, so entspricht hiernach der Ersatz von H durch NO einer Energieabnahme von 43 kcal. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 29. 29—42. 1930. Leipzig, Physikal.-Chem. Inst.)

LESZYNSKI.

### A<sub>3</sub>. Kolloidchemie. Capillarchemie.

Pierre Thomas und Marie Sibi, *Untersuchungen über die Struktur von Gelen*. II. Teil. (I. vgl. C. 1930. I. 1279.) Mit sehr verschiedenen Substanzen (Sorbitbenzoesacetat, Benzoylcystin, Benzoyltyrosin, Optochinsulfat, Eucupinacetat) hergestellte Gele geben unter der Einw. von verschiedenen organ. Lösungsm. lange, feine, biegsame haarförmige Krystalle. Diese Eig. steht im Zusammenhang mit dem Erstarrungsvermögen, das diese Gele bei Abkühlung zeigen; die Krystalle besitzen einen ziemlich gleichförmigen Durchmesser zwischen 1 u. 3  $\mu$ . Einfaches Rühren genügt, um die Gele zu zerstören u. das W. von der festen Materie zu trennen. Die Eig. dieser Gele: Diffusion, Mutarotation, Einw. des  $p_H$  usw. wurden im Vergleich zu den Eigg. von Agar-Agar, Gelatine u. nucleinsäurem Natrium untersucht. (Rev. gén. Colloides 8. 68—81. 105—12. März 1930.)

WRESCHNER.

G. Rossi und A. Marescotti, *Über die Koagulation kolloider Lösungen*. Vff. untersuchten die Koagulation kolloider Lsgg. durch Elektrolytzusatz; dabei wurde nur die Konz. der Zusatzlsg. verändert, alle anderen Bedingungen wurden konstant gehalten. Untersucht wurde  $As_2S_3$  mit Zusätzen von HCl u.  $MgSO_4$ , ferner  $Fe(OH)_3$  mit Zusätzen von NaOH u.  $MgSO_4$ . Die Vers.-Ergebnisse zeigen, daß der Dispersionsgrad des  $As_2S_3$  mit der Verdünnung sehr schnell zunimmt, was beim  $Fe(OH)_3$  nicht der Fall ist. Die koagulierende Elektrolytmenge ist demnach für das  $As_2S_3$  der Solkonz. nicht proportional. (Rev. gén. Colloides 8. 97—105. März 1930. Bologna, Univ.)

WRESCHNER.



A. v. Buzágh, *Über ein Verfahren, die bei der Koagulation auftretenden Kräfte zu messen*. Die zwischen dispersen Teilchen wirkenden Kräfte wurden nach folgendem Prinzip untersucht. Die Teilchen berühren eine Wand von gleicher chem. Beschaffenheit. Der zwischen den Teilchen u. der Wand wirkenden Kraft läßt man eine bekannte Kraft, etwa die Schwerkraft, entgegenwirken. Dazu wurde einmal die Haftzahl gemessen, die Zahl mikroskop. Teilchen einer Suspension, die an einer Wand von der gleichen stofflichen Beschaffenheit unter vergleichbaren Bedingungen haften blieb, ausgedrückt in Prozenten der auf die Wand aufgebrachten Teilchen. Zweitens wurde die kleinste Kraft bestimmt, mit der man die Teilchen von der gegen die Horizontale geneigten Wand abreißen kann. Der Abreißwinkel wurde gemessen. Die erste Methode zeigte, daß die Anziehungskraft zwischen Teilchen u. Wand eine Oberflächen- u. keine Massenwrkg. ist. Für Teilchen von der Größenordnung  $1\mu$  ergab sich eine maximale Haftzahl. Mit abnehmender u. mit zunehmender Teilchengröße wird die Haftzahl kleiner. Die spezif. Haftfähigkeit (gewonnen aus den größten noch eben haftenden Teilchen) ergab sich für Quarz an einer Quarzwand in reinem W. zu einigen Zehntel Dyn pro qcm. Dafür, daß die Anziehungskraft der Wand auf die Teilchen noch in einem Abstand wirkt, der größer ist als die molekularen Dimensionen, spricht die heftige BROWNSche Bewegung kleiner haftender Teilchen. Die BROWNSche Bewegung macht das Abreißen der unter  $1\mu$  liegenden Teilchen erklärbar. Diese kleinen Teilchen zeigen einen Zeiteffekt. Ihre Haftzahl ist in reinem W. um so größer, je länger man mit dem Umkehren der Wand gewartet hat, auf die sie herunterfallen, u. an der ihr Haften nach dem Umdrehen der Wand beobachtet wird. Aus dem Abreißwinkel sind Schlüsse auf die Dicke der Schicht zwischen den haftenden Teilchen u. der Wand möglich.

Zur Unters. der elektr. Doppelschicht wurden parallel mit den Haftzahlbest. kataphoret. Messungen mit den gleichen Teilchen unternommen. Den Verss. zufolge hat man bei jeder Elektrolytwrkg. sowohl mit einer Änderung der Ladung als auch mit einer Änderung der Schichtdicke zu rechnen. Ändern sich die Ladung u. die Dicke der Doppelschicht in demselben Sinne, so besteht im allgemeinen ein Parallelismus zwischen dem  $\zeta$ -Potential u. der Stabilität der Dispersoide. Andernfalls ist ein Antagonismus zu erwarten, wie er bei den lyophilen Solen bekannt ist, die auch im isoelektr. Punkt stabil sind, wenn sie dort ihre Lyophilie behalten. (Naturwiss. 18. 444—47. 16/5. 1930. Kaiser-Wilhelm-Inst. f. physikal. Chem. u. Elektrochem., Berlin-Dahlem.)

SCHNURMANN.

N. K. Adam und O. Rosenheim, *Die Struktur von Oberflächenfilmen*. XIII. *Sterine und ihre Derivate*. (XII. vgl. ADAM u. JESSOP, C. 1929. I. 189.) Querschnitt bei *Cholesterin* bei der Kompression  $0,40,8 \pm \text{ca. } 1 \text{ \AA}^2$  (früher irrtümlich  $39 \text{ \AA}^2$  angegeben). *Stigmasterin*, *Allocholesterin*,  $\beta$ -*Cholesterin* u. *Koprosterin* geben ebenfalls fl. Filme mit derselben Kompressionsquerschnittskurve (I) wie *Cholesterin*. *Ergosterin* bildete einen festen Film, der auch Kurve I gab, aber nicht sehr beständig war. Zwei Präparate von *Sitosterin*, reines *Sitosterin* u. ein Gemisch der 3 Isomeren  $\alpha$ -,  $\beta$ - u.  $\gamma$ -*Sitosterin* aus Weizenkeimen lieferten einen fl. Film von deutlich kleinerem Querschnitt (ca.  $36 \text{ \AA}^2$ ) bei der Kompression O,  $\gamma$ -*Sitosterinacetat* einen sehr instabilen festen Film. Das dem *Cholesterin* isomere *Pseudocholesterin* ergab einen Querschnitt von  $75\text{--}80 \text{ \AA}^2$  bei der Kompression O; sehr kompressibler, von dem aller natürlicher Sterine vollkommen verschiedener Film. Lage u. Zahl der Doppelbindungen in der Molekel scheint somit die Packung der Moll. u. die Struktur der Filme nicht zu beeinflussen, ebensowenig die Ggw. der 3 weiteren C-Atome in *Stigmasterin*; die Stellung der OH-Gruppe ist dagegen anscheinend sehr wichtig. Bei *Cholesterindibromid* ist für alle Kompressionen die Fläche etwas größer als bei *Cholesterin*, die Kurve für  $\alpha$ -*Cholesteryloxyd* zeigt bei geringer Kompression eine ganz wenig größere, bei höheren Kompressionen eine etwas kleinere Fläche als *Cholesterin*. *Cholestenon* gibt einen ganz verschiedenen, sehr kompressiblen Film; Fläche bei Kompression O ca.  $59 \text{ \AA}^2$ . *Cholestenonoxim* liefert fast wieder denselben Filmtyp wie *Cholesterin*; ähnliche Kurve auch bei dem *Cholestenon-Hydroxylaminadditionsprod.* *Cholesterychlorid* u. *Cholesten* bildeten keine Filme auf W. Die *Koprostanonkurve* liegt zwischen der *Cholesterin*- u. *Cholestenonkurve*. Die Eigg. der Filme von  $\beta$ -*Oxycholestenolacetat*, *Oxycholestenon*, *Oxycholestenonmonoäthyläther*, *Oxycholesterylen* u.  $\alpha$ -*Cholestantriol* sind mit den angenommenen Formeln sehr schwer zu erklären; Filme von *Oxycholestenon* u. seinem Äther sind nicht zu unterscheiden. Der Film von  $\alpha$ -*Cholestantriol* (4,6,7) ist von demjenigen des  $\alpha$ -*Cholesteryloxyds* durchaus verschieden. Ein durch Oxydation von *Cholesterin* mit Benzoylperoxyd erhaltenes Prod. unsicherer Konst. ( $\beta$ -*Cholestantriol*?) wurde gleich-



falls untersucht. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 126. 25—34. 2/12. 1929. Univ. of Sheffield u. Hampstead, Nat. Inst. f. Med. Res.) KRÜGER.

**W. E. Gibbs**, *Oberflächenenergie und chemische Verwendbarkeit von Emulsionen und Suspensionen*. Die grundlegenden Arbeiten von HARKINS, CLAYTON u. a. werden zusammenfassend besprochen. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 6. 113—16. März 1930.) SCHÖNFELD.

**Elton L. Quinn und Grant Wernimont**, *Die Oberflächenspannung von flüssigem Stickoxyd*. Oberflächenspannungsmessungen von fl. NO wurden im Temp.-Gebiet von 30 bis —50° ausgeführt. Die VAN DER WAALSsche Gleichung für die Änderung der Oberflächenspannung ( $\gamma$ , Dyn/cm) mit der Temp. wurde in der Form gebracht:  $\gamma = 72,8 (1 - T/311,8)^{1,26}$ , die danach berechneten Werte für  $\gamma$  stimmen mit den experimentellen Werten gut überein. Vff. berechneten ferner die Größe  $\gamma/v^{1/2}$  ( $v$  = Mol.-Vol.) als Maß für den inneren Druck (vgl. HILDEBRAND, „Löslichkeit“, New York 1924). Nach der Stellung des NO in der Reihe der inneren Drucke läßt sich voraussagen, daß fl. NO ein schlechtes Lösungsm. für die üblichen l. Substanzen sein muß, aber doch etwas besser löst als fl. CO<sub>2</sub>. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 2723—30. Juli 1930. Utah, Salt Lake City, Univ.) WRESCHNER.

**E. B. R. Prideaux und F. O. Howitt**, *Die Elektrophorese von Protein in Gegenwart von Goldsoln*. — *Albumin, Gelatine und Casein*. Wird die elektrophoret. Geschwindigkeit  $v$  gegen  $p_H$  (Acetatpuffer) aufgetragen, so fallen die Punkte für *Eialbumin*, mit Ausnahme desjenigen bei  $p_H = 7$ , fast auf eine Gerade, die die  $p_H$ -Achse bei 4,95 schneidet; Symmetrie der  $v$ - $p_H$ -Kurve zu beiden Seiten der  $p_H$ -Achse. *Gelatine* liefert bis  $p_H = 5,5$  nahezu eine Gerade mit fast demselben Winkel wie die *Eialbumingerade*;  $v = 0$  bei  $p_H = 4,95$ ; bei  $p_H > 6,0$  scheint  $v$  nicht mehr zuzunehmen. Die  $v$ - $p_H$ -Kurve von *Casein* ähnelt auf der alkal. Seite derjenigen der *Gelatine*; isoelekt. Zone zwischen  $p_H = 3,65$  u. 4,75. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 126. 126—37. 2/12. 1929.) KRÜGER.

**G. S. Adair**, *Die thermodynamische Analyse der beobachteten osmotischen Drucke von Proteinsalzen in Lösungen begrenzter Konzentration*. (Vgl. C. 1928. II. 2715.) Ausgehend von der GIBBSschen Gleichung wird der beobachtete osmot. Druck einer Proteinsalzlsg. ( $p$ ) in den partial-osmot. Druck der Proteinionen selbst ( $p_p$ ) u. die „Ionendruckdifferenz“  $p_i$ , herrührend von der ungleichen Verteilung der diffusiblen Ionen in bezug auf eine Membran, die für alle Krystalloide durchlässig, für das Protein aber undurchlässig ist, zerlegt u. für Bedingungen analysiert, wo die Ionenkonz. für die Anwendung der DONNANSchen Formeln für die osmot. Drucke unendlich verdünnter Lsgg. kolloider Elektrolyte zu groß sind. Es ergibt sich die Formel:

$$p_i = R T \int_0^u m_p n_p d u$$

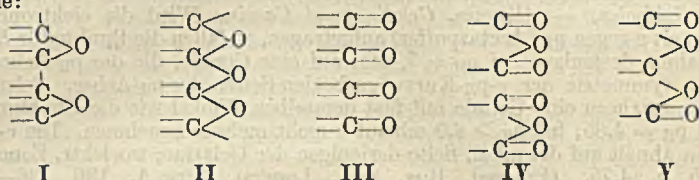
( $m_p$  = Moll. Protein/l Lösungsm.;  $n_p$  = Mittelwert der elektr. Ladung der Proteinionen;  $u = E \times F/R T$ , wobei  $E$  = Membranpotential des Proteinsalzes, gemessen unter Bedingungen, wo die Aktivitäten der diffusiblen Salze durch Äquilibrierung von Proteinslsgg. verschiedener Konz. mit einer Standardlsg. diffusibler Elektrolyte konstant gehalten worden sind). Berechnung von  $p_p$  aus  $p = p_p + p_i$  für Verss. an *Hämoglobin* im Gleichgewicht mit Phosphatpuffern u. Vergleich mit den früher nach einer approximativen Methode berechneten Werten ( $p_p^*$  u.  $p_i^*$ ) zeigt, daß  $p_i^*$  von  $p_i$  bis um 40% abweichen kann, während der Fehler von  $p_p^*$  auch in den konzentriertesten Proteinslsgg. unter 7% liegt, u. in den verdünnteren Lsgg.  $p_p^*$  u.  $p_p$  fast genau übereinstimmen.  $p_i = 1,64 p_i^*$ . In Systemen, wo das Membranpotential 2 Millivolt überschreitet, ist der numer. Faktor nicht notwendig konstant. In Lsgg. von *Edestinchlorid* im Gleichgewicht mit  $1/100$ -n. HCl variiert der Faktor von 1,1—1,5, wenn das Membranpotential von 2 auf 24 Millivolt zunimmt. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 126. 16—24. 2/12. 1929. Cambridge, Low Temp. Res. Station.) KRÜGER.

**Erich Manegold und Remigius Hofmann**, *Über Kolloidummembranen*. VI. *Die Siebwirkung der Membranen auf homodispers gelöste Stoffe*. (V. Mitt. vgl. C. 1930. II. 25.) Eine Siebwirkg. von Kolloidummembranen für HCl- u. Rohrzuckerlsgg. konnte nicht festgestellt werden. Die Siebwirkg. einer Membran wird mathemat. gefaßt u. findet ihren Ausdruck in einer Membrankonstanten, der „Siebkonstanten“. (Kolloid-Ztschr. 51. 220—30. Mai 1930. Göttingen, Univ., Allgem. chem. Labor.) R. SCHMIED.

**N. A. Schilow, M. M. Dubinin und S. A. Toropow**, *Über gemischte Adsorbentien*. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 61. 1765—76. 1929. — C. 1930. I. 1449.) SCHÖNF.



Nikolai Schilow, Helene Schatunowskaja und Konstantin Tschmutow, *Adsorptionserscheinungen in Lösungen. XX. Über den chemischen Zustand der Oberfläche von aktiver Kohle.* (XIX. vgl. C. 1930. II. 704.) Es wird außer den beiden früher an der Oberfläche akt. Kohle beobachteten zwei bas. Oxyden, von denen Vff. das bei niedrigen O<sub>2</sub>-Drucken (10<sup>-8</sup> bis etwa 2 mm) stabile mit Oxyd A u. das bei höheren O<sub>2</sub>-Drucken stabile mit Oxyd B bezeichnen, ein saures Oxyd C experimentell festgestellt. Die Temp.-Stabilitätsgrenzen des Oxyds C fallen mit dem Hauptintervall des Temp.-Gleichgewichts der Rk.  $C + CO_2 \rightleftharpoons 2 CO$  (450—900°) zusammen. Es wurde die Adsorptionsfähigkeit der Kohle gegen Alkali u. gegen Säure in parallelen Verss. untersucht u. die beiden Eigg. im Gebiet der Stabilität des Oxyds C zueinander antipat sich ändernd gefunden. Das Oxyd C kann als Anhydrid einer Carbonsäure formuliert werden, wodurch es ermöglicht ist, daß das Oxyd als Zwischenstufe bei der Oxydation der Kohle zu CO<sub>2</sub> sowie auch für das Gleichgewicht  $C + CO_2 \rightleftharpoons 2 CO$  bei mäßigen Temp. angesehen werden kann. Bei der Verbrennung der Kohle zu CO sowie beim Gleichgewicht  $C + CO_2 \rightleftharpoons 2 CO$  bei höheren Temp. ist das Oxyd B als Zwischenstufe vorhanden. Die Annahme der Bldg. der Oxyde B u. C gestattet Einblicke in den Chemismus der Adsorption, der Oxydation der Kohle u. des Aktivierungsprozesses. Vff. geben folgende Formulierung der chem. Zustände der Kohleoberfläche:



I stellt Oxyd A, II oder III Oxyd B, IV einheitliches Oxyd C u. V die Oxyde B u. C als inneres Salz dar. Vff. sehen diese Schemata zwar als provisor. an, halten es aber für experimentell sichergestellt, daß die Adsorptionserscheinungen an der akt. Kohle nicht allein durch die elektrochem. Eigg. des Sauerstoffs, sondern durch die chem. Eigg. der Sauerstoffoberflächenverbb. des Kohlenstoffs bedingt werden.

In einem Nachtrag werden die Ergebnisse von Verss. über den Übergang des Oxyds B in das Oxyd A an Kohlen verschiedener Aktivität mitgeteilt. Verss. über den Einfluß des Druckes auf die gleichzeitig an der Kohleoberfläche vorhandenen Oxyde B u. C (d. h. Verss. mit Kohle, welche Alkali u. Säure adsorbiert) ergeben, daß durch die Druckänderungen nur das Oxyd B, also nicht das Oxyd C beeinflusst wird. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 149. 211—22. Juli 1930. Moskau, Lab. f. anorg. Chem. d. Chem.-technol. Hochsch.)

LESZYNSKI.

John H. Yoe, *Die Adsorption von arseniger Säure durch Eisenoxydhydrat.* (Vgl. C. 1925. I. 476.) Bei 25° ist die Adsorptionsgeschwindigkeit sehr groß, mindestens 75% der Adsorption erfolgt in den ersten Minuten; nach 12 Stdn. wurde ein scheinbares Gleichgewicht erreicht, doch zeigte sich nach 30 Tagen noch eine geringe Zunahme der Adsorption. Die Adsorptionsisothermen sind verschieden je nach den Herst.-Bedingungen des Eisenoxydhydrats; wurde dasselbe bei 0° u. bei 25° gebildet, so gilt die einfache Adsorptionsgleichung  $X = K C^{1/n}$ , bei Eisenoxydhydraten, die bei höheren Temp. (50, 75 u. 100°) hergestellt wurden, zeigten sich erhebliche Abweichungen von der einfachen Adsorptionsgleichung u. auch von der LANGMUIRSchen Gleichung. Mit steigender Herst.-Temp. des Eisenoxydhydrats nimmt seine Adsorptionsfähigkeit für arsenige Säure ab; gelindes Kochen (24 Stdn. lang) unter einem Rückflußkondensator verringert ebenfalls die Adsorptionsfähigkeit. Ähnliche Ergebnisse erhielt Vf. bei Adsorptionsverss. mit Aluminiumoxydhydrat. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 2785—90. Juli 1930. Virginia, Univ.)

WRESCHNER.

Erwin Sauter, *Kolloidtechnische Sammelreferate. XVI. Katalyse und Sorption. II.* (I. vgl. C. 1929. I. 1534.) Ergebnisse der neueren Unters. über die Gasadsorption u. die Rolle der „ungesätt.“ Adsorptionsstellen, sowie eine Übersicht über die Aktivierungswärmen katalyt. Rkk. (Kolloid-Ztschr. 49. 450—58. Dez. 1929. Berlin-Dahlem.)

KLEVER.

G. Ettisch, M. Domontowitsch und P. v. Mutzenbecher, *Über das Verhalten amphoterer Stoffe bei ihrer Adsorption an Kolloidmembranen.* Die Vff. untersuchen die Abhängigkeit der Adsorption von Proteinen an Kolloidium von der Wasserstoff-



ionenkonz. der Lsgg. Trotz des ausgesprochen negativen Charakters der Kolloidmembranen finden sie fast durchweg eine maximale Adsorption im isoelekt. Punkt. Für *Eieralbumin* ergibt sich ein ausgeprägtes Maximum der Adsorption bei  $p_H = 4,7$ . *Hämoglobin* wird zwischen  $p_H = 6,2$  u.  $p_H = 7,2$  am stärksten adsorbiert, *Serumalbumin* bei etwa  $p_H = 4,7$ . Daß Serumparaglobulin an Kolloidum maximal bei etwa  $p_H = 5,3$  adsorbiert wird, deutet darauf hin, daß es ungefähr den gleichen isoelekt. Punkt hat wie *Euglobulin* ( $p_H = 5,4$ ). Die maximale Adsorption des echt gelösten, amphoterer *Glykokolls* liegt bei  $p_H = 6,4$ , während sein isoelekt. Punkt  $p_H = 6,1$  entspricht. *Gelatine* ergab mit der bei den erwähnten Verss. angewandten Methode keine bemerkenswerte Adsorption beim isoelekt. Punkt. Die Eiweißgehh. der Lsgg. vor u. nach der Adsorption wurden refraktometr. bestimmt. Bei Hämoglobin wurde eine gravimetr. Best. gemacht. Empfindlicher scheint eine von den Vff. ausgearbeitete Methode zur Sichtbarmachung des Verh. der Kolloidmembran gegen Eiweißlsgg. zu sein. Die proteinhaltigen Membranen werden in einer *Goldchloridlsg.* gebadet. Die sich am Licht entwickelnde Metallaufgabe wird beobachtet. An der Goldaufnahme war auch bei Gelatine eine maximale Adsorption im isoelekt. Punkt festzustellen. Ähnliche Verss. gelangen mit *Silber*. Der Ag-Geh. wurde titrimetr. bestimmt. (Naturwiss. 18. 447—48. 16/5. 1930. Kaiser-Wilhelm-Inst. f. physikal. Chem. u. Elektrochem., Berlin-Dahlem.)

SCHNURMANN.

**G. Schikorr**, *Über spiralenförmige Risse beim Trocknen von Niederschlägen*. Ein durch Ausfällung aus  $FeCl_3$ -Lsg. mit  $NH_3$  entstandener Nd. von *Eisen(III)oxydhydrat* wurde abfiltriert u. gewaschen u. etwa 50 g dieses noch feuchten Nd. auf eine ebene Glasplatte gehäuft u. der Trocknung an der Luft überlassen. Nach 8—10 Tagen bildete sich im Laufe einiger Stdn. an der Bodenfläche ein regelmäßiger spiralenförmiger Riß. Diese Spiralbldg. trat ebenfalls bei einem ähnlich dargestellten *Aluminiumoxydhydrat* u. gelbem *Eisenoxydhydrat* auf. Eine Erklärung des beobachteten Vorganges steht noch aus. (Naturwiss. 18. 376. 25/4. 1930.)

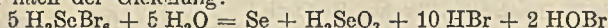
K. WOLF.

**R. Ed. Liesegang**, *Spiralenbildung bei chemischen Niederschlägen*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. bezeichnet die von SCHIKORR beschriebenen spiralenförmigen Risse als Abart der konzent. Ringe, welche so häufig beim Eintrocknen der rhythm. Krystallisation u. bei der Nd.-Bldg. in Gallerten entstehen. Über die Entstehung dieser Abarten kann noch nichts Sicheres gesagt werden. (Naturwiss. 18. 645—46. 11/7. 1930. Frankfurt a. M.)

K. WOLF.

## B. Anorganische Chemie.

**Julius Meyer und V. Wurm**, *Über die Zersetzung der Selenbromwasserstoffsäure und ihrer Salze*. Nach GUTRIER u. ENGEROFF (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 89 [1914]. 607) löst sich  $H_2SeBr_6$  nicht klar in W., sondern zersetzt sich unter Abscheidung von Se, angeblich nach der Gleichung:

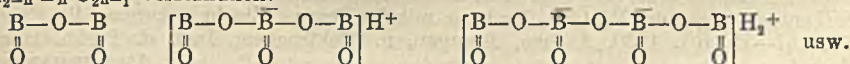


Vff. zeigen, daß diese Annahme falsch ist; die reine Selenbromwasserstoffsäure löst sich klar in W. auf. Sie zersetzt sich jedoch leicht unter Bromabspaltung in  $Sb_2Br_2$  u. dieses gibt mit W. dann Se. Die wss. Lsgg. von  $H_2SeBr_6$  entfärben sich allmählich gemäß  $H_2SeBr_6 + 3 H_2O = H_2SeO_3 + 6 HBr$ . — Ebenso wie  $H_2SeBr_6$  sind auch ihre Salze (K u.  $NH_4$ ) ohne Abscheidung von Se in W. löslich, an der Luft wird jedoch, namentlich bei höheren Temp., Brom abgespalten. Die zersetzten Salze können dann Lsgg. von kolloidalem Se liefern. Das Na- u. das Li-Salz konnte aus wss. Lsg. nicht erhalten werden. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 190. 90—94. 23/5. 1930. Breslau, Univ.) KLEMM.

**D. Manojew und W. Masel**, *Darstellung von Phosphortri- und -pentachlorid*. Das durch Eintropfenlassen von  $PCl_3$  in eine  $Cl_2$ -Atmosphäre gebildete  $PCl_5$  enthält größere Mengen eingeschlossenes  $PCl_3$ . Führt man die Rk. unter Rühren aus, so gelingt es, das  $PCl_3$  restlos in  $PCl_5$  umzuwandeln. Das Verf. kann in einer eisernen App. ausgeführt werden; das  $PCl_5$  enthält nur 0,07% Fe. (U. S. S. R. Scient.-techn. Dpt. Supreme Council National Economy Nr. 214. Transact. Inst. Appl. Chem. Nr. 8. 39 bis 45. 1927. Moskau.)

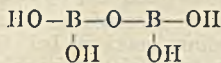
SCHÖNFELD.

**Egon Wiberg**, *Über die Konstitution der Polyborate*. Die vom Vf. für die Polyborate angenommene Struktur wird aus folgenden Formeln der allgemeinen Form  $H_{2-n} B_n O_{2n-1}$  verständlich:





Neben den neutralen Salzen gibt es auch saure, z. B.  $[B_5O_9]Me_3^+$ ,  $[B_5O_9]Me_2^+H$ ,  $[B_5O_9]Me^+H_2$ . Wird in der obigen allgemeinen Formel  $n = 2$ , so verschwindet der H.

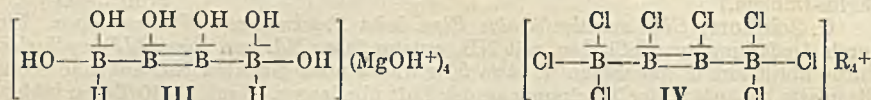
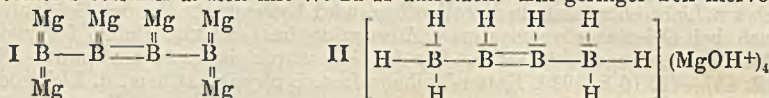


Es kann aber an  $B_2O_3$  2HOH angelagert werden, man erhält dann nebenst. Formel. In ähnlicher Weise wie hier soll auch den Polyboraten die Hydratbildung durch Anlagerung an die Doppelbindungen erfolgen, wofür Vf. in der stufen-

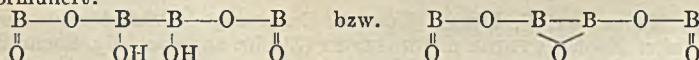
weisen Abgabe des W. einen Hinweis sehen will. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 191. 43–48. 7/7. 1930.)

KLEMM.

**Egon Wiberg**, *Zur Kenntnis der „Borhydrate“ und Borsuboxyde von Travers, Ray und Gupta.* (Vgl. auch vorst. Ref.) Vf. ist der Ansicht, daß TRAVERS, RAY u. GUPTA (Monographie, H. K. LEWIS, London 1916) die bei der Einw. von W. auf  $Mg_3B_2$  erhaltenen Verb. falsch formuliert haben u. gibt eine neue Deutung im Zusammenhang mit seiner früher entwickelten Theorie der Borwasserstoffe.  $Mg_3B_2$  soll die Formel I besitzen u. sich mit W. zu II umsetzen. Ein geringer Teil hiervon wird



weiter zu  $B_4H_{12}$  hydrolysiert, der weitaus größte Teil aber gemäß der allgemeinen Rk.  $B-H + H-OH \rightarrow B-OH + H_2$  in III übergeh., woraus durch Auslaugen des Rückstandes mit  $NH_3$  das Mg-freie  $NH_4^+$ -Salz gewonnen werden kann. Säuert man die Lsg. des Salzes an, so werden unter  $H_2$ -Entw. die beiden an B gebundenen H durch OH ersetzt. STOCK, WIBERG u. MARTINI (unveröffentlicht) sind durch Behandeln des  $NH_4$ -Salzes von  $B_4H_{10}$  mit HCl zu einer sehr ähnlichen Verb. IV gekommen, die sich mit W. zu der eben genannten hydrolysieren läßt. — Der, wie vorher erwähnt, in einer Nebenrk. entstehende Wasserstoff  $B_4H_{12}$  zersetzt sich zu  $B_4H_{10}$ . Der weitere Verlauf dieser Nebenrk. wird im Original ausführlich behandelt. — Die Verb.  $B_2O_2$ ,  $H_2B_4O_6$  u.  $B_4O_5$  sind nach Ansicht des Vf. von TRAVERS, RAY u. GUPTA z. T. recht falsch formuliert. Die 2. u. 3. der beiden genannten Verb. werden vom Vf. folgendermaßen formuliert:



Weitere theoret. Auseinandersetzungen im Original. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 191. 49–59. 7/7. 1930. Karlsruhe, Techn. Hochsch.)

KLEMM.

**Wilhelm Schröder**, *Über das reziproke Salzpaar  $MgSO_4-Na_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$ .* V. (IV. vgl. C. 1930. I. 2228.) Die Angaben der Literatur über die Löslichkeit des  $NaNO_3$  in W. u. eigene Daten werden in das  $m$ - $t$ -Diagramm eingetragen u. die Polytherme des Systems  $Na_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$  zwischen 0 u. 100° diskutiert. Ferner wird aus den bei 14,6, 25, 50, 74,6 u. 97° bestimmten Isothermen die Polytherme des Systems  $Mg(NO_3)_2 \cdot Na_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$  zwischen 0 u. 100° konstruiert, u. die vollständige Polytherme des Systems  $Mg(NO_3)_2 \cdot Na_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$  zwischen 0 u. 100° in der  $x$ - $m$ - $t$ -Darst. wiedergegeben. Die Werte anderer Autoren werden krit. gesichtet u. gegeneinander abgewogen. Zum Schluß wird die Polytherme des Systems  $Na_2SO_4 \cdot Na_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$  zwischen 0 u. 100° im  $x$ - $t$ -Diagramm u. in der  $x$ - $m$ - $t$ -Darst. wiedergegeben, u. auch hier die Daten der zahlreichen früheren Beobachter zur Diskussion herangezogen. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 185. 153–66. 10/12. 1929. Aachen, Anorgan. u. Elektrochem. Inst. d. Hochschule.)

DÜSING.

**Wilhelm Schröder**, *Über das reziproke Salzpaar  $MgSO_4 \cdot Na_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$ .* VI. (V. vgl. vorst. Ref.) Die gesamten Veränderungen der Bodenkörper, Salzmischungsverhältnisse u. der Löslichkeit in den heterogenen Systemen des reziproken Salzpaars im Temp.-Intervall von 0–100° werden graph. unter Benutzung des JÄNECKESchen quadrat. Prismas wiedergegeben. Ein ebenes Diagramm dient zur graph. Wiedergabe der Veränderungen des W.-Geh. der Lsgg. mit der Temp. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 185. 267–79. 8/1. 1930. Aachen, Anorgan. u. Elektrochem. Inst. d. Techn. Hochschule.)

ASCHERMANN.



**Wilhelm Klemm, Karl Meisel und Hans Ulrich v. Vogel, Über die Sulfide der seltenen Erden.** Die Sesquisulfide von Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er u. Yb wurden zum großen Teil durch Einw. von  $H_2S$ -Gas auf die Chloride bei Rotglut hergestellt, z. T. ging man von den Sulfaten aus. Ferner erhielt man die Disulfide von La u. Ce aus den Sulfaten mit  $H_2S$ -Gas. Die erhaltenen Präparate wurden durch DEBYE-Aufnahmen, Farbbest., Dichtemessungen u. Best. des Magnetismus charakterisiert. Bei den *Sesquisulfiden* lassen sich eine  $\alpha$ - u. eine  $\beta$ -Reihe unterscheiden. Die Präparate der  $\alpha$ -Reihe sind dunkelbraun u. vermutlich isomorph. Das Mol.-Vol. fällt mit dem Mol.-Gew. In der  $\beta$ -Reihe sind die Mol.-Voll. größer; sie steigen mit dem Ionenradius bis zum  $Yb_2S_3$  u. fallen dann zum  $Sc_2S_3$ . Die Präparate besitzen untereinander verschiedene Strukturen.  $Y_2S_3$  steht dem  $Dy_2S_3$  u.  $Er_2S_3$  nahe. Das Verh. ist den Chloriden ähnlich, bei denen auch mindestens 2 Reihen zu unterscheiden sind. Der Übergang aus der  $\alpha$ - in die  $\beta$ -Reihe erfolgt in beiden Fällen bei einem Radienquotienten von etwa 0,6. — Die *Lanthanidenkontraktion* ist ihrem absol. Betrage nach um so erheblicher, je größer das Anion ist. — *Oxydhaltige Sulfide* haben eine andere Farbe u. Gitterstruktur als die reinen Sulfide. — Der *Magnetismus* entspricht dem der übrigen Salze der seltenen Erden, es handelt sich also nicht um metall. Legierungen. Die Magnetionenzahl ist aber fast durchweg, um eine Kleinigkeit geringer. —  $La_2S_4$  u.  $Ce_2S_4$  sind nach ihrem Magnetismus als  $La_2S_3 \cdot S$  u.  $Ce_2S_3 \cdot S$  aufzufassen, enthalten also dreiwertiges Metall.  $CeO_2$  u.  $CeS_2$  sind also ganz verschiedene Verb.-Typen. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 190. 123—44. 23/5. 1930. Hannover, Techn. Hochschule.)

KLEMM.

**G. v. Hevesy und O. H. Wagner, Die Löslichkeit der Halogenide des Zirkoniums und Hafniums.** Die Löslichkeit des *Zirkonylbromids* u. *Hafnylbromids* wurde in 1- bis 13-n. HBr-Lsg. bestimmt. In schr konz. HBr-Lsgg. ist bei 25° die Hafnylverb. beträchtlich (bis zu 4,5-mal) weniger l. als die Zirkonylverb. — Die Löslichkeit des *Zirkonylfluorids* u. *Hafnylfluorids* wurde im Gebiet von 0—20-n. HF-Lsg. untersucht. Die Zirkonylverb. ist die löslichere, den größten Unterschied (2-fache Löslichkeit) findet man in 20-n. HF-Lsg. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 191. 194—200. 2/8. 1930. Freiburg i. Br., Inst. f. physikal. Chem. d. Univ.)

LESZYNSKI.

**Gustav F. Hüttig und Anton Zörner, Beiträge zur Kenntnis der Oxydhydrate. XXIII. Die Art der Wasserbindung in natürlich vorkommenden und künstlich hergestellten Eisen(III)-Oxydhydraten.** (XXII. vgl. C. 1930. II. 1353.) Es wurden an einer größeren Anzahl von künstlich hergestellten Eisenoxydhydraten verschiedenen Alters u. natürlich vorkommenden Mineralien die isobaren Entwässerungskurven bestimmt u. von den Präparaten u. ihren Entwässerungsprodd. Debyeogramme aufgenommen. Auf diesem Wege ergaben sich für jeden untersuchten Körper genaue Beschreibungen über die Art der W.-Bindung, aus deren Gesamtheit Anhaltspunkte über die gegenseitigen Beziehungen u. über die Genesis des Systems gewonnen werden konnten. Das amorphe Eisenoxydhydrat, wie es durch Fällung von  $Fe(III)$ -Ionen mit OH-Ionen entsteht, ist unzweifelhaft das an freier Energie reichste Präparat, sämtliche Umwandlungen bewegen sich stets in der Richtung von diesem Zustand weg u. niemals gegen diesen hin. Es geht unter n. Umständen sehr langsam zunächst in den *Hydrohämämatit* über, welcher das Gitter des Hämätits (=  $\alpha$ - $Fe_2O_3$ ) mit keinen oder bis jetzt nicht nachweisbaren Abweichungen in den Gitterdimensionen besitzt. In diesem Gitter sind wechselnde Mengen W. enthalten, so daß die Hydrohämämatite stets einphasige Gebilde darstellen. Eine bestimmte Grenze gegen die durch Fällung entstandenen Fe-Oxydhydrate, die bereits Röntgeninterferenzen zeigen, besteht nicht. Zwischen den Hydrohämämatiten u. dem W.-freien *Hämämatit* sind Präparate darstellbar, die gleichfalls eine kontinuierliche Übergangsreihe bilden. Der Hydrohämämatit entsteht nicht nur durch Alterung der roten Fe-Oxydhydrate, sondern auch dann, wenn man die kristallisierten Monohydrate entwässert. Während des Entwässerungsvorgangs sind im Bodenkörper zwei Phasen vorhanden: das noch unzers. Monohydrat u. der daraus entstandene Hydrohämämatit. In der natürlichen Entwässerungsreihe  $Fe_2O_3/H_2O$  amorph  $\rightarrow$  Hydrohämämatit  $\rightarrow$  Hämämatit weist unter n. Verhältnissen ein Hydrohämämatit von der Zus.  $Fe_2O_3 \cdot 0,7H_2O$  ein Minimum an freier Energie auf, so daß sowohl das amorphe Oxydhydrat, wie auch der Hämämatit + W. zu einer freiwilligen Umwandlung zum Hydrohämämatit fähig sind. — Die isobare Entwässerung der *Limonite*, die einen anderen Gittertypus zeigen, ergab, daß das über ein Mol hinausgehende W. kontinuierlich abgegeben wird. Bei der weiteren Entwässerung, die sich zwischen einem



W.-Geh. von 1 u. 0,4 bewegt, hat man im Bodenkörper zwei Phasen konstanter Zus.:  $\alpha$ -Monohydrat u. Hydrohämätit. Die weitere Entwässerung entspricht der des Hydrohämämits. Während die durch Ausflockung von Fe(III)-Ionen mit OH-Ionen entstandenen Präparate in der Richtung zum Hämätit altern, ergeben sich beim Fällen von Fe(II)-Ionen Ndd., die sowohl in bezug auf die Röntgeninterferenzen als auch in chem. Hinsicht als ident. mit den Limoniten bezeichnet werden müssen. Bzgl. der Einreihung der Limonite in die Alterungsreihen kann festgestellt werden, daß sie den geringsten Geh. an freier Energie gegenüber den andern Präparaten besitzen, ausgenommen dem Goethit gegenüber. Der Goethit würde demnach das sich nicht mehr wandelnde Endprod. darstellen. Da der Übergang von Limonit in Goethit mit einer Verfestigung des stöchiometr. gebundenen W., mit einer Ausstoßung des übrigen W. u. mit einer Verschärfung der Röntgeninterferenzen verbunden ist, kann man annehmen, daß auch der freiwillig verlaufende Vorgang im Sinne einer Umwandlung von Limonit in Goethit verläuft. (Ztschr. Elektrochem. 36. 259—68. April 1930. Prag, Deutsche Techn. Hochsch.) KLEVER.

Warren C. Johnson und Bertie Warren, *Die Sulfide des Galliums*. Die Verss. der Vf. bestätigen die Befunde von BRUKL u. ORTNER (C. 1930. I. 3539). Vf. haben  $Ga_2S_3$  durch Einw. von  $H_2S$  auf metall. Ga bei etwa  $800^\circ$  erhalten. Durch Red. von  $Ga_2S_3$  mit  $H_2$  bei  $825^\circ$  gelangen Vf. zu  $GaS$ . Die Einw. von  $H_2$  auf  $GaS$  bei  $925^\circ$  führt zu grünen Krystallen, die Vf. für  $Ga_2S$  halten. Bei weiterer Red. mit  $H_2$  wird das Metall erhalten. (Naturwiss. 18. 666. 18/7. 1930. Chicago, Univ., The Kent Chem. Lab.) LESZYNSKI.

Wilhelm Biltz und Robert Juza, *Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre*. 51. *Über den thermischen Zerfall von  $PtS_2$ ,  $PtS$  und  $CuS$* . (50. vgl. BILTZ, FISCHER, JUZA, C. 1929. I. 343.) Zur Aufnahme der Isothermen u. Tensionskurven diente eine Quarzapparatur, bei der Substanzgefäß u. Quarzspiralanometer durch eine geheizte Capillare verbunden waren; auf diese Weise konnte das Manometer stets auf der gleichen Temp. gehalten werden. Das Besondere an der Anordnung war ferner ein „Schwefelventil“. In einer Capillare konnte nach Belieben durch äußere Kühlung S kondensiert u. so die Apparatur nach außen abgeschlossen werden. Erhitzte man die Capillare, so wurde das Ventil durch das Schmelzen des S geöffnet. Man konnte so Fremdtensionen entfernen u. zum Abbau dem Präparat in verschiedenen Anteilen S entziehen. —  $PtS_2$  u.  $PtS$  wurden durch Synthese hergestellt. Notwendig ist genügend langes Erhitzen auf hohe Temp.  $d_{25}^{25} = 7,66$  bzw. 10,06. — Der isotherme Abbau zeigte, daß außer  $PtS_2$  u.  $PtS$  keine anderen Verb. vorhanden sind. Die Sulfide sind etwas ineinander löslich. Für die Rkk.  $2 PtS_2 = 2 PtS + S_{2(gasf.)}$  berechnen sich 40 kcal, für die Rk.  $2 PtS = 2 Pt + S_{2(gasf.)}$  64 kcal u. damit  $PtS + Pt_{(rhomb.)} = PtS_2 + 5 kcal$ ,  $Pt + S_{(rhomb.)} = PtS + 16 kcal$ . Die Affinität des S zum Pt ist also durchaus nicht unbedeutend, sondern ist größer als die von  $HgS$  oder  $Ag_2S$  u. fast so groß wie die von  $PbS$  oder  $FeS$ . — Ferner wurde der Abbau von  $CuS$  zu  $Cu_2S$  untersucht. Der Abbau ist nicht ganz bis zum  $CuS_{0,5}$  durchzuführen, da  $Cu_2S$  u.  $CuS$  gegenseitige Löslichkeit zeigen. Für die Rkk.  $4 CuS = 2 Cu_2S + S_{2(gasf.)}$  berechnen sich 35 kcal. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 190. 161—77. 23/5. 1930. Hannover, Techn. Hochschule.) KLEMM.

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

M. A. Rakusin, *Über die relative Belastung der Anhydridmolekel bei den natürlichen Metallsalzhydraten als Kriterium zur Klassifikation derselben, sowie zur Beurteilung ihrer Verwitterungsverhältnisse und Existenzbedingungen*. (Vgl. C. 1929. II. 3117.) In der Natur können nur dynam. stabile Hydrate mit einer Anhydridbelastung unter 100% existieren. Ebenso gehören alle natürlichen Krystallhydrate zu den chem. gesätt. Verb. (Ztrbl. Mineral., Geol. Paläont., Abt. A 1930. 268—71. Moskau.) ENSZLIN.

G. W. Wulf, *Über die Molekularstruktur des Muskovits*. Röntgenoskop. Messungen ergaben für Muskovit  $d = 10,5 \text{ \AA}$ . Nach Vf. wurden die Unterss. von FRANKENHEIM über die Krystallisation von KJ auf Muskovit falsch interpretiert. KJ kann auf der Spaltoberfläche des Muskovits wie auf der Oktaederfläche seiner eigenen Krystalle wachsen. Berechnungen der Dimensionen der Zelle des J-Muskovitgitters zeigen, daß es einer Molekülschicht des Minerals entspricht. (U. S. S. R. Scient.-techn.



Dpt. Supreme Council National Economy Nr. 138. Transact. Inst. applied Mineralogy Metallurgy Nr. 25. 22—29. 1926.) GURIAN.

**P. Tschirwinsky**, *Beiträge zur Mineralogie Rußlands*. III. Teil. *Calciumphosphate, Phosphorit, Apatit, Pyromorphit, Datolith, Azinit, Epidot, Granat, Vesuvian, Gehlenit, Chloritoid, Delessit, Hisingerit, Halloysit, Aktinolith-Asbest, Feldspate, Zeolithe (Analcim, Natrolith, Mesolith, Apophyllit, Heulandit, Ptilolith, Desmin, Laumontit, Leonhardt), problematisches Mineral*. (II. vgl. C. 1927. II. 1141.) 8. Phosphate. Calciumphosphate u. Phosphorit sind in Rußland sehr verbreitet, Phosphorite besonders im Dongebiet. Vf. bespricht die Vork. dieser u. des Apatits u. des Pyromorphits. 9. Silicate sind drei Vork. von Datolith bekannt, des weiteren Axinit; häufiger Granat; Vesuvian, Gehlenit, Chloritoid, Delessit, Hisingerit, Halloysit, Diorit, Aktinolith-Asbest, Feldspat, Zeolithe. (Zahlreiche Analysen im Original.) (Ztschr. Kristallogr. Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 70. 249—82. April 1930. Nowotzocherkassk.) L. WOLF.

**F. L. Finley**, *Die Nephelin-Syenite und Pegmatite vom Mount Royal, Montreal, Que.* Man kann ältere u. jüngere Nephelinsyenite unterscheiden. Daneben treten noch Zwischenglieder auf, deren Einreihung nicht möglich ist. Diese bestehen aus Pegmatiten, Nordmarktpegmatiten, natronreichen Monzoniten, Syeniten u. normalen Porphyren. (Canadian Journ. Res. 2. 231—48. April 1930.) ENSZLIN.

**Oliver R. Grawe**, *Untersuchung des schwarzen Schiefertons, welcher das Deckgebirge des Cromwellsands überlagert, und seine Beziehungen zur Entstehung des Cromwell-Öldoms, Oklahoma*. (Economic Geology 25. 326—47. Juni 1930. Rolla, Miss. Univ.) ENSZ.

**Alan M. Bateman**, *Die Erze des Nord-Rhodesischen Kupfergürtels*. Die Erzlager bestehen aus Gesteinen der Roan Serie, welche sekundär mit Cu durchsetzt wurden. Die Sulfide besitzen eine Größe von 0,2 bis 0,75 mm u. eine Dicke von 0,0001 mm. Teilweise wurden die Sulfide sekundär oxydiert. Die Paragenesis ist Pyrit, Linnaeit, Kupferkies, Bornit, Chalcocit. Die Erzlgg. entstammen wahrscheinlich einem Granitmagma. (Economic Geology 25. 365—418. Juni 1930. New Haven, Conn. Yale Univ.) ENSZLIN.

**F. Mac Murphy**, *Geologie des Silbergebiets Panamint, Californien*. Die Ag-haltigen Quarzadern setzen meist in Kalken, seltener in Schiefen auf. Der Quarz ist krystallisiert milchweiß bis durchsichtig. Das Ag kommt darin in Form von Fahlerz vor. Die primäre Abscheidungsfolge ist Pyrit, Zinkblende, Fahlerz u. Bleiglanz. Durch Oxydation u. Zers. entstehen Malachit, Lasur, Anglesit, Cerussit, Smithonit, Bindheimit, Kerargyrit, Stromeyerit, Chalcocit u. Covellin. Die Erze stehen im Zusammenhang mit einer Granitporphyrint intrusion. (Economic Geology 25. 305—25. Juni 1930. Pasadena, Calif., Inst. of Technology.) ENSZLIN.

**L. C. Graton**, *Hydrothermale Entstehung der Rand-Gold-Lagerstätten*. I. Teil. *Schlüsse aus den Konglomeraten*. (Economic Geology 25. Suppl. zu Nr. 3. 1—185. Mai 1930. Cambridge, Mass.) ENSZLIN.

**Carlton D. Hulin**, *Ein „Mother Lode“ Golderz*. Die Mineralfolge ist Quarz zu allen Zeiten, Apatit, Strengit, Pyrit, Zinkblende, Sericit (wönig), Carbonate, Bleiglanz, Kupferkies, Gold. Gold hat sich als letztes Mineral u. meistens auch allein abgeschieden u. befindet sich in Spalten u. Rissen, besonders entlang der Bleiglanzbänder. (Economic Geology 25. 348—55. Juni 1930.) ENSZLIN.

**John Emery Adams**, *Ursprung des Öls und sein Reservoir in Yates Pool, Pecos County, Texas*. Beschreibung der Geologie des Erdölgebiets von Yates Pool. (Bull. Amer. Assoc. Petroleum Geologists 14. 705—17. Juni 1930.) ENSZLIN.

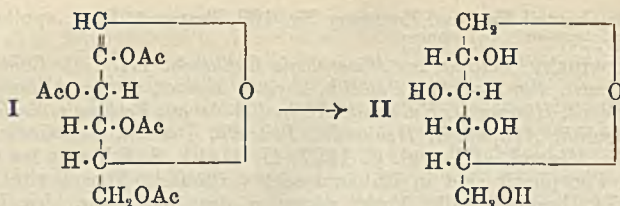
Charles E. St. John, Elements unidentified or doubtful in the sun. Washington D. C.: Carnegie Inst. 1929. (15 S.) 8p.

## D. Organische Chemie.

**Charles P. Smyth**, *Elektrisches Moment, Orientierung der Moleküle und Molekülbau in aliphatischen Verbindungen*. Zusammenfassender Bericht. (Chem. Reviews 6. 549—87. Dez. 1929. Princeton, New Jersey, Princeton University, Departement of Chemistry.) EISENSCHITZ.

**Leonidas Zervas**, *Synthese des Styracils*. Der von ASAHINA (Ber. Dtsch. chem. Ges. 45 [1912]. 2363) aus der Fruchtschale von Styrax Obassia isolierte u. von ihm als Anhydrosorbit angesprochene *Styracil* entsteht durch katalyt. Hydrierung des





*Tetracetyloxyglucols* (I) von MAURER u. MAHN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60. 1316; C. 1927. II. 806) mit Pd-Mohr. Styracit ist also 1,5-Anhydro-*D*-sorbit (II),  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$ , aus  $\text{CH}_2\text{OH}$  Krystalle vom F.  $155^\circ$  ( $157^\circ$  korr.),  $[\alpha]_{\text{D}}^{17} = -49,4^\circ$  (W.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 1689—90. 9/7. 1930. Dresden, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Lederforsch.) OHLE.

Harold Hibbert, *Cyclische Acetale*. Vf. wendet sich gegen die Kritik von VAN ROON (vgl. C. 1929. I. 1461) u. betont, daß die Bldg. von isomeren cycl. Glycerinacetalen bereits in den letzten 10 Jahren den Gegenstand zahlreicher Unterss. seinerseits gebildet hat. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 49. 557—58. 15/5. 1930. Montreal, Canada, Mc GILL Univ. Pulp and Paper Res. Inst.) POETSCH.

Irving Cohen, *Die Bromierung von Aceton in organischen Lösungsmitteln*. Die Bromierung von Aceton (Kp.  $56,38 \pm 0,01^\circ$ ,  $D_4^{20}$  0,8035,  $D_4^{25}$  0,7886) in  $\text{CCl}_4$  (Kp.  $76,7$  bis  $76,83^\circ$ ),  $\text{CS}_2$  (Kp.  $46,10 \pm 0,01^\circ$ ) u.  $\text{Chlf.}$  (Kp.  $76,9$   $61,30 \pm 0,02^\circ$ ) wurde teils durch titimetr. Best. des Br-Verbrauchs, teils durch Best. der HBr-Bldg. durch Leitfähigkeitsmessungen kinet. untersucht. Verss. ohne Lösungsm. ergaben einen autokatalyt. Rk.-Verlauf; die Lsg. von Br in überschüssigem Aceton bleibt bis fast zum Ende der Rk. tiefrot, wird dann heller u. entfärbt sich dann momentan; während die Gesamttrk. ca. 1100 Sek. dauert, werden 50% des angewandten Br erst in den letzten paar Sek. umgesetzt. Bei Zusatz von Pyridin findet nach einiger anfänglicher Einw. keine Rk. mehr statt; bei Ggw. von Chinolin läuft die Rk. langsam weiter (vgl. WATSON, C. 1928. I. 1385); der Unterschied im Verh. der beiden Basen ist vielleicht auf verschiedene Stabilität ihrer Bromadditionsprodd. zurückzuführen. — Während Br auf Aceton in W. prakt. nicht einwirkt, unterscheidet sich der Rk.-Verlauf in  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CCl}_4$  u.  $\text{Chlf.}$  nicht wesentlich von dem in reinem Aceton. Die Rk. verläuft am schnellsten in  $\text{CS}_2$ , wenig langsamer in  $\text{Chlf.}$ , bedeutend langsamer in  $\text{CCl}_4$ . W. wirkt schon in Spuren hemmend; die mit W. versetzten Lsgg. zeigen eine langsame Abnahme der DE. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 2827—35. Juli 1930. Troy [New York], Rensselaer Polytechnic Inst.) OSTERTAG.

E. L. Lederer, *Einige physikalische Konstanten der Fettsäuren*. (Vgl. C. 1930. II. 493.) Zusammenfassender Vortrag über die bisherigen Arbeiten des Vfs. nebst Ergänzungen. Berücksichtigt sind die spezif. Wärmen, die Viscosität u. die Absorption im Ultraviolett. Für die Temp.-Abhängigkeit der Viscosität leitet Vf. die thermodynam. begründete Formel ab:  $\log \eta = q^0/R T - (\alpha + R)/R \cdot \log T + \epsilon/R \cdot T + C$ , worin bedeutet:  $\eta$  die Fluidität,  $R$  die Gaskonstante,  $T$  die Temp.,  $q$  die Wärmetönung bei  $0^\circ$ ,  $\epsilon$  die spezif. Wärme u.  $\alpha$  deren Temp.-Koeffizient;  $C$  ist die konventionelle chem. Konstante. Die Nachprüfung ergab die hinreichende Genauigkeit der Formel. — Die Ultraviolettaborption wurde mit der empfindlicheren Photozelle an den reinen Fettsäuren, also nicht in Lsg., untersucht. Abb. des Vers.-Schemas u. Beschreibung. Für die Abhängigkeit der Absorption von der Wellenlänge wird eine Formel mitgeteilt. Die Absorptionskurven zeigen durchweg bei  $270$ — $280^\circ$  eine Selektion, die Vf. als Beweis für das Vorliegen der echten Säuremodifikation im Sinne von HANTZSCHS Theorie deutet. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 27. 237—41. 25/7. 1930. Hamburg.) H. HELLER.

Edward Noel Roberts und Ethel M. Terry, *Die Geschwindigkeit der Verseifung von Athylformiat durch Ammoniumhydroxyd in Gegenwart von Ammoniumsalzen*. Bei den Verss. wurde Athylformiat bei  $25^\circ$  in ca. 0,08-m. Lsg. durch wss.  $\text{NH}_4\text{OH}$  (ca. 0,10-m.) in wss. Lsgg. verseift, die  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  oder  $\text{NH}_4$ -Formiat enthielten. Die gefundenen Geschwindigkeitskonstanten liegen bei Anwendung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zwischen 0,0522 (Ester 0,079-m.,  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,1123-m.,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,039-m.) u. 0,0812 (10-fache Salzkonz.), bei  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  zwischen 0,0555 (Nitrat 0,1085-m.) u. 0,0823 (Nitrat 0,456-m.); bei Verss. ohne Salzzusatz wurde  $k = 0,0465$ — $0,0479$  gefunden. Die Resultate lassen sich vorläufig noch nicht theoret. verwerten. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 2604—11. Juli 1930. Chicago, Univ.) OSTERTAG.



**R. Lukeš**, *Über ein neues Verfahren zur Darstellung von Fettsäuren*. Gekürzte Wiedergabe der C. 1929. I. 523 u. 1929. II. 745 referierten Arbeiten. (Chemické Listy 24. 197—200. 10/5. 1930. Prag, Inst. f. org. Ch. d. čech. Techn. Hochsch.) MAUTNER.

**K. H. Bauer und P. Panagoullias**, *Einwirkung von Zinkchlorid auf Ölsäure*. SAYTZEFFs Beobachtung, daß bei Einw. von konz.  $H_2SO_4$  auf Ölsäure auch  $\gamma$ -Stearolacton entsteht, konnte nicht bestätigt werden. Wohl aber konnte dessen Bldg. beim Erhitzen von Ölsäure mit  $ZnCl_2$  auf  $180^\circ$  reproduziert werden. In Eg. tritt diese Rk. dagegen nicht ein. Wohl entsteht die von SAYTZEFF gefundene 10,11-Octadecensäure u. eine Oxystearinsäure vom F. 77—79°. (Chem. Umschau, Fette, Öle, Wachse, Harze 37. 189—93. 9/7. 1930. Leipzig, Univ.) H. HELLER.

**E. K. Nelson**, *Isocitronensäure*. Brombeeren enthalten als wichtigste Säure eine opt.-akt. Form der von FITTIG (LIEBIGS Ann. 255 [1889]. 47) synthetisierten Isocitronensäure (NELSON, C. 1925. I. 1878). Es wurde nun gefunden, daß die Drehung der Triäthylisocitrate aus verschiedenen Beerenproben nicht konstant ist ( $-9,7^\circ$  bis  $+14,75^\circ$ ); es liegt also ein Gemisch der opt. Antipoden u. der Racemform vor (es sind 4 akt. u. 2 racem. Formen möglich). Die nach FITTIG synthetisierte Säure u. der nach WISLICENUS u. NASSAUER (LIEBIGS Ann. 285 [1895]. 7) dargestellte Triäthylester werden ebenfalls genauer untersucht. Krystallisiert man das Hydrazid der natürlichen Säure bis zum konstanten F. um, so ist es mit dem der synthet. ident., ein weiterer Beweis für das Vorliegen eines Antipodengemisches. — *Isocitronensäure*,  $C_6H_8O_7$ , nach FITTIG. Aus Na-Succinat, Chloral u. Acetanhydrid (über Trichlormethylparacetansäure). Krystalle aus Äthylacetat; krystallopt. Angaben (auch für die folgenden Verbb.) siehe Original. F. ca.  $105^\circ$  (unscharf). Krystallisiert aus W. mit  $1 H_2O$ . Geht bei  $100^\circ$  im Vakuum vollständig in Isocitronensäurelacton,  $C_6H_8O_6$ , über. Krystalle aus Chlf., F.  $160$ — $161^\circ$ . — *Isocitronensäuretriäthylester*,  $C_{12}H_{20}O_7$ . Aus Ba-Isocitrat u. HCl in absol. A. oder durch Red. von Oxalbersteinsäureester mit Na-Amalgam u. verd. A. Kp.  $181^\circ$  (WISLICENUS u. NASSAUER haben Kp.  $149$ — $150^\circ$  angegeben). Gibt keine  $FeCl_3$ -Rk. Veresterung der Isocitronensäure mit alkoh. HCl liefert ein Gemisch von Triäthylester u. Lactondiäthylester. — *Isocitronensäuretrihydrazid*,  $C_6H_{14}O_4N_6$ . Krystalle aus W. durch A., F.  $199^\circ$  (Zers.). Das Hydrazid der natürlichen Säure ist in k. W. um so leichter l., je stärker der angewandte Ester dreht; der F. der natürlichen Hydrazide ist meist niedriger, läßt sich aber durch fraktionierte Krystallisation erhöhen. — Vers., die natürliche Säure mit Alkali zu racemisieren, waren erfolglos. Ebenso ist es nicht möglich gewesen, die synthet. Säure mit Hilfe von Cinchonin, Cinchonidin oder Brucin zu spalten. Die natürliche Säure wurde zwar krystallisiert, aber nicht frei von Lacton erhalten. — Kpp.,  $\alpha_D$ , V.-Z. von Estern aus Brombeeren u. Kratzbeeren, die ebenfalls Isocitronensäure enthalten u. FF. der daraus gewonnenen Hydrazide siehe Original. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 2928—33. Juli 1930. Washington [D. C.], Bureau of Chemistry and Soils.) OSTERTAG.

**William L. Nelson und Leonard H. Cretcher**, *Die Isolierung und Identifizierung von d-Mannuronsäurelacton aus Macrocytis pyrifera*. (Vgl. C. 1930. I. 2542.) Zur Identifizierung der Mannuronsäure verwandeln Vf. das früher erhaltene Cinchonidinsalz derselben über das Ba-Salz in das Lacton der d-Mannuronsäure,  $C_6H_8O_6$ , aus Eg. Krystalle vom F.  $140$ — $141^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{25} = +89,8^\circ$  (W.). Mutarotation wurde nicht beobachtet. Bei der Oxydation nach WILLSTÄTTER u. SCHUDEL verbraucht das Lacton viel mehr J als für die Aldehydgruppe berechnet. Es entstehen große Mengen  $CHJ_3$ . Bei der Oxydation mit Br-W. in Ggw. von Ba-Benzozat entsteht das Dilacton der Mannozuckersäure vom F.  $182$ — $183^\circ$  u.  $[\alpha]_D^{23} = +199,8^\circ$ , die außerdem durch ihr Diamid vom F.  $189^\circ$  identifiziert wird. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 2130—32. Mai 1930. Pittsburgh, Univ.) OHLE.

**Karl Paul Link und Allan D. Dickson**, *Die Darstellung von d-Galakturonsäure aus Citronenpektinsäure*. Vf. empfehlen als Ausgangsmaterial zur Darst. von d-Galakturonsäure die im Handel befindliche Citronenpektinsäure, welche durch 15-std. Kochen mit  $2,5\%$ ig.  $H_2SO_4$  hydrolysiert wird. Abscheidung als Ba-Salz. Daraus die freie Säure vom F.  $159$ — $160^\circ$  (Zers.) u.  $[\alpha]_D = +53,59^\circ$ . (Journ. biol. Chemistry 86. 491—97. April 1930. Madison, Univ., Bureau of Plant Industry.) OHLE.

**Wanda Włostowska**, *Weiterer Beitrag zur Kenntnis der Galakturonsäure*. (Vgl. C. 1930. II. 229.) Aus der Titration der Galakturonsäure mit NaOH u. Phenolphthalein u. der Elektrotitration schließt Vf., daß ein Teil der Carboxylgruppen ( $5$ — $6\%$ ) in der Galakturonsäure lactonartig gebunden ist. (Roczniki Chemji 10. 342—47. 1930.) SCHÖ.



R. Lukeš und V. Prelog, *Über arylsubstituierte Amide der Lävulinsäure*. (Chemické Listy 24. 251—53. 10/6. 1930. — C. 1929. II. 719.) MAUTNER.

J. V. Dubský und A. Rabas, *Beitrag zum Studium der Bildung von Glykokollsalzen*. (Vgl. C. 1929. II. 3018.) Entgegen der Ansicht von CURTIUS (Journ. prakt. Chem. [2] 26 [1882]. 162) soll bei der Hydrolyse von  $(\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2)_2\text{Zn}$  nicht ein Salz mit 2 Molekülen Glykokoll, sondern das  $(\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2)_2\text{Zn} + 4$  Glykokoll entstehen. Eine krit. Prüfung ergab die Bldg. von  $(\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2)_2 \cdot \text{Zn} \cdot 3$  Glykokoll +  $\text{H}_2\text{O}$  (Zers. bei 245°, Löslichkeit 1:6). Weiter werden beschrieben:  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2$  Glykokoll +  $2 \text{H}_2\text{O}$  (F. 100, Zers. bei 230°);  $\text{ZnCl}_2 \cdot 3$  Glykokoll +  $2 \text{H}_2\text{O}$  (Zers. bei 228°);  $\text{ZnBr}_2 \cdot 2$  Glykokoll +  $2 \text{H}_2\text{O}$  (F. 98°, Zers. bei 335°);  $\text{ZnSO}_4 \cdot 1$  Glykokoll +  $5 \text{H}_2\text{O}$  F. 82°, Zers. bei 320°;  $\text{CuCl}_2 \cdot (\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2)_2 \text{Cu} + 2 \text{H}_2\text{O}$ , Zers. bei 195°.  $\text{CuCl}_2 \cdot (\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2)_2 \text{Cu} \cdot \text{HCl}$ , Zers. bei 190°;  $\text{CuCl}_2 \cdot (\text{HCl} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{H})_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ , F. 96°, Zers. bei 120°. Die Darst. entsprechender Salze von  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$  u.  $\text{SnCl}_4$  gelang nicht. (Publ. Fac. Sciences Univ. Masaryk 1929. Nr. 115. 12—16. Brünn, Inst. f. analyt. Chem. der Masaryk- Univ.) MAUTNER.

Kenneth Allan Caldwell Elliott, *Über die katalytische Oxydation von Cystein und Thioglykolsäure mit Eisen und Kupfer*. Die Oxydationsgeschwindigkeit von Cystein bei  $\text{pH} = 7,3$  ist bis zu den höchsten untersuchten Konz. der zugesetzten Fe-Menge proportional. Sie ist auch proportional der zugesetzten Cu-Menge, aber nur bis zu einer bestimmten Grenze. Jenseits derselben bewirkt eine weitere Vermehrung der Cu-Menge keine Vergrößerung der Rk.-Geschwindigkeit, vorausgesetzt, daß  $\text{pH}$  nicht dadurch verändert wird. Die minimale Cu-Konz., welche die maximale Rk.-Geschwindigkeit verursacht, wird nicht erheblich beeinflußt durch Änderungen der Temp., des  $\text{O}_2$ -Drucks, von  $\text{pH}$ , der Cysteinkonz., der Ggw. von Phosphatpuffer oder durch Vergrößerung der Fl.-Glas-Berührungsfläche. — Die Geschwindigkeit der  $\text{O}_2$ -Aufnahme ist ferner proportional der ursprünglich vorhandenen Cysteinmenge. — Die  $\text{O}_2$ -Aufnahme ist bei genügend großer Rk.-Geschwindigkeit linear, bei geringer dagegen nicht. — In Ggw. sehr kleiner Cu-Konz. wird bei steigenden Cysteinkonz. eine Grenze erreicht, jenseits der eine weitere Erhöhung der Rk.-Geschwindigkeit ausbleibt. — Fügt man während der Rk. eine frische Portion Cystein hinzu, so steigt die Rk.-Geschwindigkeit in dem Maße an, als ob die 2. Portion von Anfang an vorhanden gewesen wäre u. zwar sowohl bei Anwendung von Cu, als auch Fe als Katalysator. Fügt man jedoch die 2. Cysteinportion erst hinzu, wenn die 1. völlig oxydiert ist, so treten Unterschiede auf, je nachdem Cu oder Fe zugegen ist. Bei Ggw. von Cu setzt die  $\text{O}_2$ -Aufnahmegeschwindigkeit wieder mit einer Größe ein, die der Gesamtmenge des Cysteins proportional ist, während bei Ggw. von Fe die Rk. nur der in der 2. Portion zugesetzten Cysteinmenge entspricht. — Die Rk.-Geschwindigkeit steigt mit dem  $\text{O}_2$ -Druck sowohl bei Ggw. von Cu, als auch von Fe. — Sie wird herabgesetzt durch die Anwesenheit von Phosphatpuffer.

Thioglykolsäure zeigt bei  $\text{pH} = 7,3$  ein ganz ähnliches Verh., weicht jedoch in 2 Punkten ab. In Ggw. von Fe ist die Geschwindigkeit der  $\text{O}_2$ -Aufnahme bei sehr kleinen Fe-Konz. sehr gering, steigt aber nach Überschreiten dieser Grenze proportional der darüber hinausgehenden Fe-Menge steil an. Ferner nimmt in Ggw. von Fe die Rk.-Geschwindigkeit nicht proportional der Thioglykolsäuremenge zu. Bei großen Konz. derselben nimmt sie sogar ab. — Diese Beobachtungen lassen sich nicht mit den bekannten Gesetzen der Katalyse in Einklang bringen. Vf. nimmt an, daß die Metalle sowohl mit Cystein, als auch mit Cystin mehrere Verbb. bilden können, von denen aber im Falle der Thioglykolsäure nur eine katal. wirkt. An der Bindung des Metalls kann die SH-Gruppe nicht beteiligt sein. (Biochemical Journ. 24. 310—26. 1930. Cambridge, Biochem. Lab.) OHLE.

Conrad Arnold Elvehjem, *Faktoren, welche die katalytische Wirkung des Kupfers bei der Oxydation des Cysteins beeinflussen*. Die  $\text{O}_2$ -Aufnahme eines Systems von Cystein u. Herzmuskelbrei in Orthophosphatpufferlsg. von  $\text{pH} = 7,6$  wird durch Zusatz von Pyrophosphat auf das doppelte bis dreifache erhöht. Dieselbe Zunahme erzielt man ohne Herzmuskelbrei in Ggw. sehr kleiner Mengen von Cu. Diese erhöhte Oxydationsgeschwindigkeit in Ggw. von Pyrophosphat wird bedingt durch Bldg. eines Cu-Pyrophosphats, welches bei  $\text{pH} = 7,6$  leichter l. ist als Cu-Phosphat. Vf. untersucht die Oxydationsgeschwindigkeit des Cysteins in Ggw. von Cu in ihrer Abhängigkeit von der Pufferkonz. in Abwesenheit u. Ggw. von Pyrophosphat u. von der  $[\text{H}^+]$ . Die optimale Aktivität des Cu in Ggw. von Pyrophosphat bei 20° liegt bei  $\text{pH} = 8,0$ . Unter diesen Bedingungen ist die Oxydationsgeschwindigkeit direkt proportional der Cu-



Menge bis zu einer Konz. von  $4 \cdot 10^{-4}$  mg Cu pro ccm. Die Abnahme der Aktivität nach der alkal. Seite beruht auf der Bldg. unl. Cu-Phosphate, nach der sauren Seite auf der Bldg. eines unl. Cu-Cysteincomplexes. Bei höherer Temp.,  $37^\circ$ , verschiebt sich das Aktivitätsmaximum zu niedrigerem  $p_H$ , 7,0, was der weniger leichten Bldg. des Cu-Cysteincomplexes bei höherer Temp. zugeschrieben wird. Unter diesen Bedingungen kann auch die sonst erhebliche hemmende Wrkg. des Fe auf die Cu-Aktivität fast völlig zum Verschwinden gebracht werden. Auch die hemmende Wrkg. des Cysteins selbst bei Abwesenheit von Pyrophosphat verschwindet größtenteils bei  $37^\circ$  u.  $p_H = 7,0$ . —  $1/1000$ -mol.  $H_2S$  setzt die Cu-Aktivität in Phosphatpuffer in Ggw. von Pyrophosphat bei  $p_H = 7,0$  um 60–70% herab, bei größeren  $p_H$ -Werten ist die Hemmung jedoch geringer. (Biochemical Journ. 24. 415–26. 1930. Cambridge, Biochem. Labor.)

OHLE.

**Karl Paul Link**, *Die Elementarzusammensetzung des Pentosans Xylan*. Auf Grund von Mikroanalysen an 15 Xylanpräparaten verschiedener Herkunft gelangt Vf. für alle Präparate zu der gleichen Formel  $(C_5H_8O_4)_n$ . (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 2091–94. Mai 1930. Madison, Univ., Dep. of Agricult. Chem.)

OHLE.

**M. Hönig und W. Ruziczka**, *Über die Beeinflussung der Oxydation von Hexosen mit Brom durch Zusatz von Carbonat*. Die Oxydation von Hexosen zu Hexonsäuren mittels Br kann erheblich abgekürzt u. vereinfacht werden, wenn die Oxydationsfl. mit  $CaCO_3$ ,  $BaCO_3$  oder  $PbCO_3$  zur Entfernung der Rk.-hemmenden HBr geschüttelt wird. Reinigung durch Umfällen der Salze aus W. mit A. — Auch *Fructose* wird nach diesem Verf. in 2 Stdn. zu *Trioxbuttersäure* oxydiert. Daneben wurden *Glykolsäure* u. *H-COOH* nachgewiesen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 1648–49. 9/7. 1930. Brünn, Deutsche Techn. Hochschule.)

OHLE.

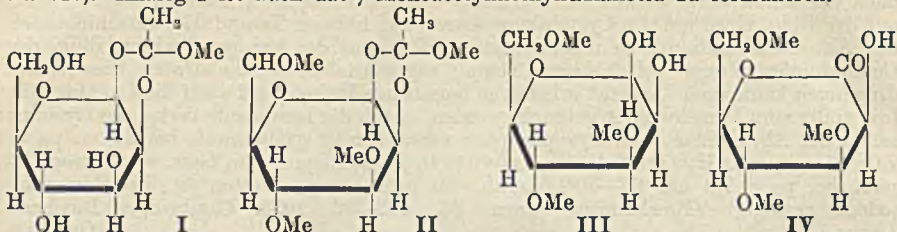
**Richard H. F. Manske**, *Das Vorkommen von d-Mannose im Seetang und die Trennung von l-Fucose und d-Mannose*. Bei der Hydrolyse von Seetang nach der Methode von CLARKE (C. 1928. III. 483) entsteht neben l-Fucose noch eine beträchtliche Menge *d-Mannose*. Die Abtrennung der Hauptmenge der l-Fucose gelingt durch fraktionierte Krystallisation. Aus den Mutterlauge der ersten Krystallisation scheidet sich dagegen bereits ein Gemisch der zwei Zucker ab, in welchem die d-Mannose durch Überführung in *d-Mannoheptonsäure* u. ihr *Lacton* nachgewiesen wurde. In den mannosereichen Endmutterlauge wurde die *Mannose* als *Phenylhydrazon* abgeschieden, welches in k. Pyridin swl. ist u. damit von dem ll. Fucosehydrazon abgetrennt werden kann. Letzteres läßt sich aus der Pyridinlsg. mit viel Ä. ausfällen. (Journ. biol. Chemistry 86. 571–73. April 1930. New Haven, Yale Univ.; Manchester, Univ.)

OHLE.

**Harold Graham Bott, Walter Norman Haworth und Edmund Langley Hirst**, *Die Entwicklung einer neuen Isomerieart in der Zuckergruppe. II. Die dritte Modifikation des Tetracetylmethylmannosids*. (I. vgl. C. 1930. I. 2393.) Mit dem  $\gamma$ -Monoacetylmethylmannosid führen Vf. dieselben Umwandlungen durch wie mit dem  $\gamma$ -Monoacetylmethylrhannosid (vgl. I. Mitt.).  $\gamma$ -Monoacetylmethylmannosid (I) regeneriert bei der Acetylierung das  $\gamma$ -Tetracetylmethylmannosid, aus dem es durch alkal. Hydrolyse entstanden ist, u. liefert bei der Methylierung ein *Monoacetyltrimethylmannosid* (H), in welchem die Acetylgruppe die gleiche Resistenz gegen Alkalien besitzt wie im Ausgangsmaterial, u. mit Säuren eben so leicht abgespalten wird unter Bldg. von *3,4,6-Trimethylmannopyranose* (III). Diese Verb. liefert bei der Oxydation das *d-3,4,6-Trimethyl- $\delta$ -mannonsäurelacton* (IV), dessen opt. Antipode früher von HAWORTH u. PEAT aus l-Trimethylarabofuranose synthetisiert worden war. III liefert bei weiterer Methylierung *2,3,4,6-Tetramethyl- $\beta$ -methylmannosid*. Aus diesen Umwandlungen folgt, daß das  $\gamma$ -Monoacetylmethylmannosid (I) sich von der Mannopyranose ableitet u. die Acetylgruppe in Stellung 2 trägt. — Bei der energ. Methylierung von  $\gamma$ -Tetracetylmethylmannosid mit Dimethylsulfat u. Alkalien gelingt es, auch die in Stellung 2 befindliche Acetylgruppe abzuspalten u. durch  $CH_3$  zu ersetzen, wobei ein Gemisch der  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Formen des *Tetramethylmethylmannopyranosids* entsteht, aber nur in einer Ausbeute von ca. 40%, während unter den gleichen Bedingungen die  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Formen des *Tetracetylmethylmannosids* theoret. Ausbeuten liefert. Die bei der Methylierung der  $\gamma$ -Verb. auftretende starke Dunkelfärbung läßt darauf schließen, daß intermediär ein Mannosederiv. mit freiem reduzierenden System gebildet wird. Vf. nehmen daher an, daß in dem  $\gamma$ -Tetracetyl- u.  $\gamma$ -Monoacetylmethylmannosid nicht ein normaler Ester der Essigsäure vorliegt, sondern die bevorzugte Acetylgruppe in Form eines Esters der Orthoessigsäure vorliegt, entsprechend I. Danach haftet die Methoxylgruppe nicht am C-Atom 1 des Zuckers, sondern am C-Atom der ur-

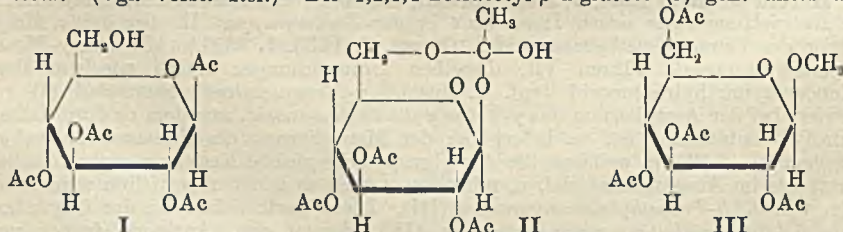


sprünglichen Carboxylgruppe der Essigsäure (vgl. FREUDENBERG u. BRAUN, C. 1930. II. 717). Analog I ist auch das  $\gamma$ -Monoacetylmethylrhamnosid zu formulieren.



Versuche.  $\gamma$ -Monoacetylmethylmannosid,  $C_8H_{16}O_7$  (I), aus  $\gamma$ -Tetracetylmethylmannosid mit  $\frac{1}{2}$ -n. alkoh. NaOH 16 Stdn. bei  $0^\circ$ . Hygroskop. Pulver,  $[\alpha]_D^{24} = -6^\circ$  (W.,  $c = 0,83$ ). Red. FEHLINGSche Lsg. nicht.  $\gamma$ -Monoacetyltrimethylmethylmannosid,  $C_{12}H_{22}O_7$  (II), aus vorst. Verb. mit  $CH_3J$  u.  $Ag_2O$  oder Dimethylsulfat u.  $30\%$ ig. NaOH in Aceton + W. bei  $50^\circ$ . Sirup vom Kp. $_{0,1}$   $120^\circ$ ,  $n_D^{15} = 1,4594$ ,  $[\alpha]_D^{23} = -20^\circ$  (W.,  $c = 1,24$ ),  $= -11^\circ$  (Chlf.,  $c = 1,0$ ). FEHLINGSche Lsg. wird nach längerem Kochen schwach red. Von  $\frac{1}{100}$ -n. HCl wird es schon bei  $20^\circ$  unter erheblicher Drehungsänderung hydrolysiert, die nach 60 Min. beendet ist. Freie Essigsäure ist nach dieser Zeit nicht nachweisbar, aber die Lsg. reduziert stark h. FEHLINGSche Lsg. Die Acetylgruppe wird erst von  $\frac{1}{2}$ -n.  $H_2SO_4$  bei  $90^\circ$  in 60 Min. abgespalten unter Bldg. von 3,4,6-Trimethylmannopyranose,  $C_8H_{18}O_6$  (III), Sirup vom Kp. $_{0,04}$   $135^\circ$ ,  $n_D^{16} = 1,4734$ , der alsbald krystallisiert. Aus Ä. Krystalle vom F.  $101-102^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{23} = +36^\circ$  ( $CH_3OH$ ,  $c = 0,8$ ),  $= +21^\circ \rightarrow +8,2^\circ$  (W.,  $c = 1,04$ ; Endwert nach 90 Min.). Daraus durch Methylierung mit  $CH_3J$  u.  $Ag_2O$  in Ggw. von  $CH_3OH$  Tetramethyl- $\beta$ -methylmannopyranosid, aus PAc. lange Nadeln vom F.  $36-37^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{24} = -78^\circ$  (W.,  $c = 0,4$ ). — *d*-3,4,6-Trimethyl- $\delta$ -mannonsäurelacton, aus III mit Bromwasser, aus Ä. Krystalle vom F.  $96-97^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{19} = +167,5^\circ$  (W.,  $c = 0,7$ ). Phenylhydrazid der 3,4,6-Trimethylmannonsäure, aus Bzl., F.  $137-139^\circ$ . Die *d*-3,4,6-Trimethylmannonsäure zeigt  $[\alpha]_D^{20} = +31^\circ \rightarrow +111^\circ$  (W.,  $c = 0,7$ ); im Gleichgewicht (nach 48 Stdn.) enthält die Lsg. also ca.  $58\%$  Lacton. (Journ. chem. Soc., London 1930. 1395—1405. Juni.) OHLE.

Walter Norman Haworth, Edmund Langley Hirst und Ethel Gertrude Teece, Die Umwandlung von 1,2,3,4-Tetracetyl- $\beta$ -*d*-glucose in 2,3,4,6-Tetracetyl- $\beta$ -methylglucosid. (Vgl. vorst. Ref.) Die 1,2,3,4-Tetracetyl- $\beta$ -*d*-glucose (I) geht unter dem

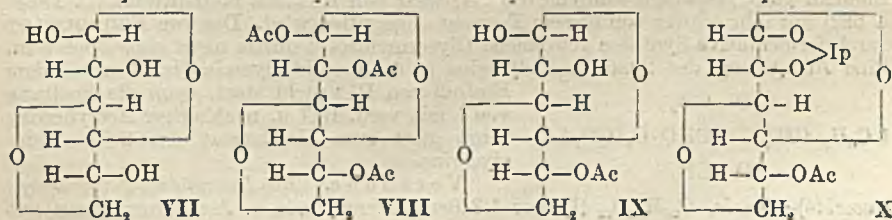
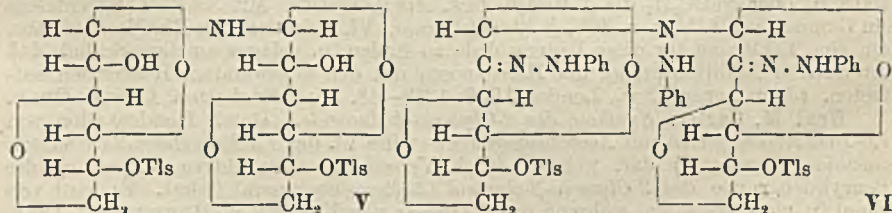
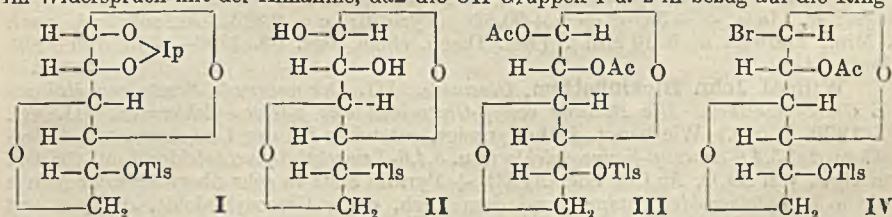


Einfluß von Alkalien in ein Isomeres über, welches von HELFERICH u. KLEIN (C. 1927. II. 807) als 1,2,3,6-Tetracetylglucose angesprochen worden ist. Da diese Verb. aber bei der Methylierung Tetracetyl- $\beta$ -methylglucosid (III) liefert, u. ihre Mol.-Verb. mit Pyridin in W. Mutarotation zeigt, nehmen Vff. an, daß der HELFERICHschen Verb. Formel II zukommt. (Journ. chem. Soc., London 1930. 1405—09. Juni. Edgbaston, Univ.) OHLE.

Heinz Ohle und Erich Euler, Über 3,6-Anhydroglucose. I. (Vgl. C. 1928. II. 644.). Die 1,2-Monoaceton-5-*p*-toluolsulfo-3,6-anhydroglucufuranose (I) liefert bei der Spaltung mit  $70\%$ ig. Essigsäure bei  $100^\circ$  in fast quantitativer Ausbeute die 5-*p*-Toluolsulfo-3,6-anhydroglucufuranose (II), die in A. eine sehr schnell abfallende Mutarotation zeigt u. daher in der  $\alpha$ -Form vorliegt. Dementsprechend liefert sie bei vorsichtiger Acetylierung in Pyridin bei  $-10^\circ$   $90\%$  1,2-Diacetyl-5-*p*-toluolsulfo-3,6-anhydro- $\alpha$ -glucufuranose (III). Die 5-*p*-Toluolsulfo-3,6-anhydroglucose gibt ein gut krystallisiertes Nitrophenylhydrazon u. Phenylsazon. Mit HBr-Eg. gibt das Diacetat das 2-Acetyl-5-*p*-toluolsulfo-3,6-anhydro- $\alpha$ -glucosyl-1-bromid-(1,4) (IV), welches auch direkt



aus I entsteht. Mit  $\text{TiCl}_4$  liefert das Acetat III das entsprechende Glucosyl-1-chlorid. Die Halogenverbb. reagieren mit Pyridin u.  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  nicht unter Bldg. einer Verb. vom Typus  $\text{R}\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_3\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\cdot\text{R}$  (vgl. OHLE, MARECEK u. BOURJAU, C. 1929. I. 2743), sondern liefern ein Gemisch sirupöser Glucosido-1-pyridiniumsulfate. Bei der Umsetzung von IV mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  u.  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  sowie mit feuchtem Aceton u.  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  entstanden nur sirupöse Prodd., dagegen mit Bleitetracetat in Eg. ein Gemisch der  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Formen von III aus dem sich die  $\beta$ -Form gleichfalls kristallisiert abtrennen ließ. Aus den Drehungen dieser beiden Diacetate (III) berechnet sich nach HUDSON für  $A_{Ac} = +19058$  in guter Übereinstimmung mit dem von HUDSON angegebenen Standardwert für die pyroiden Hexoseacetate. Berechnet man aber mit Hilfe des daraus abgeleiteten Wertes  $B = +37730$  u. der Mol.-Drehungen des Bromids u. Chlorids IV die Werte  $A_{Br} = +53564$  u.  $A_{Cl} = +35250$ , so weichen diese speziell für den Bromkörper erheblich von den Standardwerten HUDSONS ab. — Bei der Verseifung von III mit methylalkoh. Ammoniak entsteht *Bis-(5-p-toluolsulfo-3,6-anhydroglucofuranosyl-1)-imid* (V). Eine analog gebaute Substanz erhält man bei der Einw. von Phenylhydrazin auf 5-p-Toluolsulfo-3,6-anhydroglucose, für welche die Bezeichnung „Semiosazon“ (VI) vorgeschlagen wird. Alle diese Umwandlungen stehen im Einklang mit der Annahme, daß dabei weder eine Acylwanderung noch eine Ringverlagerung stattgefunden hat. — Wie die 3,6-Anhydroglucose rötet auch die 5-p-Toluolsulfo-3,6-anhydroglucose fuchsin-schweiflige Säure sehr intensiv. Auch die 3,6-Anhydroglucose (VII) selbst zeigt in Pyridin eine sehr schnell abfallende Mutarotation, liegt also gleichfalls in der  $\alpha$ -Form eines Cyclohalbactetals vor u. liefert dementsprechend bei der Acetylierung in Pyridin bei  $-10^\circ$  ein sirupöses, destillierbares Triacetat VIII, dessen hohe Rechtsdrehung,  $[\alpha]_D^{20} = +178^\circ$ , die Ggw. erheblicher Mengen von  $\beta$ -Formen ausschließt. Das gleiche Triacetat VIII entsteht bei der Spaltung der 5-Acetylmonoaceton-3,6-anhydroglucofuranose (X) mit 70%ig. Essigsäure bei  $100^\circ$  u. nachfolgender Acetylierung der so erhaltenen 5-Acetyl-3,6-anhydroglucofuranose (IX). VIII gibt bei der Umsetzung mit  $\text{HBr}$ -Eg. eine intensive Farbenrk. u. viel Prodd. mit festgebundenem Brom, ohne daß es gelang, ein definiertes Rk.-Prod. herauszuarbeiten, verhält sich also typ. wie ein furoides Glucoseacetat. Vff. schließen daraus, daß die kristallisierte Modifikation der 3,6-Anhydroglucose furoid gebaut ist. Die nunmehr bekanntesten 3 Derivv. der  $\alpha$ -Glucofuranose reagieren nicht mit Aceton u.  $\text{CuSO}_4$ . Dies Verh. steht im Widerspruch mit der Annahme, daß die OH-Gruppen 1 u. 2 in bezug auf die Ring-





ebene die cis-Stellung einnehmen, da hier eine ster. Behinderung zur Erklärung des negativen Ausfalls der Acetonierungsrk. nicht in Frage kommen kann. Man muß daher annehmen, daß in der  $\alpha$ -Form der Glucofuranose die OH-Gruppen 1 u. 2 die trans-Stellung in bezug zur Ringebene inne haben, also umgekehrt die Monoaceton-glucose u. ihre Umwandlungsprodd. als Derivv. der  $\beta$ -Glucofuranose aufzufassen sind.

**Versuche.** *5-p-Toluolsulfo-3,6-anhydro- $\alpha$ -d-glucofuranose*,  $C_{13}H_{16}O_7S$ , aus Bzl. Blättchen vom F. 100°, ll. in Pyridin, Chlf., Aceton, Essigester, unl. in W., Bzn.  $[\alpha]_D^{18} = +53,10^\circ$  (Pyridin;  $c = 1,996$ ),  $= +64,81^\circ$  (Chlf.;  $c = 1,435$ ),  $= +56,52^\circ$  (Aceton,  $c = 1,38$ ),  $[\alpha]_D^{20} = +66,71^\circ \rightarrow +57,89^\circ$  (abs. A.;  $c = 4,422$ ; Endwert nach 40 Min.). *p-Nitrophenylhydrazon*,  $C_{18}H_{21}O_8N_3S$ , aus verd. A. gelbe Nadeln vom F. 92–93°,  $[\alpha]_D^{19} = -23,38^\circ$  (Pyridin;  $c = 2,994$ ). — *Phenylosazon*,  $C_{25}H_{26}O_5N_4S$ , aus A. gelbe Nadeln vom F. 157–158°,  $[\alpha]_D^{19} = -177,17^\circ$  (Pyridin;  $c = 1,936$ ). — *Semiphenylosazon*,  $C_{24}H_{24}O_{10}N_6S_2$  (VI), aus A. gelbe Nadeln vom F. 165°, wesentlich schwerer l. als das Phenylosazon,  $[\alpha]_D^{19} = -182,01^\circ$  (Pyridin;  $c = 3,362$ ),  $[\alpha]_D^{18} = -141,34^\circ \rightarrow -124,54^\circ$  (Pyridin +  $5\frac{1}{2}\%$  H<sub>2</sub>O;  $c = 2,738$ ; Endwert, aber nicht Gleichgew.-Wert, nach 15 Stdn.). — *1,2-Diacetyl-5-p-toluolsulfo-3,6-anhydro- $\alpha$ -d-glucofuranose*,  $C_{17}H_{20}O_9S$ , aus A. Nadeln vom F. 87° u.  $[\alpha]_D^{18} = +141,89^\circ$  (Chlf.;  $c = 3,538$ ). — *1,2-Dibenzoyl-5-p-toluolsulfo-3,6-anhydro- $\alpha$ -d-glucofuranose*,  $C_{27}H_{24}O_9S$ , aus CH<sub>3</sub>OH Nadeln vom F. 128°,  $[\alpha]_D^{18} = +135,52^\circ$  (Chlf.;  $c = 2,804$ ). — *Bis-(5-p-toluolsulfo-3,6-anhydro-d-glucofuryl-1)-imid*,  $C_{28}H_{31}O_{12}S_2N$  (V), aus Essigester Nadelchen vom F. 140° (Zers.).  $[\alpha]_D^{18} = +105,75^\circ$  (Aceton;  $c = 2,085$ ). Beim Kochen mit W. sowie mit Alkalien Abspaltung von NH<sub>3</sub>. Reduziert FEHLINGSche Lsg. u. rötet fuchsin-schweflige Säure. — *2-Acetyl-5-p-toluolsulfo-3,6-anhydro- $\alpha$ -d-glucofuranosyl-1-chlorid*,  $C_{15}H_{17}O_7ClS$ , aus Aceton + A. lange Nadeln vom F. 105°,  $[\alpha]_D = +194,05^\circ$  (Chlf.;  $c = 3,128$ ). — *2-Acetyl-5-p-toluolsulfo-3,6-anhydro- $\alpha$ -d-glucofuranosyl-1-bromid*,  $C_{15}H_{17}O_7SBr$  (IV), Nadeln vom F. 89°,  $[\alpha]_D^{18} = +220,25^\circ$  (Chlf.;  $c = 2,202$ ). — *1,2-Diacetyl-5-p-toluolsulfo-3,6-anhydro- $\beta$ -d-glucose*,  $C_{17}H_{20}O_9S$  aus 89%ig. CH<sub>3</sub>OH Krystalle vom F. 103°,  $[\alpha]_D^{18} = +46,66^\circ$  (Chlf.;  $c = 2,422$ ). — *5-Acetylmonoaceton-3,6-anhydroglucose*,  $C_{11}H_{16}O_6$  (X), Sirup vom Kp.<sub>0,2</sub> 110–120° (Bad). Das Destillat kristallisiert zu langen Nadeln vom F. 31°, durchweg ll. wl. in W.,  $[\alpha]_D^{20} = +74,78^\circ$  (Chlf.;  $c = 3,022$ ). — *5-Acetyl-3,6-anhydro-d-glucose*, Sirup, ll. in W., u. organ. Lösungsmm. mit Ausnahme von KW-stoffen,  $[\alpha]_D^{19} = +91,88^\circ$  (Chlf.;  $c = 2,994$ ). — *Triacetyl-3,6-anhydro-d-glucose*,  $C_{12}H_{16}O_8$ , Sirup vom Kp.<sub>0,2</sub> 165° (Bad),  $[\alpha]_D^{19} = +178,93^\circ$  (Chlf.;  $c = 3,806$ ). — *3,6-Anhydro-d-glucose*,  $[\alpha]_D^0 = +39,67^\circ \rightarrow +30,82^\circ$  (Pyridin;  $c = 2,823$ ; Anfangswert nach 3 Min., Endwert nach 10 Min.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 1796–1807. Juli 1930. Berlin, Univ.)

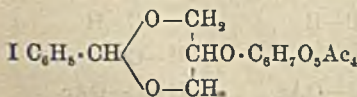
OHLE.

**Wilfred John Hickenbottom**, *Glucoside*. III. *Der anormale Ersatz von Halogen in Glucosylhaliden*. Die Bildung von  $\beta$ -Glucosiden aus  $\beta$ -Glucosylchloriden. (II. vgl. C. 1930. I. 510.) Wie bereits früher gezeigt, entstehen bei der Umsetzung von *2-Tri-chloracetyl-3,4,6-triacetyl- $\beta$ -glucosylchlorid* u. *3,4,6-Triacetyl- $\beta$ -glucosylchlorid* mit CH<sub>3</sub>OH in Ggw. von Ag<sub>2</sub>O, Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder AgNO<sub>3</sub> + Pyridin stets in sehr überwiegender Menge die  $\alpha$ -Methylglucoside, entsprechend dem Verh. der  $\alpha$ -Glucosylhaloide, dagegen mit NaOCH<sub>3</sub> oder NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> die  $\beta$ -Methyl- bzw. Äthylglucoside. Mit Na-Phenolat entsteht ein Gemisch von 64%  $\alpha$ - u. 36%  $\beta$ -Phenolglucosid. Vf. diskutiert den Rk.-Mechanismus, um eine Erklärung für diese Unterschiede zu finden, u. gelangt zu dem Schluß, daß intermediär Additionsprodd. der Halogenosen mit den angewandten Reagenzien auftreten. (Journ. chem. Soc., London 1930. 1338–48. Juni. Edgbaston, Univ.) OHLE.

**Neal M. Carter**, *Synthese des 2-Glycerin-d-glucosids*. Durch Kondensation von *1,3-Benzylidenglycerin* mit Acetobromglucose stellte Vf. das *1,3-Benzyliden-2-(tetracetylglucosido)-glycerin* (I) dar, welches durch Verseifung u. reduktive Abspaltung der Benzylidengruppe das *2-Glycerin- $\beta$ -glucosid* (*2-Glucosidoglycerin*) liefert. Es wird von Emulsin glatt gespalten, während das *1-Isomere* von KARRER u. HURWITZ (C. 1923. I. 582) nur sehr schwer von diesem Ferment angegriffen wird. Das von BOURQUELOT durch fermentative Synthese gewonnene Glyceringlucosid dürfte nicht einheitlich sein. Eine Anlagerung des 2-Glucosidoglycerins in 1-Glucosidoglycerin findet unter dem

Einfluß von HCl nicht statt, denn die Spaltung von I mit verd. HCl u. nachheriger Acetylierung führt glatt zum Hexaacetat des 2-Glucosidoglycerins.

**Versuche.** *1,3-Benzyliden-2-(tetracetylglucosido)-glycerin*,  $C_{24}H_{30}O_{12}$  (I), aus *1,3-Benzylidenglycerin* u. Acetobromglucose mit





$\text{Ag}_2\text{CO}_3$  in Bzl. 3 Stdn. bei 50—60°. Aus Bzl. Krystalle vom F. 133°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -33,9^\circ$  (Chlf.), ll. in Chlf., Essigester, Aceton, h.  $\text{CH}_3\text{OH}$ , A., Bzl., swl. in Ä., Lg.,  $\text{CCl}_4$ . — 1,3-Benzyliden-2- $\beta$ -D-glucosidoglycerin,  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_8$ , aus vorst. Verb. mit methylalkoh.  $\text{NH}_3$  bei 20°. Aus Bzl. + A. Krystalle vom F. 138°, welche Lösungsmm. enthalten. Die bei 100° getrocknete, glasig gewordene Substanz schm. bei 85—95°, wird bei 110° wieder fest. 2. F. 155—162°.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -18,5^\circ$  (abs. A.; lufttrockne Substanz), =  $-17,7^\circ$  (getrocknete Substanz). Ll. in h. A. u. W., swl. in Bzl., Essigester, Ä., Aceton. — 2-Glycerin- $\beta$ -D-glucosid,  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_8$ , aus vorst. Verb. in A. durch katalyt. Hydrierung mit Pd-Mohr, aus 90%<sub>ig</sub>. A. kleine Nadelchen vom F. 166° u. süßem Geschmack,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -30,1^\circ$  (W.), ll. in W. u. w. Pyridin, wl. in h.  $\text{CH}_3\text{OH}$ , sonst unl. — Hexacetat,  $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_{14}$ , aus 95%<sub>ig</sub>. A. Nadelchen vom F. 128°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -14,9^\circ$  (Chlf.), =  $-15,8^\circ$  ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ), ll. in Chlf., Ä.,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , Aceton,  $\text{CCl}_4$ , swl. in PAe. — 2-Glycerin- $\beta$ -(tetracetylglucosid),  $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_{12}$ , aus I durch katalyt. hydrierende Spaltung mit Pd-Mohr. Aus Bzl. feine gebogene Nadelchen vom F. 103°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{19} = -22,1^\circ$  (W.); =  $+3,3^\circ$  (Chlf.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 1684—88. 9/7. 1930. Dresden, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Ledorforsch.)

OHLE.

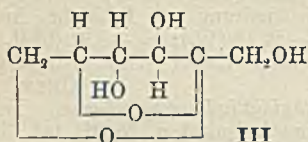
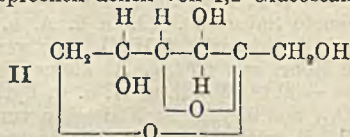
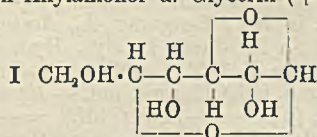
Philippos E. Papadakis, *Krystallisierte Monomethyldiäthylmercaptoglucose*. Bei der Methylierung von Glucosediäthylmercaptal mit Dimethylsulfat u. NaOH bei 67° entsteht unter anderem ein *Monomethyläther*, aus Chlf. + A. dünne, seidige Nadeln, dann aus absol. A. Krystalle vom F. 156—157°. Dasselbe Prod. entsteht auch bei der Darst. des Pentamethyläthers nach LEVENE u. MAYER, u. kann nach dem Abdest. desselben im Hochvakuum aus dem Rückstand isoliert werden. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 2147—49. Mai 1930. New York, Univ.)

OHLE.

Choji Tanaka, *Über Anhydrozucker*. Teil I. *Die Konstitution der Anhydrozucker*. Vf. sucht durch Best. der Absorptionsspektren im Ultraviolett u. der Verbrennungswärme neue Anhaltspunkte für die Konst. der Zuckeranhydride u. Anhydrozucker zu gewinnen. Die Absorptionsspektren von *Glucose*, *Rohrzucker*, *Galaktose*, *Arabinose* u. *Rhamnose* lassen keine selektive Absorption erkennen. Nur die *Fructose* zeigt selektive Absorption. Das Maximum der Bande liegt etwa bei der Schwingungszahl 3600. Es bleibt aber zweifelhaft, ob diese Bande der Fructose selbst oder Verunreinigungen derselben zuzuschreiben ist. Auch die Zuckeranhydride *Lävoglucosan*,  $\alpha$ -*Glucosan*, *Lävulosan*, *Lävan* u. *Heterolävulosan* zeigen kontinuierliche Absorption in  $\frac{1}{100}$ -molarer Lsg. Die Endabsorption liegt bei den Schwingungszahlen 4200—4300, nur das Lävoglucosan zeigt selbst in  $\frac{1}{50}$ -molarer Lsg. keine Endabsorption. Dagegen besitzt *Chitose* eine Absorptionsbande bei der Schwingungszahl 3600, die auf das Vorhandensein einer CO-Gruppe hinweist. *Ca-Chitonat* absorbiert dagegen kontinuierlich. Für die molekularen *Verbrennungswärmen* wurden folgende Werte gefunden: *Glucose* 673,2,  $\alpha$ -*Glucosan* 678,1, *Lävoglucosan* 677,8, *Chitose* 672,0, *Fructose* 675,4, *Lävan* 696,6, *Heterolävulosan* 677,6, *Lävulosan* 676,8 Cal. Bei der Umwandlung der Zucker in die Zuckeranhydride wird also Wärme aufgenommen, während die Umwandlung von Glucose in Chitose von einer positiven Wärmetönung begleitet ist. Am energiereichsten ist also das Lävän, was im Sinne der BAYERSchen Spannungstheorie auf die 1,2-O-Brücke zurückgeführt wird.  $\alpha$ -Glucosan u. Lävulosan enthalten gegenüber Glucose bzw. Fructose einen viel geringeren Energieüberschuß als Lävän, woraus Vf. den Schluß zieht, daß diese beiden Anhydride keine äthylenoxyd. Struktur, sondern eine propylenoxyd. besitzen. — Um diese Auffassung weiterhin zu stützen, untersucht Vf. *Glycid*, *Glycerin* u. *Allylalkohol*, welche in demselben Verhältnis zueinander stehen, wie 1,2-Glucoseanhydrid, Glucose u. Glucal. Da die freien Verbb. zum Teil nicht krystallisiert sind, werden auch ihre *Acetate* herangezogen. Die Absorptionsspektren aller Acetylverbb. wurden in  $\frac{1}{100}$ -molarer alkoh. u. wss. Lsg. aufgenommen. Sie geben durchweg sehr ähnliche kontinuierliche Absorptionskurven. Die Endabsorption der  $\beta$ -*Pentacetylfructose* ist gegenüber der der  $\beta$ -*Pentacetylglucose* nach größeren Wellenlängen verschoben. Das Gleiche gilt für *Glycid* u. *Allylalkohol*. Auch die Einführung der Acetylgruppen bewirkt eine Verschiebung der Endabsorption nach längeren Wellen. Nach der Lage der Endabsorption ergibt sich in der Glucosegruppe folgende Reihenfolge:  $\alpha$ -*Pentacetylglucose*, *Triacetylglucose*, *Triacetyl-1,2-anhydroglucose*, *Tetracetyl-1,2-glucoseen*. Dem entspricht, daß beim Glycid u. seinen Derivv. die Endabsorption bei größeren Wellenlängen liegt, als beim Allylalkohol u. seinen Derivv. — Eine ähnliche Beziehung ergibt sich aus den Verbrennungswärmen. Für die molekularen Verbrennungswärmen wurden folgende Werte gefunden: *Glycerin* 397,3, *Glycid* 425,1, *Allylalkohol* 442,3, *Glycidacetat* 636,8, *Allylacetat* 654,9, *Tetracetyl-1,2-glucoseen* 1533,5



Triacetyl-1,2-glucoseanhydrid 1322,8, Triacetylglucal 1358,1, Triacetyl-lävoglucosan 1303,8 Cal. Aus diesen Werten der Acetate werden für die Muttersubstanzen die folgenden molekularen Verbrennungswärmen berechnet: Glycid 427,3, Allylalkohol 445,4, 1,2-Glucoseen 703,5, 1,2-Glucoseanhydrid 694,2, Glucal 729,6, Lävoglucosan 675,2 Cal. Die Differenzen der Verbrennungswärmen von Glycid u. Glycerin (+27,8, u. von Allylalkohol u. Glycerin (+44,8) entsprechen denen von 1,2-Glucoseanhydrid



(BRIGL) u. Glucose bzw. Glucal u. Glucose. Daraus geht eindeutig hervor, daß das äthylenoxyd, 1,2-Glucoseanhydrid erheblich mehr Energie enthält, als das Lävoglucosan mit einem 1,6-Oxydring. Die Anhydride mit propylenoxyd. u. butylenoxyd. Ring müssen also Energiewerte besitzen, welche zwischen diesen beiden Grenzen liegen. Vf. schreibt mithin

dem  $\alpha$ -Glucosan propylenoxyd. Struktur (I), dem Lävulosan Formel II u. dem Heterolävulosan III zu. (Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. Serie A. 13. 239—63. Mai 1930. Kyoto, Univ.) OHLE.

**Choji Tanaka**, Über Anhydrozucker. Teil II. Die Wirkung von überhitztem Wasser auf Anhydrozucker. (I. vgl. vorst. Ref.) Um Anhaltspunkte für die Aufklärung des Rk.-Mechanismus der Bldg. von Oxymethylfurfural u. der Huminstoffe aus Glucose u. Fructose zu gewinnen, untersuchte Vf. das Verhalten der in der vorst. Mitteilung genannten Zuckeranhydride beim Überhitzen mit W. Diejenigen Verb., welche einen äthylen- u. propylenoxyd. Ring enthalten, werden schon bei 100° zu den Stammzuckern aufgespalten, also  $\alpha$ -Glucosan zu Glucose, u. Lävian sowie Lävulosan zu Fructose. Lävoglucosan u. Heterolävulosan gehen erst bei höherer Temp. in die Zucker über, letzteres am schwersten. Bei 150° ist erst nach 24-std. Erhitzen eine merkliche Hydrolyse nachweisbar. Die Bldg. von Oxymethylfurfural u. Humussubstanzen nimmt mit steigender Temp. zu. — Chitose liefert schon bei 100° nach 24 Stdn. 27% Oxymethylfurfural u. 0,8% Humussubstanzen, bei 120° 57,9% u. 11%, bei 150° nach 12 Stdn. 34,4% Oxymethylfurfural u. 14,7% Humusstoffe. — Die Bldg. von Oxymethylfurfural aus den Zuckeranhydriden bzw. den freien Zuckern beginnt stets erst dann, wenn  $p_H$  einen Wert von 3,5—3 erreicht hat. Vf. nimmt daher an, daß als Zwischenprod. eine Anhydrohexose vom Typus der Chitose gebildet wird. — Das Absorptionsspektrum des Oxymethylfurfurals wird in  $\frac{1}{1000}$ -molarer wss. Lsg. gemessen u. weist eine Bande auf bei der Schwingungszahl 3500. (Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. Serie A. 13. 265—80. Mai 1930. Kyoto, Univ.) OHLE.

**Harry Sobotka** und **Miriam Reiner**, Die Anwendung der Hagedorn-Jensen-Methode auf verschiedene Zucker. Beziehung zwischen Reduktionsvermögen und Konfiguration. Vf. bestimmen das Red.-Vermögen einiger Zucker gegenüber  $K_3Fe(CN)_6$  nach HAGEDORN-JENSEN-HANES. Um vergleichbare Resultate zu erhalten, dürfen nicht mehr als 2 mg Zucker angewendet werden. Bezogen auf die verbrauchten O-Aquivalente lassen sich die Zucker durch die folgenden Zahlen charakterisieren: Glucose 5,31, Fructose 5,62, Mannose 5,24, Galaktose 4,04, Glucose + Galaktose 4,55, Glucose + Fructose 5,28, Xylose 4,56, Arabinose 4,18, Ribose 3,85, Rhamnose 5,3, Maltose 8,8, Lactose 8,3. Vf. setzen diese Zahlen in Beziehung zu der cis-trans-Isomerie an benachbarten C-Atomen der Lactolringe. In der Hexosereihe erweist sich danach das Red.-Vermögen unabhängig von der cis-trans-Isomerie der C-Atome 2 u. 3. Hier ist nur maßgebend die Konfiguration der C-Atome 3 u. 4. In der Pentosereihe tragen aber beide Faktoren gleichmäßig zu der Größe des Red.-Vermögens bei. — In analyt. Hinsicht gestattet die Methode den Nachweis von Galaktose neben Glucose. (Biochemical Journ. 24. 394 bis 399. 1930. New York, Mount Sinai Hospital.) OHLE.

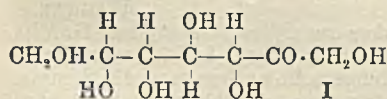
**Edna M. Montgomery** und **C. S. Hudson**, Beziehungen zwischen Drehungsvermögen und Struktur in der Zuckergruppe. XVII. Synthese einer neuen Disaccharidketose (Lactulose) aus Lactose. (XVI. vgl. C. 1930. II. 377.) Durch Behandlung von Lactose mit gesätt. Kalkwasser bei 35° stellen Vf. nach dem Prinzip der LOBRY DE BRUYN-Umlagerung eine neue Ketose: Lactulose dar. Die Umlagerung ist hier wesent-



lich schneller beendet als bei der Glucose, nämlich schon in 36 Stdn. Es ist vorteilhaft, vor der Aufarbeitung der Lsg. bei 10° mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anzusäuern, bis zu einer Konz. von 2-n. u. diese saure Lsg. noch 2 Stdn. bei 35° aufzubewahren, um die Enolformen in die Carbonylmodifikationen bzw. ihre Lactolform überzuführen. Die Trennung von Lactose u. Lactulose erfolgt durch fraktionierte Krystallisation aus 95<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. A., dann aus absol. CH<sub>3</sub>OH, wobei sich zunächst das unveränderte Ausgangsmaterial u. schließlich ein Gemisch der beiden Zucker abscheidet. Aus letzterem wird die Aldose durch Oxydation mit Br-W. zur *Lactobionsäure* u. Ausfällung als Ca-, Ba- oder Pb-Salz entfernt. Ausbeute ca. 3<sup>0</sup>/<sub>10</sub> der Theorie. Die *Lactulose*, C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>, krystallisiert aus 50<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. CH<sub>3</sub>OH in hexagonalen Platten vom F. 158°,  $[\alpha]_D^{25} = -5 \rightarrow -51,5^{\circ}$  (W.), sll. in W., gibt die SELIWANOFF-Rk. auf Ketosen, wird von Hypojodit nicht oxydiert, reduziert h. FEHLINGSche Lsg. u. ist süßer als Lactose, aber nicht so süß wie Rohrzucker. Kryoskop. bestimmtes Mol.-Gew. 340—352 in Übereinstimmung mit der Formel. Die Mutarotation entspricht einer monomolekularen Rk.:  $k_1 + k_2 = 0,114$  (22°). Sie gibt das gleiche *Osazon* wie Lactose, welches mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in das *Anhydroosazon* vom F. 226° u.  $[\alpha]_D^{20} = -174^{\circ}$  übergeht. Beide Anhydroosazone zeigen prakt. die gleiche Löslichkeit in Aceton bei 5°: 0,1476 g bis 0,1484 g pro 100 ccm. Bei der Hydrolyse der Lactulose entstehen Galactose u. Fructose. Die Lactulose ist mithin als  $\alpha$ -d-Galactosido-4-d-fructose aufzufassen. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 2101 bis 2106. Mai 1930.)

OHLE.

W. C. Austin, *Beziehungen zwischen Drehungsvermögen und Struktur in der Zuckergruppe*. XXVIII. Die Umwandlung von d- $\alpha$ -Glucoheptose in eine neue Ketose, die *Glucoheptulose*. (XXVII. vgl. vorst. Ref.) Nach dem Prinzip der LOBRY DE BRUYN-Umlagerung verwandelt Vf. die  $\alpha$ -d-Glucuheptose mit Hilfe von gesätt. Kalkwasser bei 35° in  $\alpha$ -d-Glucuheptulose. Die Umlagerung ist erst in 7 Tagen beendet. Das Gleichgewicht enthält dann ca. 40<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Aldose u. 60<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Ketose. Die Trennung gelang anfangs durch fraktionierte Krystallisation aus A., wobei sich die Aldose abscheidet. Aus den Mutterlaugen wird nach Abscheidung amorpher Substanzen durch Fällung mit Ä.



die *d-Glucuheptulose*, C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub> (I) erhalten, aus wenig W. mit A. oder aus Eg. Prismen vom F. 171—174°,  $[\alpha]_D^{20} = +67,4^{\circ} + 0,027 C$  (W.; C = Konz. der Lsg.). Für die Temp.-Abhängigkeit zwischen 15 u. 30° gilt  $[\alpha]_D^{15} = +47,4^{\circ} + 0,027 p - 0,027 (t - 20)$ .  $[\alpha]_{578}^{20} = +70,28^{\circ}$ ,  $[\alpha]_{5481}^{20} = +79,5^{\circ}$ ,  $[\alpha]_{5481}^{20} = +79,11^{\circ}$  (W.; c = 2,5). Mutarotation wurde nicht beobachtet. Der Zucker schmeckt süß, reduziert h. FEHLINGSche Lsg. etwa ebenso stark wie d-Glucose, wird von Hypojodit nicht oxydiert, gibt eine blaue Orcinrk., desgleichen mit Phloroglucin u. einen positiven Ausfall der Rkk. von SELIWANOFF u. PINOFF. Von Hefe wird er nicht vergoren. Bei späteren Darst.-Vers. gelang die Trennung von  $\alpha$ -d-Glucuheptose u. d-Glucuheptulose nicht durch fraktionierte Krystallisation, sondern erst nach Oxydation der Aldose mit Br-W. in Ggw. von Ba-Benzoeat. — Das *Osazon der d-Glucuheptulose* ist ident. mit dem der d- $\alpha$ -Glucuheptose, aus absol. A. gelbe Nadeln vom F. 194—195° (Zers.). u.  $[\alpha]_D^{20} = -5,3^{\circ} \rightarrow +35,0^{\circ}$  (ein Teil Pyridin + 1,5 Teile absol. A.; c = 2; Endwert nach 96 Stdn.). Löslichkeit in Aceton bei 20° 0,0806 g bis 0,0814 g in 25 ccm. — Die Drehung der d-Glucuheptulose stimmt mit der von HUDSONS berechneten sehr gut überein. Vf. betrachtet dieses Ergebnis als Beweis für die Richtigkeit der Berechnungen HUDSONS, nach denen der  $\alpha$ -d-Glucufuranose eine Drehung von +67° zugeschrieben wird. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 2106—12. Mai 1930. Washington, Bureau of Standards.)

OHLE.

Jean Eiffont, *Über die chemische Natur der Amylose*. Nach MAQUENNE u. ROUX besteht die Stärke aus Amylopektin u. Amylose. Vf. zeigt, daß bei der Umwandlung der „künstlichen Stärke“ (amidon rétrogradé) in *Amylose* 22,2<sup>0</sup>/<sub>10</sub> löslicher, reduzierender Zucker, berechnet als Maltose, abgespalten werden. Die *Amylose* ist völlig unl. in sd. 80<sup>0</sup>/<sub>10</sub> A. Ihr Red.-Vermögen ändert sich nicht nach 1-std. Kochen mit 80<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. A., nimmt aber bei anhaltendem Kochen allmählich zu, wobei jedoch keine l. reduzierenden Stoffe entstehen. Die Amylose wird von Hefe nicht vergoren u. gibt kein krystallisiertes Osazon. Sie ist nicht einheitlich. Durch Behandlung mit W. bei verschiedenen Tempp. läßt sie sich in mehrere Fraktionen zerlegen, die zwar die gleiche Drehung,  $[\alpha]_D = +172^{\circ}$  bis +174° besitzen, aber verschiedenes Red.-Vermögen aufweisen, schwankend zwischen 8 u. 17,8<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Maltose. Auf Grund von C- u. H-Bestst. gibt Vf. der Amylose die Formel (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>12</sub>·H<sub>2</sub>O. Beim fortgesetzten Kochen ihrer



wss. Lsg. nimmt das Red.-Vermögen ständig zu bis zu 100% Maltose. Auf Grund dieser Beobachtungen nimmt Vf. an, daß die Stärke bei der Kleisterbdg. eine weitgehende Depolymerisation erfährt u. die sogenannte „künstliche Stärke“, die beim Altern des Kleisters entsteht, durch erneute Polymerisation hervorgeht. Sie hat den Charakter eines Hexosans u. wird als eine Art denaturierter Stärke betrachtet. Die daraus gewonnene Amylose ist dagegen kein Hexosan mehr, sondern ein reduzierendes Polysaccharid, welches in der natürlichen Stärke nicht enthalten ist. (Compt. rend. Acad. Sciences 190. 1170—72. 19/5. 1930.)

OHLE.

**Kurt Hess, Carl Trogus, Walter Osswald und Kurt Dziengel**, *Über die Beziehung von Acetylcellulose I zu Acetylcellulose II und über die Reversion von Hydratcellulose in natürliche Cellulose.* (Röntgenographische Untersuchungen an Cellulosederivaten. V.) (IV. vgl. C. 1930. I. 1123.) In einer vorangegangenen Mitt. III (C. 1929. II. 2667) ist festgestellt worden, daß es zwei durch ihren Gitterbau unterscheidbare Formen I u. II von Acetylcellulose gibt. Die jetzt vorliegende Unters. führt zu dem Ergebnis, daß die beiden Acetate I u. II reversibel ineinander überführbar sind. Die Abhängigkeit des Gleichgewichts zwischen beiden Formen von Temp. u. Lösungsm. wird auf Grund von Röntgenogrammen untersucht u. festgelegt. Da sich feststellen ließ, daß sich Acetylcellulose I überwiegend von natürlicher, Acetylcellulose II von Hydratcellulose ableitet, so sind mit den Gleichgewichtsbedingungen der beiden Formen von Acetylcellulose gleichzeitig die Bedingungen für die reversible Umwandlung von gewöhnlicher in Hydratcellulose gefunden. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 7. 1—16. März 1930. Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Chem.)

WAGNER.

**Carl Trogus, Kurt Hess und J. R. Katz**, *Über Gitteränderungen der Nitrocellulose.* (Röntgenographische Untersuchungen an Cellulosederivaten. VI.) (V. vgl. vorst. Ref.) Es wird röntgenograph. festgestellt, daß Nitrocellulose ebenso wie Acetylcellulose in Berührung mit organ. Fl. eine zum größten Teil reversible Gitteränderung erleidet. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 7. 17—24. März 1930. Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Chem.)

WAGNER.

**Kiso Kanamaru**, *Extraktion von reiner Cellulose aus Pflanzenrohstoffen.* II. Mitt. *Untersuchungen über die der Chlorierung vorhergehende Behandlung.* I. Die vorbereitende Behandlung soll die Fremdstoffe u. Nichtcellulosestoffe entfernen u. die Struktur der Zellwand aufquellen lassen, damit die Durchdringung mit Chlor erleichtert wird. Daher wurden die Wrkg. der Behandlung mit kochender 1%ig. NaOH-Lsg., konz. NaOH-Lsg. u. mit konz. CaCl<sub>2</sub>-Lsg. verglichen. Die Ergebnisse an Holzsägemehl (*Picea ajanensis*), das vorher mit Ä. u. A. extrahiert war, werden in einer Tabelle zusammengestellt: Die Vorbehandlung entfernt die Nichtcellulosestoffe u. bewirkt ein Aufquellen der Zellwand, ohne daß ein Verlust oder Abbau an Cellulose eintritt. Am besten taucht man das Cellulosematerial 48 Stdn. in konz. NaOH-Lsg. Diese Methode kann auch zur Best. von Cellulose verwendet werden. — Das Eintauchen von Cellulosematerial in konz. CaCl<sub>2</sub>-Lsg. (20—60%) bei 60° 72 Stdn. lang erhöht die Ausbeute u. Reinheit der Cellulose oder  $\alpha$ -Cellulose u. kürzt die Chlorierungsdauer ab. — Die von CROSS u. BEVAN vorgeschlagene Behandlung mit h. verd. NaOH-Lsg. vermindert die Ausbeute an Cellulose u.  $\alpha$ -Cellulose. — Um die in der  $\alpha$ -Cellulose noch zurückgehaltenen Pentosane zu entfernen, wendet Vf. seine Enzymmethode an. Das weiße Pulver, welches man durch Eingießen des W.-Auszuges von trockenem Malzmehl in A. erhält, wird zu einer Suspension von 1,2—1,3%  $\alpha$ -Cellulose in W. gegeben, so daß man eine 0,07—0,08%ig. Malzextraktlsg. erhält.  $p_H$  wird durch Hinzufügen von HCl auf 4—5 gehalten, u. die Lsg. 90 Stdn. im Brutschrank bei 35° aufbewahrt. Man erhält so eine vollkommen pentosanfreie  $\alpha$ -Cellulose. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 33. 78B—80B. März 1930. Kiriu, Techn. Hochsch.)

MICHEEL.

**Kiso Kanamaru**, *Extraktion von reiner Cellulose aus Pflanzenrohstoffen.* III. Mitt. *Untersuchungen über die der Chlorierung vorhergehende Behandlung.* II. (II. vorst. Ref.) Vf. stellt theoret. Beobachtungen an über die Wrkg. von konz. CaCl<sub>2</sub>-Lsg. bei einer optimalen Temp. (vgl. vorst. Ref.) auf Nichtcellulosestoffe, die durch Dispergierung aus dem Cellulosematerial entfernt werden, ohne daß ein Abbau oder eine Zers. der Cellulose eintritt. Diese experimentellen Befunde beruhen auf der Theorie der Dispergierung von Cellulose in konz. Neutralsalzlsgg. von P. P. v. WEIMARN u. auf der Quellungstheorie von I. R. KATZ. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 33. 80B. März 1930.)

MICHEEL.

**Kiso Kanamaru**, *Extraktion von reiner Cellulose aus Pflanzenrohstoffen.* IV. Mitt. *Untersuchungen über die der Chlorierung vorhergehende Behandlung.* III. (III. vgl.



vorst. Ref.) Es wird die Vorbehandlung am Reisstroh untersucht, bei dem diese Behandlung schon zu einer Extraktion der Cellulose wird. Am besten lassen sich die Nichtcellulosestoffe mit h. verd. NaOH entfernen, wobei aber ein teilweiser Verlust von Cellulose unvermeidlich ist. — Behandelt man bei 60° mit einer  $\text{CaCl}_2$ -Lsg. von 60%, so ist die Wrkg. schwächer als mit NaOH-Lsg., aber die extrahierte Cellulose nimmt zu, u. man braucht weniger Zeit auf die Chlorierung zu verwenden. — Bei Behandlung mit Malzextrakt tritt ein Gewichtsverlust von 6—8% ein (Pentosan). Die Ausbeute an Cellulose wird durch diese Behandlung erhöht, aber der  $\alpha$ -Cellulosegehalt sinkt. Es ist bemerkenswert, daß Cellulose durch die Behandlung mit Malzauszug in die alkalil. Form übergeht. — Aus Holz oder Stroh erhält man also durch die Behandlung mit Malzauszug eine Cellulose, die restlos frei von Pentosanen ist. (Vgl. II. Mitt.) (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 33. 81B—82B. März 1930.) MICHEEL.

Arthur Geoffrey Norman und Frederick Walter Norris, Studien an Pektinen. IV. Die Oxydation von Pektin mit Fentons Reagens und ihre Bedeutung für die Genese der Hemicellulosen. (III. vgl. C. 1929. II. 1803.) Pektin wird von  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Ggw. von Ferroacetat bei 20° nicht merklich angegriffen, dagegen oberhalb 30° sehr energ. unter erheblicher Temp.-Steigerung. Um ein Oxydationsprod. isolieren zu können, darf die Temp. 35° nicht übersteigen. Die Ausbeute an Oxydationsprodd. beträgt auch dann nur ca. 5%. Sie sind nicht einheitlich, bestehen aber ausschließlich aus Galaktose u. Galakturonsäure. Ihre Zus. entspricht polymeren Galaktosemono- u. -digalakturonsäureanhydriden. Sie ähneln den Hemicellulosen, speziell dem  $\epsilon$ -Galacton von SCHORGER u. SMITH. Aus W. mit A. amorphes weißes Pulver,  $[\alpha]_D^{20} = +162,9^\circ$  bis  $+161,0^\circ$ . Vff. schließen daraus, daß auch in der Natur die Hemicellulosen in ähnlicher Weise aus den Pektinstoffen hervorgehen. (Biochemical Journ. 24. 402—09. 1930. Birmingham, Univ.) OHLE.

Frank Valentine Lingood, Die Decarboxylierung von Pektin. Die Pektine lassen sich bereits beim Erhitzen mit W. unter Druck auf ca. 150° decarboxylieren, jedoch wird die  $\text{CO}_2$ -Abspaltung nur dann vollständig, wenn die entwickelte  $\text{CO}_2$  von KOH, welches sich in einem besonderen Gefäß befindet, absorbiert wird. Nach 48-std. Erhitzung wird Citruspektin fast völlig decarboxyliert, wobei ein in W. unl. den Hemicellulosen ähnliches Prod. entsteht, welches nur noch 6,2% Uronsäureanhydrid enthält. Daneben entstehen noch in W. l., stark reduzierende Stoffe, wahrscheinlich Zucker, die jedoch noch nicht identifiziert werden konnten. (Biochemical Journ. 24. 262—65. 1930. London, Imp. College of Science and Techn.) OHLE.

Geza Zemplén, Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Acetohalogenzucker. III. Mitt. Synthese der achtfach methylierten Cellobiose. (II. vgl. C. 1930. I. 1767.) Durch Kondensation eines Gemisches von 2,3,6-Trimethyl- $\alpha$ - u. - $\beta$ -methylglucosid u. Acetobromglucose mittels Hg-Acetat in sd. Bzl. u. wiederholte Methylierung des Rk.-Gemisches mit Dimethylsulfat u. Alkali wird ein Gemisch von Heptamethyl- $\alpha$ - u. - $\beta$ -methylcellobiosid, in W. l. Sirup vom Kp.<sub>0,3-0,5</sub> 220—230°,  $[\alpha]_D^{21} = +45,8^\circ$  (A.), gewonnen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 1820—23. 9/7. 1930. Budapest, Techn. Hochsch.) OHLE.

K. Smoleński, W. Włostowska und A. Młynarski, Untersuchungen über Pektinverbindungen. VIII. Über einige kolloidale Eigenschaften von Pektinverbindungen. (VII. vgl. C. 1928. II. 439.) Vff. untersuchten die kolloidalen Eigg. des sog. „Galakturonid“-Anteils der rohen, aus dem Fruchtfleisch der Rüben mittels A. abgeschiedenen Pektine. Das Fruchtfleisch wurde mit HCl-haltigem W. erwärmt; die Lsg. der Pektine wurde nach Abkühlen mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  neutralisiert, auf 20% Konz. eingedampft u. das Galakturonid mit A. ausgefällt. Es hatte folgende Zus.: 74,4% (8 Moll.) Polygalakturonsäuregruppen, 6,34% (3,8 Moll.) Methoxyl, 9,13% (3 Moll.)  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 8,53% (1 bis 1,1 Mol.) Araban, 7,0% (1 Mol.) Galaktan. SZ. (ccm n. NaOH) 103 =  $\sim 2$  Moll., EZ. 342,50 =  $\sim 6,5$  Moll.;  $[\alpha]_D^{20} = +190^\circ$ . Das Galakturonid enthält 8  $\text{CO}_2\text{H}$ -Gruppen, von denen 4 an  $\text{CH}_3\text{OH}$  gebunden, 2 an Ca u. Mg u. 2 frei sind. Die  $\text{pH}$  der Galakturonidlsg. ändert sich wenig mit der Konz. (in 2%/ig. Lsg. = 3,1); das Galakturonid verhält sich wie eine Puffersubstanz. Die Elektrotitrationsergebnisse sprechen ebenfalls für den Puffercharakter des Galakturonids. Die Lsgg. des Galakturonids zeigen eine höhere Viscosität, als Polygalakturonsäurelsgg.; sie ist am größten bei  $\text{pH} = 7$ . Temp.-Änderung hat auf die Viscosität der konz. Galakturonidlsg. einen größeren Einfluß, als bei verd. Lsgg. Das Maximum der Oberflächenspannung liegt ebenfalls bei  $\text{pH} = 7-7,5$ . Bereits geringe Galakturonidzusätze erniedrigen die Oberflächenspannung von W. sehr stark. Die Substanz hat sich auch als Schutzkolloid (untersucht an  $\text{BaCl}_2$  +



$\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) erwiesen. Vff. schließen, daß das Galakturonid den hydrophilen oberflächenakt. Stoffen zuzuzählen ist; es zeigt große Analogie mit Polygalakturonsäure. (Roczniki Chemji 10. 328—41. 1930. Warschau, Techn. Hochschule, Techn. Inst. f. Kohlenhydratforsch.)

SCHÖNFELD.

**Lothar Birckenbach** und **Karl Huttner**, *Über die Cyanabkömmlinge der flüchtigen Hydride.* (Zugleich 6. Mitt. über *Pseudohalogene.*) (5. vgl. C. 1929. II. 2327.) Ebenso wie man nach GRIMM Atomgruppen, die durch Einbau von H entstehen, mit den Elementen der folgenden Gruppen vergleichen kann; z. B. HF,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{u. CH}_4$  mit den Edelgasen, OH,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{u. CH}_3$  mit den Halogenen, so gilt ähnliches auch von den cyanhaltigen Elementen. „Gleichwertige cyanhaltige Pseudoatome sind einander chemisch ähnlich.“ Z. B.  $\equiv\text{C}-\text{CN}$  mit  $\equiv\text{N}$ ,  $\text{—C}(\text{CN})_2$  bzw.  $\text{—N—CN}$  mit  $\text{—O}$ ,  $\text{—C}(\text{CN})_3$ ,  $\text{—N}(\text{CN})_2$ ,  $\text{—O}(\text{CN})$  mit  $\text{—F}$ ,  $\text{C}(\text{CN})_4$ ,  $\text{N}(\text{CN})_3$ ,  $\text{O}(\text{CN})_2$ ,  $\text{F}(\text{CN})$  mit Ne. Von diesen an sich möglichen — zum größten Teil allerdings noch unbekanntem — Verb. werden die 1-, 2- u. nullwertigen behandelt. Die Wasserstoffverb. der in der Zusammenstellung genannten negativ einwertigen Gruppen sind starke Säuren, die freien Reste, soweit sie bekannt sind, verhalten sich wie Halogene. Nach den Zers.-Spannungen sind paarweise zugeordnet:  $\text{OCN}'$  u.  $\text{Cl}'$ ,  $\text{SCN}'$  u.  $\text{Br}'$ ,  $\text{SeCN}'$  u.  $\text{J}'$ . Zwischen Zers.-Spannung u. Mol.-Vol. der K-Halogenide besteht eine Linearbeziehung; das gleiche gilt von  $\text{KOCN}$ ,  $\text{KSCN}$  u.  $\text{KSeCN}$ , nicht aber für  $\text{O}(\text{CN})'$ ,  $\text{N}(\text{CN})''$  u.  $\text{C}(\text{CN})_3'''$ . Die CN-Abkömmlinge bilden swl., die  $\text{NO}_2$ -Derivv. ll. Ag-Salze. — Ähnliche Vergleichsmöglichkeiten zeigen sich bei den percyansubstituierten Verb. Insbesondere werden die Verhältnisse bei der Verseifung erörtert. In  $\text{ClCN}$  u.  $\text{BrCN}$  dürfte Cl bzw. Br die negative Komponente sein, es bildet sich mit Lauge Halogenid

u. Cyanat.  $\text{JCN}$  verhält sich nur z. T. als  $\text{J}^-\text{CN}^-$ , z. T. aber auch als  $\text{J}^+\text{CN}^-$ . Noch entschiedener wird die zweifache Umsetzungsmöglichkeit bei  $\text{S}(\text{CN})_2$  u.  $\text{Se}(\text{CN})_2$  betätigt. Es bildet sich neben  $\text{SCNH} + \text{HOCN}$  (I) auch II:  $\text{NaOSCN} + \text{NaCN}$ . Das unterrhodanigsaurer Salz ist allerdings nicht zu fassen, es reagiert sofort weiter. Noch stärker tritt III bei  $\text{Se}(\text{CN})_2$  in Erscheinung. Beim  $\text{Fe}(\text{CN})_2$  erfolgt nur noch II. Ebenso reagiert  $\text{P}(\text{CN})_3$  sowohl gemäß  $\text{P}(\text{CN})_3 \rightarrow \text{PH}_3 + 3 \text{HOCN}$  als auch nach  $\text{PO}_3\text{H}_3 + 3 \text{HCN}$ . Je mehr Lauge vorhanden ist, um so mehr findet die 2. Rk. statt. — Von den der *Sauerstoffgruppe* angehörigen Resten  $\text{—N}(\text{CN})$  u.  $\text{—C}(\text{CN})_2$ , Cyanamid u. Malonitril wurden die Dissoziationskonstanten der Wasserstoffverb. zu  $4 \cdot 10^{-11}$  bzw.  $5 \cdot 10^{-12}$  (vgl.  $\text{H}_2\text{O}$ :  $1 \cdot 10^{-14}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ :  $6 \cdot 10^{-8}$ ) bestimmt. Im Acetonitril  $\text{H}_3\text{C}(\text{CN})$  ist die Fähigkeit zur H-Abspaltung verschwunden. — *Raumchemisch* gilt, daß ebenso wie Alkalihydroxyde u. Hydride nahezu gleiches Mol.-Vol. haben, auch Cyanate u. Cyanide etwa gleichräumig sind. Daraus lassen sich Schlüsse über die Elektronenverteilung ziehen. Einige Schlußbemerkungen betreffen die Isosterie in Reihen wie  $\text{H}_3\text{C}-\text{CN}$ ,  $\text{H}_2\text{N}-\text{CN}$ ,  $\text{HO}-\text{CN}$ ,  $\text{FCN}$ . — Der Versuchsteil, der von **W. Stein** u. **F. Ensslin** mit bearbeitet ist, beschreibt Vers. über die Zers. von Schwefel-, Selen- u. Telluridcyanid, Phosphortricyanid mit Laugen. Ferner wurden eine Reihe von Zers.-Spannungen, Löslichkeiten sowie die D. von  $\text{NaCN}$  (1,595) gemessen. Einzelheiten im Original. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 190. 1—26. 23. 5. 1930.) KLEMM.

**Karl Huttner** und **Siegfried Knappe**, *Zur Raumchemie der Cyanabkömmlinge der flüchtigen Hydride.* (Zugleich 7. Mitt. in der von **L. BIRCKENBACH** u. Mitarbeitern begonnenen Untersuchungsreihe über *Pseudohalogene.*) (6. vgl. vorst. Ref.) Es wird die Darst. von mehr als 30 Verb. beschrieben, die im einzelnen nicht aufgezählt werden können, ferner werden deren Dichten gemessen. Aus den gemessenen Dichten u. Literaturwerten ergeben sich folgende Regelmäßigkeiten: Ebenso wie in der Reihe (HF) —  $\text{OH}_2$  —  $\text{NH}_3$  —  $\text{CH}_4$  die Mol.-Voll. (um je etwa 6 ccm) steigen, findet sich auch bei den CN-substituierten Derivv. ein Anstieg. Die Differenz beträgt zwischen Verb. der 4. u. 5. Gruppe [z. B.  $\text{C}(\text{CN})_3$  u.  $\text{N}(\text{CN})_2$  bzw.  $\text{C}(\text{CN})_2$  u.  $\text{N}(\text{CN})$  bzw.  $\text{C}(\text{CN})$  u. N] 21—24 ccm, zwischen solchen der 5. u. 6. 18—20 u. zwischen der 6. u. 7. 14 bis 16,6 ccm. Die an C gebundenen CN-Gruppen nehmen also mehr Raum ein als die an O gebundenen. — Die Differenz zwischen  $\text{HOCN}$  u.  $\text{NH}_2\text{CN}$  bzw.  $\text{NH}_2\text{CN}$  u.  $\text{CH}_3\text{CN}$  beträgt 7 bzw. 8 ccm. — Zwischen  $\text{OCN}$ - u. F-,  $\text{SCN}$ - u. Cl- u.  $\text{SeCN}$ - u. Br-Salzen mit jeweils gleichem Kation finden sich Differenzen von 14—19 ccm. Strenge Regelmäßigkeiten sind nicht festzustellen. Nur für Na- u. Pb-Verb. läßt sich eine Linearbeziehung formulieren, nach welcher sich das Vol. der Pseudohalogenide aus dem der Halogenide entwickeln läßt. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 190. 27—37. 23/5. 1930.) KLEMM.

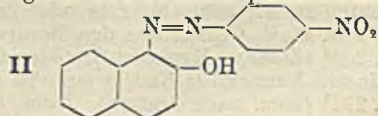
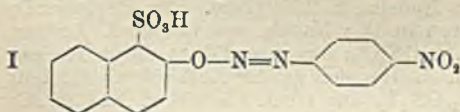


Lothar Birckenbach und Karl Huttner, *Über die Beweglichkeit der Pseudohalogenionen der Cyanabkömmlinge der flüchtigen Hydride* [OCN, SCN, SeCN, N(CN)<sub>2</sub>, C(CN)<sub>3</sub>] und die Beweglichkeit des Azidions. (Zugleich 8. Mitt. über Pseudohalogene.) (7. vgl. vorst. Ref.) Aus den — z. T. gemeinsam mit W. Stein — bei 25 u. 18° gemessenen Leitfähigkeiten der Na- u. K-Salze werden die Beweglichkeiten der Anionen abgeleitet. Bei den Halogenen steigt die Beweglichkeit stark vom F<sup>-</sup> zum Cl<sup>-</sup>, ein wenig zum Br<sup>-</sup>, J<sup>-</sup> hat dann wieder den Wert von J<sup>-</sup>. Das ist aus dem Zusammenwirken von Ionengröße u. Hydratation leicht zu verstehen. Das gleiche Verh. findet man in der Reihe OCN<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, SeCN<sup>-</sup>. Aber trotz der Ähnlichkeit der Mol.-Voll. von Cl<sup>-</sup> u. OCN<sup>-</sup>-Salzen ist die Beweglichkeit von OCN<sup>-</sup> — im Zusammenhang mit der gestreckten Gestalt — niedriger als die von Cl<sup>-</sup>. — In der Reihe OCN', N(CN)<sub>2</sub>', C(CN)<sub>3</sub>' sinkt mit der Zunahme des Mol.-Vol. die Beweglichkeit. — HSeCN, HSCN, HN(CN)<sub>2</sub>, HC(CN)<sub>3</sub> reichen in ihrer Säurestärke an die der Halogenwasserstoffe heran. — Die Beweglichkeiten der isomeren Ionen bei 25° N<sub>3</sub>' (66,9) u. OCN' (63,2) sind nicht gleich. Auch sind die Zers.-Spannungen (1,8 bzw. 2,0 Volt) etwas verschieden. Weitere Einzelheiten — auch über die Messungen — im Original. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 190. 38—47. 23/5. 1930. Clausthal, Bergakademie.) KLEMM.

E. I. Orlow, *Die Einwirkung von carbaminsauren Salzen auf Formaldehyd*. 5 g Glykokoll wurden in 50 ccm W. gel., bei 0° mit CO<sub>2</sub> gesätt., mit Kalkmilch neutralisiert (Phenolphthalein als Indicator) filtriert u. 6 g Formaldehyd (39%ig. Lsg.) zugegeben. Nach einiger Zeit wurde mit Methylalkohol verd., nach einigen Tagen filtriert u. der Methylalkohol im W.-Bad bei 50—60° entfernt. Der Rückstand gelatiniert zunächst u. scheidet bald darauf einen farblosen krystall. Nd. ab, ll. in W. u. A. Aus der Analyse schließt Vf. auf nebenstehende Formel, wobei die 2 CH<sub>2</sub>O als Glykolaldehyd vorliegen sollen. Alanin gibt wie oben behandelt ein analoges Rk.-Prod. (Ukrain. chem. Journ. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal] 4. 521—24. 1929. Charkow.) TAUBE.

R. F. Hunter, *Notiz über einige Versuche, Phenylthiocarbimid mit den Hydriden des Arsens und Phosphors zu kondensieren*. Der Vers., Phenylsenföhl mit PH<sub>3</sub> u. AsH<sub>3</sub> zu C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-NH·CS·AsH<sub>2</sub> u. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-NH·CS·PH<sub>2</sub> zu vereinigen u. diese Verb. zu AsH<sub>2</sub>-u. PH<sub>2</sub>-Deriv. des Benzthiazols zu kondensieren, war erfolglos; Phenylsenföhl reagiert nicht mit PH<sub>3</sub> u. AsH<sub>3</sub>. (Chem. News 141. 50—51, 25/7. 1930. Brighton Technical College. Sussex.) OSTERTAG.

Hans Th. Bucherer und Gyranó Tama, *Über die Bildung von Diazooxyverbindungen. Ein Beitrag zur Mechanismus der Azofarbstoffkupplung*. Zur näheren Unters. gelangte die schon früher von BUCHERER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 42 [1909]. 43) hergestellte Diazooxyverb. der Formel I, welche sich außerordentlich leicht in das Pararot II umlagert u. dieses unter Bedingungen, die eine direkte Kupplung nicht gestatten. I in analysenreiner Form in Substanz zu gewinnen, erwies sich als unmöglich (vgl. WAHL u. LANTZ, C. 1923. III. 1361). Der sichere Nachweis von I in Lsgg. durch Umlagerung in Pararot gelingt nur, wenn die bicarbonatalkal. Lsg. äquimolekularer Mengen 2,1-Naphtholsulfonsäure u. p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid in überschüssige Säure eingetragen wird, nicht aber durch Ansäuern derselben Lsg. Die Stabilisierung der bicarbonatalkal. Lsg. des Diazooxykörpers gelingt mit CaCl<sub>2</sub>, indem hierdurch das Auftreten alkal. Rk. vermieden wird. Derartig stabilisierte Lsgg. sind noch nach 36 Stdn. auf der Faser entwicklungsfähig. — Die Bildungszeit der Diazooxyverb. messen Vf., indem sie je einen Tropfen der äquimolekularen Lsgg. von 2,1-Naphtholsulfonsäure u. p-Nitrodiazoniumsalz sich zuerst treffen u. dann vereinigt in eine Schale mit Salzsäure fallen lassen. Aus der Fallhöhe, bei der gerade noch Pararotbildung eintritt, kann die Geschwindigkeit abgeleitet werden. Wird eine wss. Aufschlammung des Diazoniumsulfates in 25% KOH eingetragen, so entsteht über eine violette Zwischenstufe eine kanariengelbe Substanz der Zus. C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>SK. Ähnliche Diazooxykörper wie I konnten auch aus β-Dinaphtholmethan u. α-Chlor-β-naphthol hergestellt werden. Bzgl. der verschiedenen Rk.-Möglichkeiten zwischen p-Nitrobenzol-





diazoniumchlorid u. 2,1-Naphtholsulfonsäure bei verschiedener Alkalität bzw. Acidität des Mediums muß auf ein Schema im Original hingewiesen werden.

Versuche. Aus diazotiertem p-Nitranilin u. 2,1-Naphtholsulfosäure in salzsaurer Lsg. *p*-Nitrosodiazonium-2,1-naphtholsulfonat,  $C_{18}H_{11}O_6SN_3$ , helloranges, ziemlich haltbares Pulver, Zers. im geschlossenen Gefäß bei 90–100°, bei raschem Erhitzen explosionsartiger Zerfall. Analog *p*-Diphenyltetrazonium-2,1-naphtholsulfonat, *o,o'*-Dimethoxy-*p,p'*-diphenyltetrazonium-2,1-naphtholsulfonat u. *m*-Nitro-*p*-toluoldiazonium-2,1-naphtholsulfonat. Der Zerfall der Diazoxyverb. I in bicarbonatalk., sodaalkal., Na-Acetat u. kaliumcarbonatalkal. Lsgg. ist in Kurven dargestellt. Durch Eintragen einer Aufschlammung von *p*-Nitrosodiazonium-2,1-naphtholsulfonat in 30% NaOH eine Verb.  $C_{18}H_{10}O_6N_3SNa + H_2O$ , aus Methylalkohol gelbe Nadeln vom F. 295–300°, u. hieraus durch Erhitzen mit HCl die Verb.  $C_{18}H_{11}O_6N_3 + 2 H_2O$  aus W.-Methylalkohol, F. 310–315°. (Journ. prakt. Chem. [2] 127. 39–76. Juli 1930.)

TAUBE.

Ahmad Zaki, Oxydation von *p*-Aminophenyltrimethylammoniummethylsulfat und einigen quaternären Ammoniumderivaten. VI. wollte die meta-dirigierende Kraft der Nitro- u. der quaternären Ammoniumgruppe in ein u. demselben Ring bei der Nitrierung von *p*-Nitrophenyltrimethylammoniumsalzen miteinander vergleichen. Indes mißlang schon die Synthese dieses Salzes. Methylsulfat u. *p*-Nitrodimethylanilin reagierten überhaupt nicht miteinander; mit Methyljodid erfolgte bis 120° keine Rk., bei 165° trat Verkohlung ein. *p*-Aminophenyltrimethylammoniumchlorid wurde der oxydierenden Einw. von CAROSCHER Säure ausgesetzt; statt des erwarteten Nitrosoprod. erhielt man eine Azoxyverb., die bei der Nitrierung die Nitrogruppe in *o*-Stellung aufnahm. *p*-Nitroanilin gab bei der Oxydation mit CAROSCHER Säure leicht *p*-Nitrosodinitrobenzol, wobei als Zwischenprod. *p*-Nitrophenylhydroxylamin (BAMBERGER u. TSCHIRNER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 32 [1899]. 1675) entsteht. Aus elektronentheoret. Gründen folgte VI., daß die meta-dirigierende Kraft der quaternären Ammoniumgruppe größer ist als die der Nitrogruppe. — Im Gegensatz zur *p*-Verb. reagierten *o*- u. *m*-Nitrodimethylanilin mit Methylsulfat bzw. -jodid, die *m*-Verb. in der Kälte, die *o*-Verb. in der Wärme unter Druck (Monatsh. Chem. 19 [1898]. 636); das gleiche gilt für die Löslichkeit in Säuren. *p*-Dimethylaminobenzaldehyd, *p*-Aldehydophenyltrimethylammoniummethylsulfat u. Nitrosodimethylanilin kondensierten leicht mit Diketohydrinden u. mit *p*-Aminophenyltrimethylammoniumchlorid.

Versuche. Pseudomethylsulfat des Nitrosodimethylanilins,  $C_{10}H_{18}O_5N_2S$ , aus Nitrosodimethylanilin u. Methylsulfat in molekularen Mengen; dunkelrotes Öl; kochendes Alkali macht eine flüchtige, nach Dimethylamin riechende Base frei. — *p*-Acetamidophenyltrimethylammoniummethylsulfat,  $C_{12}H_{20}O_5N_2S$ , aus *p*-Acetamidodimethylanilin u. Methylsulfat in Bzl. durch 10 Min. langes Kochen; Krystalle aus A., F. 165°. — *p*-Aminophenyltrimethylammoniummethylsulfat,  $C_{10}H_{18}O_4N_2S$ , aus vorst. Verb. u. konz. HCl, 2½ Stdn. auf dem W.-Bad. — *p*- $\alpha$ -Naphtholazophenyltrimethylammoniumperchlorat,  $C_{19}H_{20}O_5N_3Cl$ , aus vorst. Verb. u. mit Soda neutralisiert u. mit  $\alpha$ -Naphthol in Sodalsg. behandelt wurde; nach mehreren Stdn. wurde Perchlorsäure zugesetzt, rote Nadeln aus 90%ig. A., F. 247° (Zers.). — *p*- $\beta$ -Naphtholazophenyltrimethylammoniumperchlorat,  $C_{19}H_{20}O_5N_3Cl$ , analog vorst. Verb., F. 267° (Zers.). — *p*- $\alpha$ -Aminonaphthalinazophenyltrimethylammoniumchlorid,  $C_{19}H_{22}N_4Cl_2$ , aus einer analog diazotierten Lsg. u.  $\alpha$ -Naphthylamin in verd. HCl; lange, rotviolette Nadeln aus verd. alkoh. HCl; F. 196° (Zers.). — *p*-Dimethylaminobenzolazophenyltrimethylammoniumperchlorat,  $C_{17}H_{24}O_8N_4Cl_2$ , aus Nitrosodimethylanilin u. *p*-Aminophenyltrimethylammoniumchlorid durch Kochen in salzsaurer Lsg. u. Zugeben von HClO<sub>4</sub>; lange, braune Nadeln aus verd. HClO<sub>4</sub>. — *p*-Dimethylaminobenzyliden-*p*-aminophenyltrimethylammoniumperchlorat,  $C_{18}H_{25}O_8N_4Cl_2$ , aus *p*-Dimethylaminobenzaldehyd u. *p*-Aminophenyltrimethylammoniumchlorid in HCl durch Kochen, Eindampfen u. Versetzen mit HClO<sub>4</sub>; orangefarbene Nadeln aus verd. HClO<sub>4</sub>; F. 253° (Zers.). — Azoxybenzol-*p,p'*-bistrimethylammoniumchlorid,  $C_{18}H_{26}ON_4Cl_2$ , aus *p*-Aminophenyltrimethylammoniumchlorid (vgl. oben) u. dem Ammoniumsalz der CAROSCHER Säure (WILLSTÄTTER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 42 [1909]. 1842); tief rotbraune Lsg.; Perchlorat,  $C_{18}H_{26}O_8N_4Cl_2$ , aus den Komponenten in A.; gelbe bis rote oder braune Nadeln, F. 268° (Zers. oder Explosion!); Pikrat,  $C_{30}H_{30}O_{15}N_{10}$ , aus den Komponenten in W.; Nadeln aus viel verd. Aceton; F. 244° (Zers. u. Explosion!); Chlorid,  $C_{18}H_{26}ON_4Cl_2$ , aus dem Pikrat durch Kochen mit viel konz. HCl; Nadeln aus viel absol. A., die sich an der Luft schnell röteten; F. 252° (Zers. nach Sintern); Jodid,  $C_{18}H_{26}ON_4J_2$ , aus vorst. Chlorid u. NaJ in A.;



orange Plättchen aus viel Methylalkohol, F. 198° (Zers.); Vf. bestimmt die Azoxygruppe titrimetr. mittels  $TiCl_3$ ; Nitrat,  $C_{18}H_{26}O_7N_6$ , aus vorst. Salzen u.  $HNO_3$  beim Eindampfen zur Trockne; orange, nadelförmige Prismen aus W.-freiem Methylalkohol; F. 220—222° (Zers.). — *Dinitroazoxybenzol-p,p'-bistrimethylammoniumperchlorat*,  $C_{18}H_{24}O_{13}N_6Cl_2$ , aus vorst. Verb. u. einem Gemisch von  $HNO_3$  u.  $H_2SO_4$  durch 1½-std. Kochen; nach Neutralisieren mit Soda u. Versetzen mit Perchlorsäure braune Krystalle, aus wss. A. umkrystallisierbar; F. 265° (Zers.); Chlorid,  $C_{18}H_{24}O_6N_6Cl_2$ , rotbraune Plättchen, die unter Zers. schmelzen. — *Kondensationsprod. aus Diketohydrinden u. Nitrosodimethylanilin*,  $C_{17}H_{14}O_8N_2$ , durch 5-minütiges Kochen in absol. A.; blutrote Krystalle; F. 210° (Zers.). — *Kondensationsprod. aus Diketohydrinden u. p-Dimethylaminobenzaldehyd*,  $C_{18}H_{15}O_8N$ , Krystalle aus A., F. 99—100° (vgl. NOELTING u. BLUM, Ber. Dtsch. chem. Ges. 34 [1901]. 2467). — *Kondensationsprod. aus Diketohydrinden u. p-Aldehydophenyltrimethylammoniummethylsulfat*,  $C_{20}H_{21}O_6NS$ ; tieforange Nadeln; F. 243° (Zers.). — *p-Aldehydophenyltrimethylammoniummethylsulfat*,  $C_{11}H_{17}O_5NS$ , aus p-Dimethylaminobenzaldehyd u. reinem, trockenem Methylsulfat; lange gelbe Nadeln aus h. Methylalkohol; F. 138—139°; Perchlorat,  $C_{10}H_{14}O_6NCl$ , aus vorst. Verb. u.  $HClO_4$ ; gelbe Plättchen aus verd.  $HClO_4$ ; F. 140—141°. — *Benzylidenanilin-p,p'-bistrimethylammoniumperchlorat*,  $C_{19}H_{27}O_6N_3Cl_2$ , aus p-Aminophenyltrimethylammoniumchlorid u. p-Aldehydophenyltrimethylammoniummethylsulfat durch Kochen in salzsaurer Lsg. u. Versetzen mit  $HClO_4$ ; dünne gelbe Nadeln; Rotfärbung bei 240°; in der Flamme explosiv. — *p,p'-Tetramethyldiaminoazoxybenzoldimethylsulfat*,  $C_{13}H_{28}O_7N_4S_2$ , aus den Komponenten; Perchlorat u. Pikrat vgl. oben. — *m-Nitrophenyltrimethylammoniummethylsulfat*,  $C_{10}H_{10}O_6N_2S$ , aus m-Nitrodimethylanilin u. Methylsulfat in Bzl. auf dem W.-Bad; dünne Nadeln aus wss. A.; F. 220°; Pikrat,  $C_{15}H_{15}O_9N_3$ , gelbe Prismen, F. 150°; Perchlorat,  $C_9H_{13}O_6N_2Cl$ , Nadeln, F. 230—232° (Zers.); Jodid,  $C_9H_{13}O_2N_2J$ , Nadeln, F. 202°. — *Phenyltrimethylammoniummethylsulfat*,  $C_8H_{13}O_4NS$ , aus Dimethylanilin u. Methylsulfat in Benzol; Nadeln aus Aceton; Perchlorat  $C_8H_{14}O_4NCl$ ; Nadeln. (Journ. chem. Soc., London 1930. 1078—84. Mai. Manchester u. London, Univ.)

A. HOFFMANN.

F. F. Blicke und F. D. Smith, *Die Eigenschaften und der molekulare Zustand einiger organischer Arsenverbindungen*. Bei Unterss. über einfache arom. As-Verbb. wurde überraschenderweise gefunden, daß Arsenobenzol u. einige seiner Analogen in reinem Zustand farblose, an der Luft beständige Substanzen sind, während in der Literatur meist das Gegenteil angegeben wird (vgl. z. B. MASCHMANN, C. 1926. II. 746; PALMER u. SCOTT, C. 1928. I. 1852). Vf. konnten feststellen, daß Lsgg. von Arsenobenzol bei Ggw. von Spuren gewisser Substanzen momentan anfangen,  $O_2$  zu absorbieren u. in einigen Fällen ungefähr die zur Bldg. von  $C_6H_5 \cdot AsO$  nötige Menge verbrauchen. Die  $O_2$ -Aufnahme wird nach bisherigen Beobachtungen durch  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $HJ$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $(C_6H_5)_2AsBr$ ,  $(C_6H_5)_2AsJ$ ,  $C_6H_5 \cdot AsCl$ ,  $C_6H_5 \cdot AsBr$ ,  $C_6K_5 \cdot AsJ_2$  u.  $(C_6H_5)_3CBr$  bewirkt. Auf Anwesenheit von Verunreinigungen (wenn auch spurenweise) in den früher beschriebenen Präparaten deuten auch die Farbe u. der viel zu niedrige F. Die Verunreinigungen können durch unvollständige oder durch zu weitgehende Red. der Arsinsäuren oder Arsinoxyde in die Arsenoverbb. hineingelangen. Im ersten Falle können Verbb.  $R \cdot As(OH) \cdot As(OH)R$ , im letzteren Falle Verbb.  $R \cdot AsH \cdot AsH \cdot R$  oder  $R \cdot AsH_2$  gebildet werden; natürlich kommen auch noch anorgan. Verbb. oder z. B.  $C_6H_5 \cdot AsCl_2$  in Betracht. — Viele arom. Arsenverbb. liegen in Lsg. in assoziiertem Zustand vor. Mol.-Gew.-Bestst. haben gewisse Regelmäßigkeiten ergeben. Verbb., die das As einfach an andere Atome als As gebunden enthalten, sind gegen  $O$  beständig u. geben n. Mol.-Gew.:  $(C_6H_5)_2AsJ$ ,  $C_6H_5 \cdot AsCl_2$ ,  $(C_6H_5)_3As$ ,  $(C_6H_5)_2As \cdot O \cdot As(C_6H_5)_2$  u. die entsprechenden p-Tolyl- u.  $\alpha$ -Naphthylderivv., sowie  $(C_6H_5)_2As \cdot S \cdot As(C_6H_5)_2$ . Verbb., in denen As doppelt an As oder andere Atome gebunden ist, reagieren in reinem Zustand nicht mit  $O_2$  u. sind in Lsg. assoziiert:  $C_6H_5 \cdot AsO$ , p- $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot AsO$ , p- $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot AsO$ ,  $C_6H_5 \cdot AsS$ ,  $C_6H_5 \cdot As : NH$ ,  $C_6H_5 \cdot As : As \cdot C_6H_5$  u. die p-Tolyl- u. p-Methoxyphenylverbb. Verbb. mit einfacher As-As-Bindung reagieren momentan mit Sauerstoff; das Mol.-Gew. scheint Dissoziation in Radikale mit zweiwertigem As anzudeuten:  $R_2As \cdot AsR_2$  (BLICKE u. SMITH, C. 1929. II. 1401) u.  $R \cdot AsJ \cdot AsJ \cdot R$  (Verbb. dieses Typs sollen demnächst beschrieben werden).

Versuche. *Phenylarsinoxyd*. Man reduziert Phenylarsinsäure in konz.  $HCl$  mit  $SO_2$  u. etwas  $KJ$  zu Phenylchlorarsin, setzt dieses tropfenweise zu überschüss. wss. Alkali, filtriert u. fällt mit  $NH_4Cl$ . F. 142—144° (aus Chlf. durch Ä.). — *Phenylarsinsulfid*,  $C_6H_5 \cdot AsS$ . Aus Phenylchlorarsin u.  $H_2S$  in A. Krystalle aus Brom-

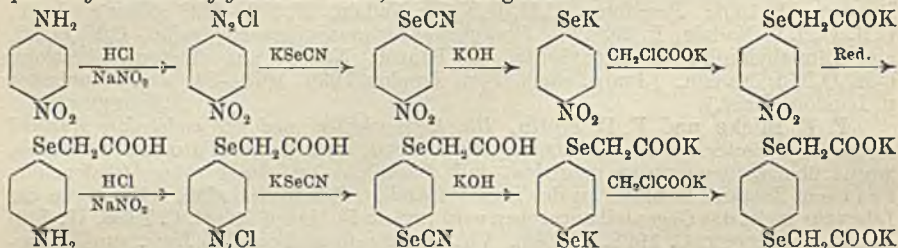


benzol. F. 174—176°. — Zur *Best. von S* wurde das Verf. von WOLESENSKY (C. 1929 I. 453) etwas modifiziert. As läßt sich in der gleichen Probe bestimmen, wenn man nach dem Vertreiben der  $\text{HNO}_3$  salzsaures Hydrazin, konz.  $\text{HCl}$  u. etwas  $\text{KBr}$  zugibt, das  $\text{AsCl}_3$  abdestilliert u. mit  $\text{KBrO}_3$  titriert; im Rückstand zerstört man Hydrazin mit  $\text{HNO}_3$ , kocht, bis  $\text{HClO}_4$ -Dämpfe auftreten u. verfährt zur *Best. von S* weiter wie l. c. angegeben. Bei Abwesenheit von S bestimmt man As nach Entfernung der  $\text{HNO}_3$  durch Red. mit  $\text{SO}_2$  u. Titration des  $\text{As}^{\text{III}}$  mit  $\text{KBrO}_3$ ; Indicator Methylorange. — *Arsenoverbb.* durch Red. der Aryldichlorarsine in Aceton mit 50%ig. Unterphosphorigsäure. Man kristallisiert aus Brombenzol. Die Prodd. sind f a r b l o s; gefärbte Nebenprodd. wurden nicht erhalten. — *Arsenobenzol*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{As}_2$ . F. 212—213°. — *p-Arsenotoluol*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{As}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{As} : \text{As} : \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ . F. 218—219°. — *p-Arsenoanisol*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{As}_2 = \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{As} : \text{As} : \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$ . F. 230—232°. — Verss. über Aufnahme von Sauerstoff durch Arsenobenzol in Brombenzollsg. unter dem Einfluß gewisser Katalysatoren u. Mol.-Gew.-Best. an verschiedenen As-Verbb. s. Original. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 2946—51. Juli 1930. Ann. Arbor [Michigan]. Univ.) Og.

W. Ipatjew, G. Rasuwajew und A. Ssisow, *Synthese des  $\alpha$ -Chlorstyryldichlorarsins.* (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 61. 1869—74. 1929. — C. 1930. I. 1293.)

SCHÖNFELD.

Otto Behaghel, *Polymorphe organische Selenverbindungen.* Die den C. 1927. I. 1156 beschriebenen S-Verbb. analog gebauten Se-Verbb. werden auf ihre Fähigkeit untersucht, ebenso wie diese in isomeren Formen zu kristallisieren. Die *Selenglykolsäurederiv.* wurden nach den früher (BEHAGHEL u. ROLLMANN, C. 1930. I. 360) beschriebenen Verf. hergestellt. Der Weg, der zu der als Vergleichssubstanz notwendigen *p-Phenylbisselenglykolsäure* führt, ist der folgende:



Bei der Unters. der Diselenosäure stellte es sich heraus, daß sie anscheinend nicht wie die entsprechende S-Verb. in zwei Modifikationen auftritt; auch die *p*-Phenylselenothiodiessigsäure konnte nicht in zweierlei Formen erhalten werden. Ebenso ergebnislos verlief die Unters. der verschiedensten anderen Selenglykolsäurederiv.; auch einige Mono- u. Diselenide wurden in die Unters. mit einbezogen. Das einzige positive Resultat wurde mit *Diselenodiglykolsäure* erhalten, also an einer Substanz, deren analoge S-Verb. keine polymorphen Modifikationen zeigt. Darst. nach BEHAGHEL u. ROLLMANN (C. 1930. I. 32). Der Schmelzfluß läßt auf das Vorhandensein von drei verschiedenen Formen schließen, einer „weißen“, einer „bunten“ u. einer „gelben“ Form. Für das Auftreten von polymorphen Formen bei gleichgebauten S- u. Se-Verbb. läßt sich nach diesen Verss. keinerlei Beziehung angeben. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 29. 230—33. 1930. Gießen, Chem. Inst. d. Univ.) LESZ.

M. S. Kharasch und H. S. Isbell, *Die Chemie der organischen Goldverbindungen.* I. *Aurochloridcarbonyl und eine Methode zur Verknüpfung von Kohlenstoff mit Kohlenstoff.* Organ. Goldverb. lassen sich bisher nur mit Hilfe von Grignardverb. darstellen. Organ.  $\text{Au}^{\text{I}}$ -Verbb., die sich in organ. Fl. l., sind nicht bekannt. Da  $\text{PtCl}_2$ -Carbonyl sich in organ. Fl. l., wurde die Einw. von CO auf Goldsalze untersucht. CO gibt mit  $\text{AuCl}$  in W. kolloidale Goldlsg. (DONAU, Monatsh. Chem. 26 [1905]. 525), bei Abwesenheit von W. Au u.  $\text{COCl}_2$  (DIEMER, Journ. Amer. chem. Soc. 35 [1913]. 550). Die Verss. von DIEMER wurden nun bei niedrigerer Temp. (100°) wiederholt.  $\text{AuCl}_3$  geht hierbei zunächst in  $\text{AuCl}$  über, das weiter mit CO Aurochloridcarbonyl liefert. Es ist gleichgültig, ob man von  $\text{AuCl}$  oder von  $\text{AuCl}_3$  ausgeht.  $\text{AuBr}_3$  gibt nur eine geringe Menge Krystalle,  $\text{Au}_2\text{J}_3$  reagiert nicht. *Aurochloridcarbonyl*  $\text{AuCl} + \text{CO}$  (vgl. MANCHOT u. GALL, C. 1926. I. 611) entsteht beim Leiten eines raschen CO-Stroms über  $\text{AuCl}$  oder  $\text{AuCl}_3$  bei 110° in ca. 20%ig. Ausbeute, ein großer Teil zers. sich in Au, CO u.  $\text{COCl}_2$ . Ein Vers., das Au durch  $\text{Cl}_2$  wieder in  $\text{AuCl}_3$  umzuwandeln,







*Athyl-p-toluolsulfonimidodisulfid-p-toluolsulfonylimin*,  $C_{16}H_{20}O_4N_2S_3$  (III); 1. aus Äthylmercaptan in NaOH u. Toluolsulfonsäurechloramid in W.; nach einer Stde. mit verd.  $H_2SO_4$  ansäuern, Nd. mit Sodalg. extrahieren u. durch Ansäuern ausfällen; 2. aus Äthylthioessigsäure in alkal. Lsg. u. Toluolsulfonsäurechloramid in W.; nach 3 Tagen wird filtriert u. das Filtrat angesäuert; Krystalle aus A.; F. 189° (Zers.); daneben *p-Toluolsulfonamid*,  $C_7H_7O_2NS$ , u. ein *neutraler Körper*  $C_{16}H_{18}O_4NCl_2S_2$ ; Verseifen von III mit 50%/ig.  $H_2SO_4$  oder konz. HCl führt zu *p-Toluolsulfonamid*. — Säure I (R =  $C_2H_5$ );  $C_{16}H_{16}O_4N_2S_3$ , aus III in alkal. Lsg. u.  $KMnO_4$  in gesätt. Lsg.; nach Durchleiten von  $SO_2$  zur Lsg. des  $MnO_2$  wird mit verd.  $H_2SO_4$  angesäuert; Krystalle aus A.; F. 275—276° (Zers.). — *p-Sulfonamidobenzoessäure*,  $C_7H_7O_4NS$ , aus vorst. Verb. beim Erhitzen mit konz. HCl am Rückflußkühler; F. 284—285°. — *Athyl-p-toluolsulfonylsulfonimid*,  $C_8H_{13}O_3NS$ , aus III u. Methylsulfat in so viel NaOH, daß die Lsg. dauernd alkal. bleibt; nach Ansäuern Krystalle aus A.; F. 120°. — *p-Toluolsulfon-dimethylamid*,  $C_9H_{13}O_2NS$ , neben vorst. Verb. — *Phenyl-p-toluolsulfonimidodisulfid-p-toluolsulfonylimin*,  $C_{20}H_{20}O_4N_2S_3$  (III<sub>1</sub>); 1. aus Thiophenol in verd. wss. NaOH u. *p-Toluolsulfonsäurechloramid* in w. W.; Nd. von *Diphenyldisulfid*,  $C_{12}H_{10}S_2$ , F. 61—62°, aus dem w. Filtrat fallen Krystalle des *Na-Salzes*,  $C_{20}H_{19}O_4N_2S_3Na$ , F. 226°, das durch Säuren zerlegt wird; 2. aus denselben Prodd. in Eg., 15 Min. auf dem Dampfbad, dann Eingießen in W.; Diphenyldisulfid wird aus dem Nd. mittels Bzl. extrahiert, u. der Rückstand mit w. verd.  $H_2SO_4$  behandelt; 3. analog wie 2., aber in Pyridin; beim Eingießen in W. scheidet sich nur Diphenyldisulfid ab; das Prod. III<sub>1</sub> wird aus der wss. Pyridinlsg. mittels Säure abgeschieden; 4. aus Phenylthioessigsäure in alkal. Lsg. u. Toluolsulfonsäurechloramid in W.; nach 30 Min. langem Erwärmen wird abgekühlt u. dekantiert, aus dem Rückstand Diphenyldisulfid mittels Bzl. extrahiert; das zurückbleibende Na-Salz wird durch Säuren zerlegt; Krystalle, F. 152—153°. Verseifen mit konz. HCl liefert *p-Toluolsulfonamid*, Benzolsulfonsäure u. Diphenyldisulfid. — Säure I<sub>1</sub> (R =  $C_6H_5$ );  $C_{20}H_{16}O_4N_2S_3$ , aus III<sub>1</sub> u.  $KMnO_4$  in alkal. Lsg. analog I (R =  $C_2H_5$ ); Krystalle aus A.; F. 201° (Zers.); Verseifung liefert *p-Sulfonamidobenzoessäure*. — III<sub>1</sub> liefert mit Methyljodid oder Methylsulfat *p-Toluolsulfonmonomethyl- u. -dimethylamid* (vgl. oben). (Journ. chem. Soc., London 1930. 1225—32. Mai. Battersea, Polytechnicum.)

A. HOFFMANN.

**P. Brenans und K. Yeu**, *Bromdijodphenole, symmetrische Trihalogenverbindungen*. (Vgl. C. 1928. I. 2710. II. 650.) Das für die folgende Verb. notwendige *2,4-Dijodphenol* wurde nach BRENANS (Compt. rend. Acad. Sciences 132 [1901]. 831) dargestellt u. vom gleichzeitig gebildeten *2,4,6-Trijodphenol* durch Dampfdest. getrennt. F. 71—72°. *Acetylderiv.*, F. 71°. Das *Trijodphenol* wird durch 1-std. Kochen mit 1 Teil Zn-Staub in 4 Teilen Eg. größtenteils zum *2,4-Dijodphenol* reduziert, dieses wieder durch Dampfdest. isoliert. — *6-Brom-2,4-dijodphenol*,  $C_6H_3OBrJ_2$ . Lsg. von 10,38 g des vorigen in 60 ccm Eg. bei 25° mit Lsg. von 5 g Br in 10 ccm Eg. versetzen, nach einigen Stdn. Krystalle abfiltrieren, Mutterlauge mit W. fällen, Br mit  $SO_2$  entfernen. Krystalle + Nd. (10—12 g) liefern aus A. weiße Nadeln, F. 128°, meist ll., ferner l. in Soda. Letztere Lsg. scheidet schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen ein rotes, unl., Br- u. J-haltiges Prod. ab. — *Acetylderiv.*,  $C_8H_5O_2BrJ_2$ . Mit sd. Acetanhydrid. Seidige Nadeln aus A., F. 121°. — *Benzoylderiv.*,  $C_{13}H_7O_2BrJ_2$ . Mit  $C_6H_5 \cdot COCl$  bei 125° (1 Stde.). Blättchen aus A.-Bzl., F. 118°. — *Äthyläther*,  $C_8H_7OBrJ_2$ . Mit  $C_2H_5J$  in sd. alkoh. NaOH. Nadeln aus A., F. 76°. — *4-Brom-2,6-dijodphenol*. Aus *2,6-Dijodphenol* wie oben. F. 128°, ident. mit der früher (l. c.) auf anderem Wege dargestellten Verb. *Benzoylderiv.*, gelbliche Tafeln, F. 124°, ll. außer in A. (Compt. rend. Acad. Sciences 190. 1560—61. 30/6. 1930.)

LINDENBAUM.

**Herbert Henry Hodgson und Arnold Kershaw**, *Die Sulfonierung von m-Chlorphenol und einige neue Halogenphenole*. Die Monosulfonierung von *m-Chlorphenol* (I) ergibt in Übereinstimmung mit elektronentheoret. Überlegungen (vgl. HODGSON u. JENKINSON, C. 1929. I. 2975. II. 3129) *3-Chlorphenol-6-sulfonsäure* (II), mit Oleum wird *3-Chlorphenol-4,6-disulfonsäure* (III) gebildet. Die Löslichkeit der Salze von II ähnelt der der entsprechenden Sulfate ( $Ca > Sr > Ba, Na > K$ ); lediglich das Ca-Salz bildet ein Hydrat. Beim Tetrahydrat des Ba-Salzes von III u. dessen 2-Halogenderivv. wird angenommen, daß 2 Moll. W. dem Ba-Atom mittels des O-Atoms u. jede Sulfogruppe mittels ihres negativ geladenen O-Atoms den H-Atomen eines Mol. W. koordiniert sind. *3-Chlor-2,4-dibrom-6-nitrophenol* wurde je nach seiner Darst. (Dibromierung von 6-Nitro-3-chlorphenol bzw. Nitrierung von 3-Chlor-2,4-



dibromphenol) in zwei ineinander umwandelbaren Formen, lange Nadeln bzw. derbe Prismen, erhalten.

**Versuche.** *3-Chlorphenol-6-sulfonsäure* (II). Erhitzen von 12 g I mit 20 g konz.  $H_2SO_4$  während 8 Stdn. auf dem W.-Bad ( $100^\circ$ ), Eingießen in 1000 ccm W., Stellung auf Kongoneutralität auf sd. W.-Bad mit  $BaCO_3$ , wiederholtes Auskochen des Nd. mit sd. W. (1000 ccm) u. Eindampfen der vereinigten Filtrate zur Trockene. Zers. des Ba-Salzes mit verd.  $H_2SO_4$ , starke Einengung u. Entfernung der letzten Reste W. im Vakuumexsikkator mit  $CaCl_2$ . Farblose Prismen mit wechselnden Hydratwassermengen. Die Sulfonierung kann auch bei Zimmertemp. ausgeführt werden. Darst. der Salze durch Umsetzung von II mit den bzgl. Carbonaten bis zur Kongoneutralität. — *K-Salz*,  $C_6H_4O_4ClSK$ , Prismen. — *Na-Salz*,  $C_6H_4O_4ClSNa$ , Nadelchen aus W. — *NH<sub>4</sub>-Salz*,  $C_6H_4O_4ClSNH_4$ , breite, derbe Prismen. — *Ba-Salz*,  $(C_6H_4O_4ClS)_2Ba$ , kurze, derbe Prismen. — *Sr-Salz*,  $(C_6H_4O_4ClS)_2Sr$ , flache Prismen aus W. — *Pb-Salz*, Prismen, ll. in W. — *Ca-Salz*,  $(C_6H_4O_4ClS)_2Ca$ ,  $H_2O$ , ll. in W., flache, rechtwinklige Prismen. — Dichlorierung von II. Zusatz der theoret. Menge frisch bereiteter Ba-Hypochloritlg. zu einer wss. Lsg. von 14 g des Ba-Salzes von II (1000 ccm). Nach 12 Stdn. Neutralisation mit  $H_2SO_4$  u. starke Einengung des Filtrats. *Ba-2,3,4-trichlorphenol-6-sulfonat*,  $(C_6H_2O_4Cl_3S)_2Ba$ , flache, rhomb., in W. wl. Prismen. Einmal wurde auch das *Dihydrat*,  $(C_6H_2O_4Cl_3S)_2Ba \cdot 2H_2O$ , in langen Prismen isoliert. — *2,3,4-Trichlorphenol*,  $C_6H_2OCl_3$ . Erhitzen vorst. Ba-Salzes in  $80\%_{ig}$   $H_2SO_4$  im Dampfstrom, wobei das Halogenphenol übergeht. Lange Prismen aus Leichtpetroleum, F.  $79^\circ$ . — *2,3,4-Trichloranisol*,  $C_7H_2OCl_3$ , flache, rechtwinklige Prismen, F.  $69,5^\circ$ . — Dibromierung von II. Einw. von 8 g Br auf 7 g des in 500 ccm W. gel. Ba-Salzes von II. Einstellen auf Kongoneutralität mit  $BaCO_3$  u. starke Konz. des Filtrats. Das *Ba-3-chlor-2,4-dibromphenol-6-sulfonat*  $(C_6H_2O_4ClBr_2S)_2Ba$ ,  $2H_2O$ , bildet lange, in W. wl. Prismen. — *K-Salz*,  $C_6H_2O_4ClBr_2K$ , flache, in W. wl. Platten. — *Na-Salz*,  $C_6H_2O_4ClBr_2SNa$ , Krystallbüschel. Die Salze sind aus h. konz.  $H_2SO_4$  krystallisierbar, während die freie Säure unter gleichen Bedingungen leicht hydrolysiert wird. — *3-Chlor-2,4-dibromphenol*. Erhitzen einer Mischung von 65 g I mit 12 g konz.  $H_2SO_4$  während 8 Stdn. auf dem W.-Bad, Gießen auf 30 g Eis u. Zusatz von 16 g Br. Entfernung geringer Mengen von *3-Chlor-2,4,6-tribromphenol* nach 4 Stdn. u. Hydrolyse des Filtrats im Dampfstrom. Lange, farblose Prismen aus Leichtpetroleum, F.  $88^\circ$ . Identifizierung durch Überführung von 9 g des Phenols, gel. in 20 ccm Eg. unter Eiskühlung mit einer Lsg. von 1,8 ccm  $HNO_3$  (1,5) in 7 ccm Eg. in *3-Chlor-2,4-dibrom-6-nitrophenol*. Fällung nach Stehen über Nacht mit 500 ccm W., F. aus A.  $90^\circ$ . Dasselbe Prod. ergab sich durch Behandlung von 3 g *3-Chlor-6-nitrophenol* in 15 ccm Eg. mit 2,4 g Br. — *3-Chlor-2,4-dibromanisol*, flache Prismen aus A., F.  $92^\circ$ . — *3-Chlor-2,4,6-tribromanisol*. Bromierung vorst. Verb. in Eg. Lange Nadeln aus A. oder Eg., F.  $92^\circ$ . — Dijodierung von II. *3-Chlor-2,4-dijodphenol-6-sulfonsäure-Trihydrat*,  $C_6H_3O_4ClJ_2S \cdot 3H_2O$ . Aus dem entsprechenden Ba-Salz mit verd.  $H_2SO_4$ , starke Einengung u. Fällung mit konz. HCl. Flache Prismen, F.  $167^\circ$ . — *Ba-Salz*,  $(C_6H_2O_4ClJ_2S)_2Ba \cdot 4H_2O$ . Schütteln einer Mischung von 10 g des Ba-Salzes von II, 20 g gepulvertem J, 8 g gefälltem HgO, 60 ccm A. u. 20 ccm W. während 30 Min., Entfernung des überschüssigen J durch allmählichen Zusatz von  $NaHSO_3$ -Lsg., Eindampfen zur Trockene, Versetzen des filtrierten wss. Extrakts (300 ccm) des Rückstandes mit 2 g  $BaCl_2$  u. Einengen auf 100 ccm. Etwas  $HgJ_2$  kann mit sd. A. entfernt werden. Lange Prismen. — *3-Chlor-2,4-dijodphenol*. Hydrolyse der entsprechenden 6-Sulfonsäure, lange Prismen aus Leichtpetroleum, F.  $111,5^\circ$ . — *3-Chlor-2,4-dijodanisol*, derbe Prismen aus A., F.  $105^\circ$ . — *Ba-3-Chlorphenol-4,6-disulfonat-Tetrahydrat*,  $C_6H_3O_7ClS_2Ba \cdot 4H_2O$ . Allmählicher Zusatz von 12,8 g I zu 75 g Oleum ( $27\%_{SO_3}$ ) unter Kühlung. Nach Stehen über Nacht 2 Stdn. am W.-Bad erhitzen, mit ca. 10 g  $BaCO_3$  Stellung auf Kongoneutralität u. Eindampfen des Filtrats zur Trockene. Kleine Krystallbüschel aus W., in dem es sl. ist. — *Ba-2,3-Dichlorphenol-4,6-disulfonat-Tetrahydrat*,  $C_6H_2O_7Cl_2S_2Ba \cdot 4H_2O$ . Behandeln von 24 g vorst. Ba-Salzes in 500 ccm W. mit der theoret. Menge Ba-Hypochloritlg. Nach Stehen über Nacht Neutralisation mit  $H_2SO_4$  u. Eindampfen des Filtrats zur Trockene. Krystallbüschel aus W. — *2,3-Dichlorphenol*. Aus vorst. Verb. nach Eliminierung der Sulfogruppen. Nach Dest. Prismen, F.  $58^\circ$ , Kp.  $206^\circ$ . — *2,3-Dichlor-4,6-dibromphenol*. Bromierung vorst. Phenols. Farblose Nadeln aus Eg., die rasch trüb werden, F.  $90^\circ$ . — *2,3-Dichlor-4,6-dibromanisol*, nadelähnliche Prismen aus A., F.  $82^\circ$ . — *Ba-3-Chlor-2-bromphenol-4,6-disulfonat-Tetrahydrat*,  $C_6H_2O_7ClBrS_2Ba \cdot 4H_2O$ . Aus der aus 12,8 g I erhaltenen Disulfonsäure in 100 ccm W. mit 16 g Br



u. Neutralisation nach Verd. auf 1000 ccm mit  $\text{BaCO}_3$  wie vorhin. Schmale Prismen aus W. — *3-Chlor-2-bromphenol*. Derbe Prismen, F.  $55,5^\circ$ , Kp.  $225^\circ$ . — *3-Chlor-2-bromanisol*, farblose Platten aus A., F.  $50^\circ$ . — *3-Chlor-2-brom-6-nitrophenol*. Aus 7 g *3-Chlor-2-bromphenol* in 7 ccm eiskühler Essigsäure u. 3,5 ccm  $\text{HNO}_3$  (1,5) in 4 ccm Eg. Nach 12 Stdn. Dampfdest. des flüchtigen Phenols. Kleine gelbe Prismen, F.  $98,5^\circ$ , aus Leichtpetroleum. Das nicht flüchtige *3-Chlor-2-brom-4-nitrophenol* bildet fast farblose Nadeln aus verd. A., F.  $136^\circ$ . — *Ba-3-Chlor-2-jodphenol-4,6-disulfonat-Tetrahydrat*,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{ClJ}_2\text{S}_2\text{Ba}$ , 4  $\text{H}_2\text{O}$ . Rühren einer Mischung von 13 g *Ba-3-Chlorphenol-4,6-disulfonat*, 7,6 g fein gepulvertem J, 3,3 g gefälltem  $\text{HgO}$ , 50 ccm A. u. 50 ccm W. während 1 Stde. Nach Wegkochen des A. Extraktion des Rückstands mit 200 ccm W. u. langsame Einengung des Filtrats. Kleine, rechtwinklige Prismen. — *3-Chlor-2-jodphenol*. Darst. durch Hydrolyse vorst. Verb. oder Einw. von KJ auf diazotiertes *3-Chlor-2-aminophenol*. Farblose Nadeln aus Leichtpetroleum, F.  $56^\circ$ . — Eine wss. Lsg. von II gibt mit  $\text{FeCl}_3$  eine violette Färbung; die Salze geben ähnliche, etwas tiefere Färbungen, die aber in konz. sauren Lsgg. nicht entstehen. Die Halogen-deriv. von II geben etwas blauere, die Nitroderiv. braunrote Färbungen. III u. ihre Salze geben rote Färbungen, wobei der Einfluß der Halogenierung u. Nitrierung auf die Nuance ähnlich ist wie bei II. (Journ. chem. Soc., London 1930. 1419—25. Juni. Huddersfield, Techn. Coll.)

HERZOG.

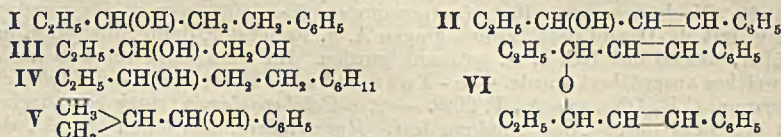
H. van Erp. Zur Kenntnis der halogenierten Nitrophenole. Die Unters. führten zu dem Resultat, daß dem von SCHLIEFER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 26 [1893]. 2466) hergestellten Chlornitrophenol die Konst. eines *2-Chlor-3-nitrophenols* zukommt (vgl. hierzu auch MELDOLA, Journ. chem. Soc., London 69. II [1896]. u. 81 [1902]. 996).

Versuche. Aus m-Nitrophenol in HCl mit Kaliumchlorat *2-Chlor-3-nitrophenol*,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{NCl}$ , aus sehr verd. HCl, F.  $120,5^\circ$ . *K-Salz*, enthält 2  $\text{H}_2\text{O}$ . *Methyläther*,  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3\text{NCl}$ , aus Methylalkohol, F.  $94^\circ$ . *Äthyläther*,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3\text{NCl}$ , aus Methylalkohol F.  $51^\circ$ . *Acetat*,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4\text{NCl}$ , aus Methylalkohol F.  $51,5^\circ$  u. *Benzoat*,  $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_3\text{NCl}$ , aus A., F.  $94^\circ$ . Ferner wurde das *2-Chlor-3-nitrophenol* aus p-Anisidin durch Acetylierung, Dinitrierung in 2,3-Stellung, Verseifung, Desamidierung, partielle Red. in 2-Stellung, SANDMEYER-Rk. u. Entmethylierung hergestellt. o-Anisidin wurde acetyliert, nitriert (3- u. 4-Nitroderiv.) verseift, u. nach SANDMEYER umgesetzt, es entsteht *6-Chlor-3-nitrophenol*,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{NCl}$ , aus sehr verd. HCl, F.  $119,5^\circ$ . *K-Salz*, mit  $2\frac{1}{2}$   $\text{H}_2\text{O}$ . *Acetat*,  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4\text{NCl}$ , aus A., F.  $82^\circ$ . Phenacetin liefert nitriert, verseift, nach SANDMEYER umgesetzt u. entsäulert *4-Chlor-3-nitrophenol*,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{NCl}$ , aus sehr verd. HCl, F.  $126,5^\circ$ . *K-Salz*, mit 2  $\text{H}_2\text{O}$ . *Methyläther*,  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3\text{NCl}$ , aus Methylalkohol, F.  $43^\circ$ . *Acetat*,  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4\text{NCl}$ , aus A., F.  $83,5^\circ$ . Schließlich aus Phenacetin durch Chlorierung u. Nitrierung *2-Chlor-4-acetylamino-5-nitrophenoläthyläther*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}$ , aus Eg., F.  $166^\circ$  u. verseift *2-Chlor-4-amino-5-nitrophenyläthyläther*,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}$ , aus A., F.  $129^\circ$ . Die Verb. gibt desamidiert *2-Chlor-5-nitrophenoläthyläther*,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3\text{NCl}$ , aus A., F.  $64,5^\circ$  u. weiter *6-Chlor-3-nitrophenol*. Aus dem Äther mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  *2-Chlor-4-amino-5-nitrophenol*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}$ , aus verd. A., F.  $169,5^\circ$  (Zers.). (Journ. prakt. Chem. [2] 127. 20—38. Juli 1930.) TAU.

P. A. Levene und P. G. Stevens. Konfigurative Beziehungen zwischen phenylierten Carbinolen. Die bisher zur Milchsäure konfigurat. in Beziehung gesetzten Carbinole waren alle aliph. Struktur. Über arom. Carbinole war bisher nur ausgesagt (HEWITT u. KENYON, C. 1925. II. 916) worden, daß Phenyle die opt. Aktivität vergrößern. Vff. stellen eine Beziehung her zwischen *Äthyl- $\beta$ -phenäthylcarbinol* (I) u. Milchsäure: Linksdrehendes *Äthyl- $\beta$ -phenäthylcarbinol* entsteht aus dem rechtsdrehenden *Äthylstyrylcarbinol* (II), das durch sukzessive Ozonisation u. Red. in rechtsdrehendes *Butylglykyl* (III) verwandelt werden kann. Letzteres ist nach früheren Arbeiten konfigurat. ident. mit linksdrehendem *Äthylpropylcarbinol*, so daß Phenyl in  $\beta$ -Stellung zum asym. C-Atom keine Vorzeichenumkehrung bewirkt. Linksdrehendes *Äthyl- $\beta$ -phenäthylcarbinol* (I) gibt bei eny. Hydrierung linksdrehendes *Äthyl- $\beta$ -cyclohexäthylcarbinol* (IV), so daß also Cyclohexyl u. n-Hexyl dieselben konfigurativen Wrkgg. haben, u. nur die  $\alpha,\beta$ -Doppelbindung Umkehrung des Drehsinns bewirkt. Ebenso besteht eine konfigurative Beziehung zwischen dem gleichdrehenden *Äthylphenyl-* u. *Äthylcyclohexylcarbinol*, sowie zwischen dem gleichdrehenden *Äthylbenzyl-* u. *Äthylhexahydrobenzylcarbinol*, denen die gleichdrehenden n-Hexylverb. — allerdings weniger exakt — zugeordnet werden. Die Einw. des Abstandes Phenyl—asym. C-Atom auf die Drehung ist nicht gleichsinnig in der Methyl- u. Äthylreihe, wenn man nicht annimmt, daß die Drehwerte von HEWITT u. KENYON (l. c.) unvollständig gespaltenen Racemverb. entsprechen. Bemerkenswerterweise kehrt sich die



Drehung bei der Hexahydrierung des Phenylisopropylcarbinols (V) um; sie wird nicht nur kleiner wie in den anderen Reihen. — Bei den Kernhydrierungen werden KW-stoffe gebildet, u. zwar um so weniger, je weiter entfernt das Phenyl vom asymm. C-Atom ist. — Die Isolierung von II bereitete Schwierigkeiten, weil es leicht in den Äther VI überging.



Versuche. *Äthylstyrylcarbinol* (II) wurde mit Pyridin u. Phthalsäureanhydrid in das saure Phthalat verwandelt, aus Ä. u. Lg., F. 103—109°, dann nach Festwerden 160°. Dieses wurde mit Cinchonidin in Aceton zerlegt; es hatte dann die Drehung  $[\alpha]_D^{23}$  bzw.  $[\alpha]_D^{27} = -30^0$  bzw.  $+2,4^0$ , u. den F. 83,5—85°. Das rechtsdrehende Phthalat gab ein *Carbinol*,  $C_{11}H_{13}O$ , Kp.<sub>0,2</sub> 115—118°, das in Ä.  $[\alpha]_D^{23} = +2,1^0$ , in Ä.  $-6,9^0$  zeigte, ohne Lösungsm.  $-3,30^0$ , das linksdrehende ein (rohes) in Ä.  $[\alpha]_D^{22} = +10,4^0$  zeigendes Carbinol. Die hohe Drehung des letzteren Präparats geht auf den Äther VI von II zurück,  $C_{22}H_{26}O$ , der in absol. Ä.  $[\alpha]_D^{25} = 71,0^0$  zeigte. — *Phenylurethan des (+)-Äthylstyrylurethan*,  $C_{18}H_{19}O_2N$ . Aus II u. Phenylisocyanat im Dampfbad. Aus A. farblose Nadeln, F. 112,5—113°.  $[\alpha]_D^{26,5} = +117,0^0$  (in Ä.). — (+)-*Butylenglykoldiphenylurethan*,  $C_{18}H_{20}O_4N_2$ . Aus (+)-Butylenglykol, aus II durch Ozonisation, reduktive Spaltung des Ozonids u. Red. mit Na-Amalgam dargestellt, mit Phenylisocyanat. Aus Bzl. u. Lg., dann verd. A. Nadeln, F. 124—125°,  $[\alpha]_D^{21,5} = +23,3^0$  (in Ä.). — (—)-*Äthyl-β-phenäthylcarbinol*,  $C_{11}H_{13}O$  (I). Aus der rechtsdrehenden Form von II mit  $H_2$  u. kolloidalem Pt in Ä. Kp.<sub>0,4</sub> 87—88°, F. 38—41°,  $[\alpha]_D^{24} = -18,8^0$  (in Ä.). *α-Naphthylurethan*,  $C_{22}H_{25}O_2N$ , aus wss. A. Nadeln, F. 82—83°,  $[\alpha]_D^{29,5} = -8,9^0$  (in Ä.). *Phenylurethan*, F. 40—41°,  $[\alpha]_D^{23,5} = +7,9^0$  (in Ä.). — (—)-*Äthyl-β-cyclohexäthylcarbinol*,  $C_{11}H_{22}O$  (IV). Aus dem vorigen in Eg. mit  $PtO_2$  u.  $H_2$  (3 Atm.). Kp.<sub>0,2</sub> 103—108°,  $[\alpha]_D^{24} = -5,0^0$  (in Ä.),  $-5,5^0$  (in Ä.). *α-Naphthylurethan*,  $C_{22}H_{29}O_2N$ , aus gewöhnlichem A. Nadeln, F. 114—115°,  $[\alpha]_D^{22} = +2,1^0$  (in Ä.),  $-9,8^0$  (in Chlf.). — *Bis-3-[1-phenylpentyl]-äther*,  $C_{22}H_{30}O$ . Aus VI mit  $PtO_2$ .  $[\alpha]_D^{25} = -4,8^0$ . — (—)-*Äthylcyclohexylcarbinol*,  $C_9H_{18}O$ . Aus (—)-Äthylphenylcarbinol in Eg. mit  $PtO_2$  u.  $H_2$ , Kp. 85,5—86°;  $[\alpha]_D^{21,5} = -6,4^0$  (in Ä.), neben *Propylcyclohexan*,  $C_9H_{18}$ , Kp.<sub>10</sub> 39—40°. — (—)-*Äthylbenzylcarbinol*,  $C_{10}H_{14}O$ . Aus racem. Äthylbenzylcarbinol durch Zerlegung des sauren Phthalsäureesters mit Strychnin. Kp.<sub>9</sub> 104—106°,  $[\alpha]_D^{27} = -21,7^0$ . — (—)-*Äthylhexahydrobenzylcarbinol*,  $C_{10}H_{20}O$ . Aus dem vorigen in Eg. mit  $PtO_2$  u.  $H_2$ . Kp.<sub>10</sub> 102—103,5°;  $[\alpha]_D^{23} = -25,3^0$ . Neben 8% KW-stoff  $C_{10}H_{20}$ . — (+)-*Isopropylcyclohexylcarbinol*,  $C_{10}H_{20}O$ . Aus der linksdrehenden Form von V (Kp.<sub>14</sub> 105—108°) in Eg.-A. mit  $PtO_2$  u.  $K_2$ . Kp.<sub>9</sub> 91—94°,  $\alpha_D^{23,5} = +2,75^0$  (ohne Lösungsm.). (Journ. biol. Chemistry 87. 375—91. Juni 1930. New York, ROCKEFELLER Inst. for Medical Research.)

BERGMANN.

H. Rupe und Feiga Bernstein, *Über den Einfluß der Stellung bestimmter Substituenten im Benzolkern auf die katalytische Hydrierung der Cyangruppe*. (Vgl. C. 1929. II. 1009 u. früher.) Nachdem RUPE u. METZGER (C. 1926. I. 1398) gefunden haben, daß die Red. eines kernständigen CN durch ein gleichzeitig vorhandenes  $NO_2$  völlig verhindert werden kann, haben Vf. den Einfluß einiger anderer Substituenten im Benzolkern u. ihrer Stellung auf die Hydrierbarkeit des CN untersucht, u. zwar von  $CH_3$ , Br u.  $CO_2R$ . — Bei der Red. der *Tolunitrile* entstehen nebeneinander Aldehyd, prim. u. sek. Amin, u. zwar sind die quantitativen Verhältnisse bei den 3 Isomeren fast ident. Ausbeuten in %, bezogen auf die angewandte Nitrilmenge, in der Reihenfolge o-, m-, p-Verb.: Aldehyd 5, 4, 5; prim. Amin 48, 52, 50; sek. Amin 17, 19, 17. Ein Unterschied besteht nur insofern, als die o-Verb. etwas langsamer hydriert wird als die m- u. p-Verb. — Bei den *Brombenzonnitrilen* sind die quantitativen Verhältnisse etwas anders. Ausbeuten an Aldehyd 17, 8, 4; prim. Amin 35, 47, 40; sek. Amin 23, 25, 30. Auch hier wird die o-Verb. merklich langsamer reduziert. — Von den *Cyanbenzoesäureestern* bildet nur die m-Verb. Aldehyd (12%), o- u. p-Verb. nur Spuren. m- u. p-Verb. werden wieder gleich schnell hydriert u. lieferten an prim. Amin 23 u. 16, an sek. Amin 40 u. 44%. Ein ganz anderes Bild bietet die o-Verb., welche wenigstens 30% *Phthalimidin* lieferte, infolge Abspaltung von A. nach Bildg. des prim.amins.



Es zeigt sich hier wieder, daß diejenige Hydrierungsform bevorzugt wird, welche einen etwaigen Ringschluß zuläßt. — Kernständige Substituenten beeinflussen die Hydrierung des CN um so stärker, je ausgeprägter ihre polare Natur ist.

Versuche. Die Substanzen wurden in einem passenden Gemisch von A., Essigester u. W. in Ggw. von Ni-Katalysator (doppelte Menge der Substanz) mit H geschüttelt. Nach beendeter Red. (aufgenommen 90—100% von 2 H<sub>2</sub>) wurde abgesaugt u. mit W.-Dampf dest. Zuerst gingen A. u. Essigester, dann Aldehyd u. prim. Amin über, welche mit HCl u. Ä. getrennt wurden. Im Rückstand verblieb das sek. Amin, welches ausgeäthert wurde. — *o*-Tolunitril. Erhalten: 1. *o*-Toluylaldehyd. Semicarbazon, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>3</sub>, aus A., F. 209°. — 2. *o*-Tolubenzylamin, stark bas. riechende Fl., an der Luft unter CO<sub>2</sub>-Aufnahme fest. Hydrochlorid, Blättchen aus A., derbe Krystalle aus W. Mit CS<sub>2</sub>: Di-[*o*-tolubenzyl]-thioharnstoff, Kryställchen aus verd. A., F. 188°. Phenylthioharnstoffderiv., C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>S, Nadeln aus A., F. 105°. — 3. Di-[*o*-tolubenzyl]-amin, Öl. Hydrochlorid, C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>NCl, Krystallpulver aus W. Nitrosamin, Kryställchen aus A., F. 46—47°. — *m*-Tolunitril: 1. *m*-Toluylaldehyd. Semicarbazon, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>3</sub>, Nadelchen aus A., F. 206°. — 2. *m*-Tolubenzylamin, Kp.<sub>13</sub> 87°. Di-[*m*-tolubenzyl]-thioharnstoff, Nadeln aus A., F. 97°. Benzoylderiv., C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>ON, Blättchen aus A., F. 70°. — 3. Di-[*m*-tolubenzyl]-amin als Hydrochlorid, C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>NCl, Nadeln aus W. Freies Amin, hellgelbes, nicht destillierbares Öl. Nitrosamin ölig. Saures Oxalat, C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N, Krystalle aus A., F. 235°. — *p*-Tolunitril: 1. *p*-Toluylaldehyd. Semicarbazon, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>3</sub>, Nadeln aus A., F. 217°. — 2. *p*-Tolubenzylamin, Kp.<sub>10</sub> 80°, bas. riechend, CO<sub>2</sub> anziehend. Pikrat, gelbe Blättchen aus W., F. 194—198° (Zers.). Phenylthioharnstoffderiv., C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>S, Nadeln aus A., F. 147°. — 3. Di-[*p*-tolubenzyl]-amin, C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>N, Nadeln aus absol. A. Hydrochlorid, C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>NCl, Schuppen aus W. Nitrosamin, Krystalle aus A., F. 52°. — *o*-Brombenzunitril: 1. *o*-Brombenzaldehyd, Kp.<sub>12</sub> 118—119°. Semicarbazon, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>3</sub>Br, Blättchen, F. 214°. — 2. *o*-Brombenzylamin, Kp.<sub>9</sub> 118°, stark CO<sub>2</sub> anziehend. Hydrochlorid, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>NClBr, mit HCl-Gas in Ä., F. 241—242°. Phenylthioharnstoffderiv., C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>BrS, Kryställchen aus A., F. 175°. — 3. Di-[*o*-brombenzyl]-amin, Krystalle, F. 36°. Hydrochlorid, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>NClBr<sub>2</sub>, Krystalle aus W. Oxalat, C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>, Schuppen aus A., F. 220°. — *m*-Brombenzunitril: 1. *m*-Brombenzaldehyd. Semicarbazon, hellgelbe Nadelchen, F. 205°. — 2. *m*-Brombenzylamin, Kp.<sub>14</sub> 84°, rasch CO<sub>2</sub> anziehend. Hydrochlorid, C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>NClBr, Blättchen aus Bzl., F. 212°. Phenylthioharnstoffderiv., C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>BrS, Nadelchen aus A., F. 151°. — 3. Di-[*m*-brombenzyl]-amin, gelbes, nicht destillierbares Öl. Salze meist wl. Hydrochlorid, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>NClBr<sub>2</sub>, Kryställchen aus W. Acetat, C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>NBr<sub>2</sub>, Kryställchen aus W. Nitrat, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, aus viel W. krystallin.; 100 cem W. lösen bei Raumtemp. nur 0,0313 g. — *p*-Brombenzunitril: 1. *p*-Brombenzaldehyd, Blättchen aus A., F. 57°. — 2. *p*-Brombenzylamin, Kp.<sub>12</sub> 102°, rasch CO<sub>2</sub> anziehend. Hydrochlorid, mit HCl-Gas in Ä., Nadeln, F. 260° (Zers.). Carbonat, mit CO<sub>2</sub> in Ä., aus W., F. 130°. — 3. Di-[*p*-brombenzyl]-amin, Krystalle, F. 50°. Hydrochlorid, Schuppen aus viel W., F. 284°. Nitrosamin, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, Nadeln aus A., F. 105°. — Darst. der Cyanbenzoesäureester aus den Aminoestern durch Diazork. — *o*-Cyanbenzoesäuremethylester, Kp.<sub>11</sub> 147°, Nadeln, F. 50—51°. H-Aufnahme hier nicht plötzlich, sondern ganz allmählich. Aus dem Rückstand von der Dampfdest.: Phthalimidin, Nadeln aus W., F. 150°. Pikrat, hellgelbe Tafeln aus W., F. 140°. Nitrosamin, gelbe Nadeln aus A., F. 156°. — *m*-Cyanbenzoesäureäthylester, Kp.<sub>10</sub> 140—141°, F. 56°. Lieferte keine mit W.-Dampf flüchtigen Prodd. 1. Isophthalaldehydsäureäthylester, Kp.<sub>11</sub> 128—129°. Semicarbazon, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, Kryställchen aus A., F. 202°. — 2. Benzylamin-*m*-carbonsäureäthylester. Aus dem Aminogemisch durch Dest. Kp.<sub>10</sub> 150°, rasch CO<sub>2</sub> anziehend. Hydrochlorid, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>NCl, Krystalle, F. 158—159°. Pikrat, gelbe Nadeln aus A., F. 179°. Phenylthioharnstoffderiv., C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S, Kryställchen aus A., F. 112°. — 3. Dibenzylamin-*m,m'*-dicarbonensäureäthylester, dickes, gelbes Öl. Hydrochlorid, C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>NCl, Nadeln aus W., F. 147°. Saures Oxalat, C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>O<sub>8</sub>N, Krystalle aus A., F. 212°. Nitrosamin ölig. — *p*-Cyanbenzoesäureäthylester, Kp.<sub>11</sub> 139—140°, Nadeln, F. 54°. Trennung der mit W.-Dampf nicht flüchtigen Amine durch öfteres Umkrystallisieren der Hydrochloride aus W. Das wl. Salz war Dibenzylamin-*p,p'*-dicarbonensäureäthylesterhydrochlorid, C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>NCl. Freies Amin, gelbes, nicht destillierbares Öl. Acetat in k. W. fast unl. Nitrat, C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>, Nadelchen aus viel W., F. 205°. Pikrat, C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>O<sub>11</sub>N<sub>4</sub>, gelbe Nadeln aus A., F. 170°. — Das ll. Salz lieferte Benzylamin-*p*-carbonsäureäthylester, Kp.<sub>10</sub> 149 bis 150°, rasch CO<sub>2</sub> anziehend. Hydrochlorid, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>NCl, Schuppen aus W. Phenyl-

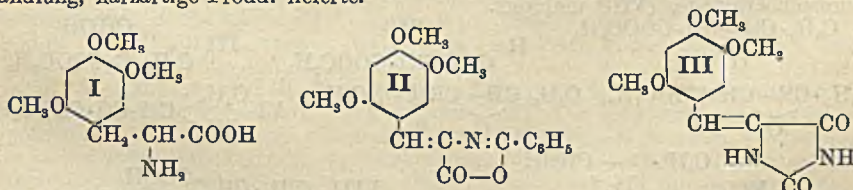


*thioharnstoffderiv.*,  $C_{17}H_{18}O_2N_2S$ , Krystalle aus A., F. 117°. (Helv. chim. Acta 13. 457 bis 473. 1/7. 1930. Basel, Univ.)  
LINDENBAUM.

N. A. Naryschkin, *Die Synthese der 6-Chlor-3-amino-(1)-benzoesäure*. Für die techn. Gewinnung der 6-Chlor-3-aminobenzoensäure ist die Methode von FIERZ-DAVID („Grundlegende Operationen der Farbenchemie“, II. Aufl. 1922) der Horst.-Weise von MINAEW u. RIPPER (C. 1924. I. 905) vorzuziehen, indem sie bei besseren Ausbeuten eine erheblich einfachere Arbeitsweise gestattet. (Ukrain. chem. Journ. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal] 4. 525—30. 1929.)  
TAUBE.

Robert E. Steiger, *Die Formylierung der Aminosäuren*. Die Rk. zwischen Aminosäure u. Ameisensäure ist umkehrbar u. führt daher nicht zur völligen Umsetzung der Aminosäure, sondern nur bis zu einem Gleichgewicht. Die Umsetzung läßt sich quantitativ durchführen, wenn das während der Rk. entstehende W. aus dem Rk.-Gemisch entfernt wird. Dies läßt sich durch Zusatz von Toluol u. kontinuierliches Abdestillieren des tiefsiedenden W.-Ameisensäure-Toluolgemisches erreichen. Nach beendeter Umsetzung trennt sich das Rk.-Gemisch in zwei Schichten, bestehend aus dem Formylderiv. u. Toluol. Vf. beschreibt eine geeignete Apparatur, welche eine automat. Durchführung der Rk. gestattet, derart, daß das abdest. Toluol stets wieder in das Rk.-Gefäß zurückfließt. Beschreibung u. Photos vgl. Original. *Formyl-d,l-valin*, *Formyl-d,l-leucin* u. *Formyl-d,l-phenylalanin* wurden so in Ausbeute von 95% der Theorie erhalten. (Journ. biol. Chemistry 86. 695—702. April 1930. New York, ROCKEFELLER-Inst. for Medical Research.)  
OHLE.

Tibor Szeki und Elisabeth Lakos, *Synthese des 2,4,5-Trimethoxyphenylalanins*. Um das 2,4,5-Trioxypheylalanin auf seine Befähigung zur Pigmentbildg. zu untersuchen, versuchten Vf. die Verb. auf verschiedene Weise zu synthetisieren. Bei der Kondensation von Asarylaldehyd mit Hippursäure nach ERLÉNMYER jr. (LIEBIGS Ann. 337 [1904]. 207) wurde über das *innere Anhydrid* II das *N-Benzoylderiv.* des 2,4,5-Trimethoxyphenylalanins (I) erhalten, aus dem sich jedoch wahrscheinlich infolge ster. Hinderung der Methoxygruppen die Benzoylgruppe nicht abspalten ließ. Die Kondensation des Asarylaldehyds mit Hydantoin nach SCHAAF u. LABOUCHÈRE (C. 1924. I. 2599) führte zum *Asarylidenhydantoin* (III), das durch Hydrierung u. Spaltung des Red.-Prod. in I übergeführt werden konnte. Jedoch gelang die Darst. der freien Trioxyverb. nicht, da I bei der Einw. von H<sub>2</sub>, selbst bei vorsichtiger Behandlung, harzartige Prodd. lieferte.



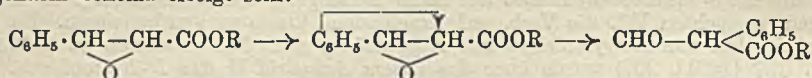
Versuche. *Inneres Anhydrid der  $\alpha$ -Benzoylamino- $\beta$ -[2,4,5-trimethoxyphenyl]-acrylsäure (2-Phenyl-4-[2',4',5'-trimethoxybenzyliden]-oxazolone-5)*,  $C_{19}H_{17}O_5N$  (II). Durch 4-std. Erhitzen von 5 g Asarylaldehyd, 5 g Hippursäure u. 2,5 g Na-Acetat mit 13 cm Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad. Aus Bzl. oder  $CH_3OH$  Krystalle vom F. 210° (nach vorigem Sintern). —  *$\alpha$ -Benzoylamino- $\beta$ -2,4,5-trimethoxyphenylacrylsäure*,  $C_{19}H_{19}O_6N$ . Durch Kochen von II mit 5%ig. KOH. Aus  $CH_3OH$  F. 204°. —  *$\beta$ -Asaryl- $\alpha$ -benzoylaminoopropionsäure*,  $C_{19}H_{21}O_6N$ . Aus vorigem mit Na-Amalgam. Aus  $CH_3OH$  Nadelchen, F. 191°. — *2,4,5-Trimethoxyphenylbrenztraubensäure*,  $C_{12}H_{14}O_6$ . Durch Kochen von II am Rückflußkühler mit 15%ig. NaOH neben Benzoesäure. Aus A. F. 145°. — *2,4,5-Trimethoxyphenyllessigsäure*,  $C_{11}H_{14}O_5$ . Aus II wie vorst. über die Ketonensäure, die mit 10%ig.  $H_2O_2$  oxydiert wurde. Aus Lg. Krystalle vom F. 104°. — *2,4,5-Trimethoxybenzylhydantoin*,  $C_{13}H_{14}O_5N_2$  (III). Durch Erhitzen von Asarylaldehyd u. Hydantoin oder Hydantoinensäure u. Na-Acetat in Eg. u. Essigsäureanhydrid auf 140—160°. Aus A. hellgelbe Prismen, F. 274° (Zers.), wl. in A. u. Eg., unl. in Bzl., Lg. u.  $CH_3OH$ . Bei der Bromierung Bldg. einer Verb.  $C_{13}H_{15}O_5N_2Br$  in rötlichgelben Krystallen, F. 254° (Zers.). — *2,4,5-Trimethoxybenzylhydantoin*,  $C_{13}H_{16}O_5N_2$ . Durch Red. von III mit Na-Amalgam. Aus A. (+ Knochenkohle) Krystalle vom F. 234°. — *d,l-2,4,5-Trimethoxyphenylalanin*,  $C_{12}H_{17}O_5N$  (I). Durch Hydrolyse des vorigen mit  $Ba(OH)_2$ . Aus verd. A. (1:1) F. 217° (Zers.). *Äthylesterchlorhydrat*,  $C_{14}H_{22}O_5NCl$ ,



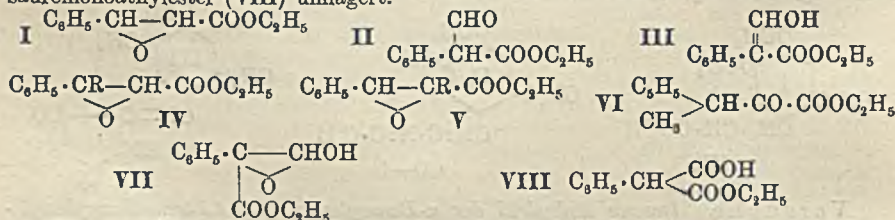
F. 181<sup>o</sup>. (Acta chemica, mineralogica et physica 1. 157—66. 1929. Szeged, Univ. Sep.)

POETSCH.

Marc Tiffeneau und Jeanne Levy, *Isomerisierung einiger Phenylglycid- und Phenylglycidcarbonsäureester*. Vff. haben untersucht, ob die mono- u. disubstituierten Glycidcarbonsäureester wie die wirklichen Äthylenoxyde fähig sind, sich in Aldehyde oder Ketone umzulagern. Man könnte in diesem Falle auf die Affinitätsbeanspruchung u. die Wanderungsfähigkeit des Radikals —COOR Rückschlüsse ziehen. Vff. konnten nun bei einigen Phenylglycidcarbonsäureestern feststellen, daß sie sich in der Wärme bei Ggw. geeigneter Katalysatoren isomerisieren. Der einfachste Ester, der *Phenylglycidcarbonsäureäthylester* (I) geht dabei in *2-Phenylpropanal-1-carbonsäure-3-äthylester* (II) über, der teilweise auch in der Enolform III vorliegt. Es ist aber aus dem Verlauf dieser Rk. nicht möglich, zu entscheiden, ob Wanderung des Phenylrestes oder Wanderung der Carbäthoxygruppe eingetreten ist. Zu diesem Zwecke muß man Homologe der Konst. IV u. V untersuchen. Der *β-Phenyl-β-methylglycidcarbonsäureester* (IV, R = CH<sub>3</sub>) isomerisiert sich zu *β,β-Methylphenylbrenztraubensäureester* (VI) als einzigem Rk.-Prod. Hier ist also keine Wanderung des Phenyls oder der Carbäthoxygruppe eingetreten, sondern nur ein Aufreißen der O-Brücke in β-Stellung u. Wanderung eines H-Atoms. Die Wanderungsfähigkeit des H ist also in diesem Falle stärker als die der Carbäthoxygruppe. Diese Feststellung kann dazu dienen, auch dem Mechanismus der zuerst besprochenen Rk., der Isomerisierung von I zu II, aufzuklären. Auch hier ist anzunehmen, daß die Wanderungsfähigkeit des H größer ist als die der Carbäthoxygruppe. Danach kann die Umlagerung nur nach folgendem Schema erfolgt sein:



Nimmt man an, daß in den Äthylenoxyden das Aufreißen der O-Brücke immer auf der Seite erfolgt, wo der Kohlenstoff die stärker elektronegativen Substituenten trägt, so kann man aussagen, daß 1. die Carbäthoxygruppe elektronegativer ist als der Phenylrest u. daß 2. Carbäthoxygruppe u. H zusammen weniger elektronegatig sind als Phenyl- u. Methylgruppe zusammen. — Die Enolform III bildet mit Benzopersäure ein Äthylenoxyd VII, das beim Erhitzen mit einer Spur ZnCl<sub>2</sub> sich in Phenylmalon säuremonoäthylester (VIII) umlagert.



Versuche. *Phenylglycidcarbonsäureäthylester* (I), C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Fruchttartig riechende Fl., Kp.<sub>760</sub> 275—277<sup>o</sup>, n<sub>D</sub><sup>21</sup> = 1,519. — *2-Phenylpropanal-1-carbonsäure-3-äthylester* (II) u. *Enolform III*, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Man läßt die Dämpfe von I bei 200<sup>o</sup> durch ein Glasrohr streichen, das kleine Tonkugeln mit 10% wasserfreiem Aluminiumoxyd enthält. Die Temp. steigt rasch, man reguliert sie so, daß sie 310<sup>o</sup> nicht übersteigt. Das Rk.-Prod. ist eine leicht gelbliche Fl. Im Vakuum dest. Kp.<sub>18</sub> 150—151<sup>o</sup>, n<sub>D</sub><sup>21</sup> = 1,532. Das Prod. ist ein Gemisch von II u. III. Es gibt Aldehydrk., aber auch die eines Vinylalkohols. *Semicarbazon*, F. 162—165<sup>o</sup>. — *β-Oxy-α-phenylglycidcarbonsäureäthylester* (VII), C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. Man löst 10 g des Isomerisationsprod. von I in Chlf. u. gibt eine Lsg. von 6 g Perbenzoesäure in 80 cem Chlf. hinzu. Man verfolgt in herausgenommenen Proben die Aufnahme von O. Nach 4 Stdn. sind ungefähr 3/4 der theoret. Menge O aufgenommen. Mit verd. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. waschen, trocknen, abdampfen. Rückstand Kp.<sub>26</sub> 165—170<sup>o</sup>, n<sub>D</sub><sup>15</sup> = 1,527. Bei der Dest. von VII bei Ggw. von ZnCl<sub>2</sub> entsteht *Phenylmalonsäuremonoäthylester* (VIII), Kp.<sub>20</sub> 170<sup>o</sup>, der bei der Verseifung mit alkoh. KOH *Phenylmalonsäure*, F. 152—153<sup>o</sup>, liefert. — *Phenylglycidcarbonsäuremethyl ester*, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>. Kp.<sub>765</sub> 272<sup>o</sup>, n<sub>D</sub><sup>21</sup> = 1,518. — *2-Phenylpropanal-1-carbonsäure-3-methyl ester*, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>. Darst. analog der des Äthylesters. Kp.<sub>18</sub> 153—155<sup>o</sup>, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,52425. Mit Perbenzoesäure entsteht *β-Oxy-α-phenylglycidcarbonsäuremethyl ester*,



$C_{10}H_{10}O_4$ , Kp.<sub>25</sub> 160—162°. —  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -methylglycidcarbonsäureäthylester (IV, R =  $CH_3$ )  $C_{12}H_{14}O_3$ . Darst. nach CLAISEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38 [1905] 698), Kp.<sub>17</sub> 155 bis 160°,  $n_D^{20} = 1,5045$ . —  $\beta$ , $\beta$ -Methylphenylbrenztraubensäureäthylester (VI). Die Dämpfe von IV (R =  $CH_3$ ), werden bei 300° über Infusorienerde geleitet u. das Destillat im Vakuum sorgfältig rektifiziert. Kp.<sub>20</sub> 155—160°, Kp.<sub>700</sub> 256—258°, Semicarbazon, F. 162—163°. (Anales Assoc. quim. Argentina 16. 144—57.) WILLSTAEDT.

**B. N. Menshutkin** und **M. B. Wolff**, *Überführung des Cyclohexanringes in den Benzolring*. Bei der Einw. von rauchender  $H_2SO_4$  (mit 25%  $SO_3$ ) auf Cyclohexan (Kp.<sub>760</sub> 80,8—80,9°) bei 25° unter starkem Schütteln schied sich nach mehrstd. Stehen das Rk.-Gemisch in zwei Schichten, deren obere aus unverändertem Cyclohexan bestand. Aus der unteren Schicht, die in  $H_2SO_4$  gel., dunkelgefärbte Rk.-Prodd. enthielt, konnten nach Verdünnen mit W. u. Fällen der  $H_2SO_4$  mit  $BaCO_3$  die l. Ba-Salze eines Gemisches von Sulfonsäuren isoliert werden, das neben geringen Mengen Benzoldisulfonsäure aus ca. 70% Benzolsulfonsäure bestand. Letztere wurde durch Überführen des K-Salzes in Phenol mittels Kalischmelze identifiziert.  $SO_3$  reagierte mit Cyclohexan in der gleichen Weise. Die rauchende  $H_2SO_4$  wirkte also bei der Rk. durch Überführung des Cyclohexans in Bzl. u. gleichzeitiger Sulfonierung als dehydrierendes Agens. (Collect. Trav. chim. Tchecoslovaquie 2. 396—401. Mai/Juni 1930. Leningrad, Polytechn. Inst.) POETSCH.

**G. Chavanne** und **E. Bode**, *Einwirkung von Sauerstoff auf 1,4-Dimethylcyclohexan*. (Bull. Soc. chim. Belg. 39. 206—28. Mai 1930. — C. 1930. II. 58.) LINDENBAUM.

**B. A. Arbusow** und **B. M. Michailow**, *Über die Oxydation des d- $\Delta^3$ -Carens und  $\alpha$ -Pinen mit Perbenzoesäure und Peressigsäure*. Bei der Oxydation des d- $\Delta^3$ -Carens mit Benzopersäure in Ä. nach PRILESHAJEW erhielten Vff. in guter Ausbeute das d- $\Delta^3$ -Carenoxid, welches sich als vom Oxyd von SIMONSEN u. PILLAY (C. 1928. I. 2500) verschieden erwies. Bei der Hydratisierung entstand das  $\beta$ -Glykol von SIMONSEN. Die Einw. von Peressigsäure in Eg. führte in Übereinstimmung mit BOESEKEN (C. 1929. I. 2400) zu einem Gemisch von Monoacetaten des Glykols, welches sich leicht zum  $\beta$ -Glykol des Carens verseifen ließ. Wurde jedoch die Oxydation in wasserfreiem Ä. vorgenommen, so entstand fast ausschließlich d-Carenoxid, was mit dem Rk.-Schema von BOESEKEN nicht in Einklang zu bringen ist. Die Oxydbildg. konnte mit  $\alpha$ -Pinen in Ä. u. Chlf. bestätigt werden, auch ein Einfluß der durch die Herst. der Säure bedingten  $H_2SO_4$  war nicht festzustellen.

Versuche. d- $\Delta^3$ -Caren, Kp.<sub>12</sub> 57—58° liefert in wasserfreiem Ä. bei 0° mit Benzopersäure d- $\Delta^3$ -Carenoxid,  $C_{10}H_{16}O$ , Kp.<sub>13</sub> 79—80°, Kp.<sub>103</sub> 126—127°,  $[\alpha]_D^{20} = +13,05^\circ$ , mit 1%  $H_2SO_4$  verseift das  $\beta$ -Glykol, aus PAe., F. 89—90°. (Journ. prakt. Chem. [2] 127. 1—15. Juli 1930.) TAUBE.

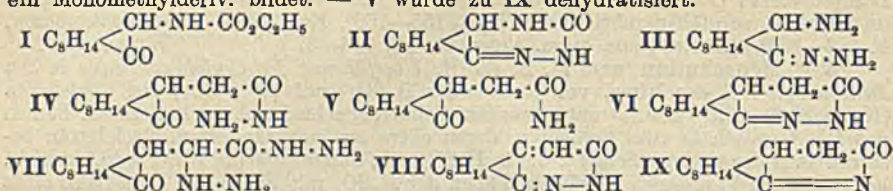
**B. A. Arbusow** und **B. M. Michailow**, *Über die Oxydation ungesättigter Verbindungen durch Peressigsäure*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Oxydation von l-Limonen, Cyclohexen, Anethol, Eugenol u. Isoeugenol mit Peressigsäure in absol. Ä. bestätigte die in der vorst. Arbeit gemachte Beobachtung; in allen Fällen konnten lediglich die entsprechenden Oxyde isoliert werden. Somit erhellt, daß die Monoacetate entgegen der Auffassung BOESEKENS sekundäre Rk.-Prodd. sind, u. daß kein Unterschied bzgl. der Rk.-Weise zwischen Perbenzoe- u. Peressigsäure besteht.

Versuche. Aus l-Limonen in absol. Ä. mit Peressigsäure l-Limonenoxyd, Kp.<sub>9,5</sub> 74—75,5°,  $[\alpha]_D^{20} = -65,13^\circ$  u. hieraus bei erneuter Behandlung mit Peressigsäure l-Limonendioxyd,  $C_{10}H_{18}O_2$ , Kp.<sub>10</sub> 106—108°. Analog Cyclohexenoxyd, Kp. 129,5 bis 130,5° u. Anetholoxyl,  $C_{10}H_{12}O_2$ , Kp. 122,5—123,5°. Das Anetholoxyl liefert mit Eg. Anetholglykolmonoacetat, dieselbe Verb. entsteht aus Anethol mit konz. Peressigsäure. (Journ. prakt. Chem. [2] 127. 92—102. Juli 1930.) TAUBE.

**H. Rupe** und **Fr. Buxtorf**, *Über stickstoffhaltige, cyclische Verbindungen, die sich vom Campher ableiten*. Das bekannte Camphorylurethan (I) kondensiert sich mit  $N_2H_4$  zu einer cycl. Verb., welche auch aus dem Hydraton von I erhältlich ist u. daher Formel II besitzen dürfte. — Das bekannte Aminocampherhydraton (III) entsteht auch aus Formylaminocampher u.  $N_2H_4$  unter Abspaltung des Formyls u. bildet mit Formaldehyd ein in W. swl. Kondensationsprod., welches zwar keine einheitliche Zus. besitzt, aber zum qualitativen Nachweis des  $CH_2O$  verwendbar sein dürfte. Die Verb. mit Acetaldehyd ist in W. viel leichter l. — Aus Camphorylessigester (vgl. Helv. chim. Acta 1 [1918] 309) u.  $N_2H_4$ -Hydrat wurde das Hydrazid IV dargestellt, welches mit  $HNO_2$  auffallenderweise nicht das Azid, sondern unter Abspaltung von  $N_2O$  u.  $H_2O$  das Amid V liefert. IV läßt sich leicht zu VI dehydratisieren, welches ein Monomethylderiv. bildet.



— Camphorylidenessigester (l. c.) liefert mit  $N_2H_4$  ein Additionsprod. von  $N_2H_4$  an das Hydrazid, welchem mit Vorbehalt Formel VII zugeschrieben wird. VII spaltet unter der Wrkg. von Säuren leicht  $N_2H_4$  u.  $H_2O$  ab u. geht in VIII über, welches auch ein Monomethylderiv. bildet. — V wurde zu IX dehydratisiert.

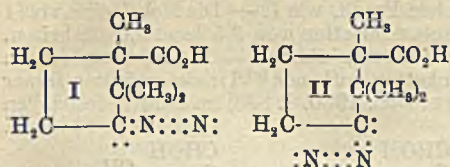


Versuche. *Camphorylurethan*,  $C_{13}H_{21}O_3N$  (I). Aus Aminocampher u.  $Cl \cdot CO_2C_2H_5$  unter starker Selbsterwärmung, nach 2 Stdn. mit Eiswasser,  $HCl$  u. Ä. schütteln usw. Kp., 170°, Prismen aus Bzn., F. 88°. — *Unsymm. Camphanozotetrahydrotiazin*,  $C_{11}H_{17}ON_3$  (II). Aus I u.  $N_2H_4$ -Hydrat (Rohr, 120—150°, 3 Stdn.). Nadeln aus Eg. oder A., F. 314—315°, l. in konz.  $HCl$ , daraus durch W. gefällt, unl. in wss., etwas l. in alkoh.  $KOH$ , daraus durch W. gefällt. — *Acetylderiv.*,  $C_{13}H_{19}O_2N_3$ , Prismen aus A., F. 183°, l. in konz.  $HCl$  u. alkoh.  $KOH$ , daraus durch W. gefällt. — *Formylaminocampher*,  $C_{11}H_{17}O_2N$ . Durch 3-std. Kochen von Aminocampher mit  $H \cdot CO_2H$ . Aus Bzl.-Bzn. oder W., F. 87°. — *Aminocampherhydrazon*,  $C_{10}H_{16}N_3$  (III). Voriges mit gleicher Menge  $N_2H_4$ -Hydrat in wenig A. 5 Stdn. kochen. A. mit W.-Dampf entfernen, in Ä. aufnehmen. Nadeln aus Bzn., F. 105°. Durch sd. verd.  $HCl$  wird Aminocampher zurückgebildet. — *Phenylthioharnstoffderiv.*,  $C_{17}H_{24}N_4S$ . Mit Phenylsenfö in wenig A. Nadelchen aus A., F. 154°. — Eine wss. Lsg. von III gibt mit  $CH_2O$  sofort einen dicken, flockigen, nicht umkrystallisierbaren Nd., der mehrmals aus A. + W. umgefällt wurde. F. ca. 170°. Aus 1 Mol. III u. mindestens 2, wahrscheinlich mehr Moll.  $CH_2O$  gebildet. Mit Acetaldehyd liefert eine konz. Lsg. von III in Eiswasser einen hellbraunen, flockigen Nd., ll. in A., Bzl., Bzn., verd.  $HCl$ . — *Camphorylurethanhydrazon*,  $C_{13}H_{23}O_2N_3$ , III in Ä. mit  $Cl \cdot CO_2C_2H_5$  versetzen, nach einigen Stdn. Emulsion mit verd.  $HCl$  schütteln, salzsaure Lsg. mit  $NaOH$  alkalisieren, ausäthern. Prismen aus Bzl.-Bzn., dann A., F. 143°. Liefert durch vorsichtiges Erhitzen über den F. II. — *Phenylthioharnstoffderiv.*,  $C_{20}H_{28}O_2N_4S$ , seidige Nadelchen aus A., F. 208°. — *Camphorylacetylhydrazid*,  $C_{12}H_{20}O_2N_2$  (IV). Durch 1-std. Kochen der Komponenten. Aus W. krystall., F. 136°. Reduziert alkoh.-ammoniakal.  $AgNO_3$ -Lsg. — *p-Nitrobenzylidenderiv.*,  $C_{18}H_{23}O_2N_2$ . Mit p-Nitrobenzaldehyd in k. Eg. Aus A.-W. schmutziggelb, krystall., F. 143—144°. — *Piperonylidderiv.*,  $C_{20}H_{24}O_4N_2$ . Analog in A. Krystalldrusen aus Bzn.-Bzl., F. 147°. — *Camphorylacetamid*,  $C_{15}H_{19}O_2N$  (V). 1. IV mit wss.  $NaNO_2$ -Lsg. verrühren, unter Kühlung Eg. eintropfen, wobei sich lebhaft  $N_2O$  entwickelt, noch 2 Stdn. rühren. 2. Absol. äth. Lsg. von Camphorylacetylchlorid (vgl. Helv. chim. Acta 1 [1918]. 335) unter Kühlung mit  $NH_3$  sättigen, 2 Tage im Eisschrank stehen lassen. 3. Aus Camphorylessigester mit konz. alkoh.  $NH_3$  (Rohr, 160°). Nadeln aus W. oder Bzl., F. 125°. — *Camphanpyridazinon*,  $C_{12}H_{13}ON_2$  (VI). Aus IV mit  $ZnCl_2$  bei 220° oder in wenig A. mit  $HCl$ -gesätt. Ä. oder am besten durch Lösen in wenig konz.  $H_2SO_4$  u. nach 1 Stde. Gießen auf Eis. Blättchen aus Bzl., F. 216°, swl. in verd. Säuren u. Laugen, ll. in konz.  $HCl$ , daraus durch W. gefällt, beständig gegen sd.  $KOH$  u. Acetylchlorid in Pyridin. — *Nitrosoderiv.*,  $C_{12}H_{17}O_2N_3$ . In konz.  $HCl$  mit  $NaNO_2$ , nach 2 Stdn. mit W. fällen, in Ä. aufnehmen. Strohgelbe Nadeln aus A., Zers. bei 180°, sehr unbeständig. — *Methylderiv.*,  $C_{13}H_{20}ON_2$ . In  $CH_3OH$  mit  $CH_3J$  u.  $KOH$  (Rohr, 110°, 4 Stdn.). Nadeln aus A. + W., F. 152°, l. in k. konz. u. h. verd.  $HCl$ , etwas l. in  $NaOH$ . — *Verb.*  $C_{12}H_{22}O_2N_4$  (VII?). Komponenten in A. 1 Tag stehen, dann verdunsten lassen. Blättchen aus Chlf. oder Essigester, F. 114°, ll. in W., A., verd. Säuren u. Laugen. — *Camphanpyridazon*,  $C_{12}H_{16}ON_2$  (VIII). Aus VII durch kurzes Kochen mit verd.  $H_2SO_4$  oder  $HCl$  oder durch Lösen in Chlf. u. Versetzen mit  $HCl$ -gesätt. Chlf. Seidige Nadeln aus verd. A., F. 228°, ll. in verd.  $HCl$ , unl. in Soda u.  $NH_4OH$ , l. in  $NaOH$ . Aus h. konz.  $NaOH$  krystallisiert das Na-Salz. — *Methylderiv.*,  $C_{13}H_{18}ON_2$ . Wie oben. Prismenbüschel aus Bzn., F. 117°, ll. in  $HCl$ , swl. in Lauge. — *Camphan-2-oxopyrrolin*,  $C_{12}H_{17}ON$  (IX). Lsg. von V in sd. Toluol portionsweise mit  $P_2O_5$  versetzen, nach 4 Stdn. Toluol mit W.-Dampf abtreiben, Rückstand in Ä. aufnehmen. Aus Bzl.-Bzn., dann Bzl. (Kohle) hellbraune Nadelchen, F. 156°, l. in konz.  $HCl$ , durch W. gefällt, unl. in Lauge. (Helv. chim. Acta 13. 444—57. 1/7. 1930. Basel, Univ.)

LINDENBAUM.



**Francis Earl Ray**, *Zersetzung von optisch aktiven Diazoverbindungen*. Der Verlauf der Zers. der Diazoderivv. aus den cis- u. trans-Aminocamphonensäuremethylestern zeigt, daß ein C-Atom, an das eine Diazogruppe gebunden ist, seine Asymmetrie behält. Der cis-Camphonolsäuremethylester findet sich nur in den Zers.-Prodd.



der trans-Diazoverb., der cis-Diazoe-ster gibt mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Ä. 60,5% ungesätt. Ester u. 39,5% Oxy-ester, der trans-Diazoe-ster gibt 27% ungesätt. Ester, 68% Oxyester u. 5% cis-Camphonolsäuremethylester. Unter Annahme der offenen Formel für die Diazogruppe mit einer semipolaren

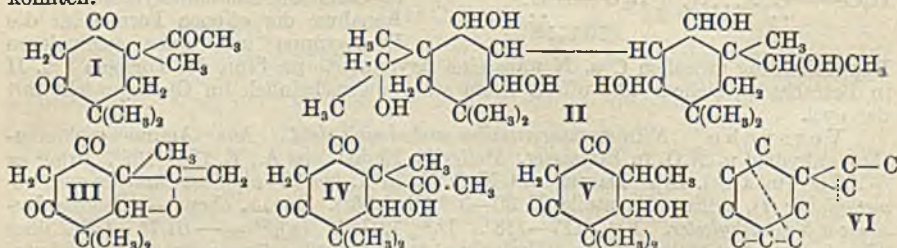
Doppelbindung zwischen C u. N wäre eine Asymmetrie im Sinn der Formeln I u. II in Betracht zu ziehen. Die offene Form steht wahrscheinlich im Gleichgewicht mit der cycl.

**Versuche.** *Nitrosoaminocamphonensäureanhydrid*. Aus Aminocamphonensäureanhydrid u.  $\text{N}_2\text{O}_3$  in Eiswasser. Hellgelbe Nadeln aus A., F. 138—139°.  $[\alpha]_{\text{D}}^{24} = +157,6^\circ$  (in absol. A.). Daraus mit  $\text{NaOCH}_3$  in Ä. bei 20° cis-Diazocamphonensäuremethylester (I), hellrote Krystalle, F. 30—32° (Bad 25°). Zers. s. oben. — *l*-Isocampher-säure- $\alpha,\beta$ -dimethylester. Kp.<sub>4</sub> 117—118°. D.<sub>25</sub><sup>4</sup> 1,0746.  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -67,7^\circ$ . Gibt über *l*-Isocampher-säure- $\beta$ -methylester (Hydrolyse) trans-Campher-säure- $\alpha$ -amid- $\beta$ -methylester ( $\text{NaOBr}$ ) trans-Aminocamphonensäuremethylester, Kp.<sub>5-8</sub> 112°. Hieraus mit Nitroharnstoff in W. der Monoharnstoff, F. 155°, der sich mit  $\text{N}_2\text{O}_3$  u. 1 Mol. trans-Amino-camphonensäuremethylester zum Diharnstoff,  $\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{O}_5\text{N}_2$  umsetzt. F. 305°. Dieser gibt mit  $\text{N}_2\text{O}_3$  in absol. Ä. bei -20° das Nitrosoderiv., mkr. Tafeln, F. 78°, die sich leicht wieder in den Diharnstoff umwandeln. Der aus dem Nitrosoderiv. mit  $\text{NaOCH}_3$  in Ä. entstehende trans-Diazocamphonensäuremethylester (II) wurde nicht rein erhalten. Bei der Zers. mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Ä. entsteht neben Oxyester u. ungesätt. Ester cis-Camphonolsäuremethylester (Krystalle aus A., F. 86—87°,  $\text{AgC}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_3$ ). — Während I bei der spontanen Zers. nach KENDALL u. NOYES (C. 1926. II. 2582) das bei 97° schm. Bishydraxon liefert, gibt II bei dieser Rk. eine bei 71° schm. Verb., vielleicht ein cis-trans-Isomeres des Bishydraxons (F. 97°). (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 3004—10. Juli 1930. Grinnell [Jowa], Grinnell College.) OSTERTAG.

**Charles Stanley Gibson, Arthur Ramon Penfold und John Lionel Simonsen**, *Das ätherische Öl von Backhausia Angustifolia*. Teil II. *Die Isolierung natürlich vorkommender Diketone. Angustion und Dehydroangustion*. (I. vgl. Journ. Proc. Roy. Soc. New South Wales 57 [1924]. 300.) Vff. isolierten aus dem in Alkali l. Teil des äth. Öls von Backhausia Angustifolia 2 nahe verwandte Ketone, Angustion u. Dehydroangustion, von denen jeweils nur eines im Öl enthalten war. Angustion (I), ein Diketon der Formel  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3$ , liefert mit  $\text{NH}_3$  Aminoangustion,  $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$ , u. ein Kupfersalz,  $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{Cu}$ . Die  $\beta$ -Struktur wird bewiesen durch ein Piperonylidenderiv. u. durch die Umsetzungen mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin u. p-Bromphenylhydrazin, die zu Anhydroprodd. führten. Das Anhydro-p-bromphenylhydrazon enthält einen Pyrazolring, der zum Pyrazolinring reduziert werden konnte u. dann die KNORRSche Rk. gab. — Oxydation des Angustions mit  $\text{FeCl}_3$  in essigsaurer Lsg. gab eine ungesätt. Verb.  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$ , die mit  $\text{KMnO}_4$  zu Dimethylmalonsäure weiter oxydiert werden konnte, u. die von Na-Amalgam zu  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$  reduziert wurde. Das Red.-Prod. wurde durch  $\text{KMnO}_4$  in alk. Lsg. oder durch Kaliumhypochlorit zu  $\alpha,\alpha,\gamma$ -Trimethylglutarsäure oxydiert. Demnach kommt der Verb.  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$  die Struktur eines 1,1,3-Trimethylcyclohexan-4,6-dions u. dem Prod.  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$  die eines 1,1,3-Trimethyl- $\Delta^2$ -cyclohexen-4,6-dions zu; letzteres lieferte mit  $\text{PCl}_5$  4,6-Dichlor-1,2,3-trimethylbenzol. — Dem Angustion selbst kommt die Struktur I zu, da es durch alkoh. KOH unter Druck zu Essigsäure u. dem oben erwähnten 1,1,3-Trimethylcyclohexan-4,6-dion hydrolysiert wird. Bei der Red. von I mit Na in A. bildet sich neben dem mehrfach erwähnten 1,1,3-Trimethylcyclohexan-4,6-dion ein bimolekularer Alkohol  $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_6$ , wahrscheinlich II. — Das zweite  $\beta$ -Diketon, Dehydroangustion,  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$  (III), ist I nahe verwandt. Es bildet ebenfalls ein Anhydrooxim, ein Anhydrosemicarbazon u. ein Anhydro-p-bromphenylhydrazon. Die Anwesenheit einer reaktionsfähigen  $\text{CH}_2$ -Gruppe wird durch die Bldg. eines Piperonylidenderiv. bewiesen. Mit 50% ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. auch mit Alkali bei 150° erfolgt Hydrolyse zu 1,1,3-Trimethyl- $\Delta^2$ -cyclohexen-4,6-dion, wobei nach Vff. die Verbb. IV u. V als Zwischenprodd. auftreten. Oxydation von III mittels  $\text{KMnO}_4$  liefert  $\alpha,\alpha,\gamma$ -Trimethyl-



glutarsäure im Gemisch mit Dimethylmalonsäure; Oxydation mit KBrO liefert neben Trimethylglutarsäure noch ein Prod.  $C_8H_{10}O_3$ , das auch aus 1,1,3-Trimethyl- $\Delta^2$ -cyclohexen-4,6-dion mittels KBr erhalten wurde. Die Bldg. der Trimethylglutarsäure aus III ist nur erklärlich durch Annahme der intermediären Bldg. eine Hydroxyketons VI. Bei der Red. mit Na in A. gibt es die gleichen Prodd. wie I. — Die Mol.-Refr. von I (54,09) u. III (54,5) zeigen die große Molekularexaltation von 3,5 bzw. 5,0 Einheiten, die Vff. auf die hydroaromat. Natur der Prodd. zurückführen. — Die Strukturformeln der beiden Ketone lassen sich aus 2 Isoprenketten aufbauen (VI); sie enthalten ferner den Iononring, den KARRER u. HELFFENSTEIN (C. 1930. I. 839) im Carotin feststellen konnten.



Versuche. *Angustion*,  $C_{11}H_{16}O_3$  (I); nach Reinigung über das Amin farblose Fl.; Kp.<sub>15</sub> 129°; D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 1,089; Brechungsvermögen:  $n_D^{20} = 1,5137$ ,  $[\alpha]_{5461} = -5,56°$ ; Mol.-Refr. 54,09°. Mit  $FeCl_3$  in A. intensive orangefarbene Färbung. — *Aminoangustion*,  $C_{11}H_{17}O_2N$ ; Prismen aus Cyclohexan, F. 130—131°. — *Cu-Salz*,  $C_{22}H_{30}O_6Cu$ , aus I in PAe. u. Cu-Acetat unter Zugabe von  $NH_3$  zwecks Neutralisation; blaue Prismen aus Ä., Bzl. oder verd. A.; F. 192—193°. — *Anhydroangustionsemicarbazon*,  $C_{12}H_{17}O_2N_3$ , aus I, Semicarbazidhydrochlorid u. Natriumbicarbonat in wenig W.; nach 3 Tagen mit A. versetzen; nach 2 Tagen Krystalle mit Ä. zwecks Reinigung verreiben; Nadeln aus h. Chlf. durch Zugabe des gleichen Volumens h. Bzl.; F. 145° (Zers.). — *Anhydroangustionphenylhydrazon*,  $C_{17}H_{20}ON_2$ , aus I u. Phenylhydrazinacetat in A.; Plättchen aus A.; F. 119—120°. — *Anhydroangustion-p-bromphenylhydrazon*,  $C_{17}H_{19}ON_2Br$ , braune Prismen aus A., F. 191°. — *Anhydroangustionoxim*,  $C_{11}H_{15}O_2N$ , aus I, Hydroxylaminchlorhydrat u. Na-Acetat in A., 2 Stdn. auf dem W.-Bad; nach W.-Dampfdest. wird das flüchtige Öl im Vakuum dest. Kp.<sub>22</sub> 150—152°; Nadeln aus verd. Methylalkohol; F. unscharf 41—43°. — *Piperonylidenangustion*,  $C_{19}H_{20}O_5$ , aus I u. Piperonal in A. unter Zugabe eines Tropfens Piperidin, nach mehrtägigem Kochen Krystalle; schwefelgelbe Nadeln aus A.; F. 166—167°. — 1,1,3-Trimethyl- $\Delta^2$ -cyclohexen-4,6-dion,  $C_9H_{12}O_2$ , aus I,  $FeCl_3$  u. verd. Essigsäure durch 8-st. Kochen u. Destillieren mit W.-Dampf nach Stehen über Nacht. Das Destillat wird mit Ammonsulfat gesätt., mit Ä. extrahiert; nach Dest. im Vakuum von 11 mm, bei 125—135° Nadeln aus verd. A. oder PAe.-Bzl.; F. 159—160°; in W. mit  $FeCl_3$  Amethoxyfärbung, oder aus 1,1,3-Trimethylcyclohexan-4,6-dion u.  $FeCl_3$  in Essigsäure. — 5-Brom-1,1,3-trimethyl- $\Delta^2$ -cyclohexen-4,6-dion,  $C_9H_{11}O_2Br$ , aus vorst. Verb. in Chlf. u. Br; Prismen aus verd. A., F. 126 bis 127°. — 4,6-Dichlor-1,2,3-trimethylbenzol,  $C_9H_{10}Cl_2$ , aus Trimethylcyclohexendion u.  $PCl_5$ ; Krystalle aus verd. Aceton. F. 77—78°. — Verb.  $C_{26}H_{32}O_6$ , aus Trimethylhexendion u. Piperonal in A. unter Zusatz eines Tropfens Piperidin; Prismen aus A., Zers.-Punkt 208—210°; Substanz in h. Lsg. gelb. — 1,1,3-Trimethylcyclohexan-4,6-dion,  $C_9H_{14}O_2$ , entsteht neben 1,1,3-Trimethyl- $\Delta^2$ -cyclohexen-4,6-dion bei der Oxydation von I mittels Kaliumferrocyanid, oder aus dem Trimethylcyclohexendion bei der Red. mittels Na-Amalgam in Sodalsg. Prismen aus PAe., F. 130—131°; in A.:  $[\alpha]_{5461} = +1,04°$ ; oder aus I u. KOH in wss. A., 3 Stdn. im zugeschmolzenen Rohr bei 150° (daneben wird Essigsäure gebildet); oder aus I bei der Red. mit Na in A. neben anderen Prodd. — *Piperonaldeiw.*,  $C_{26}H_{36}O_6$ , farblose Prismen, F. 192—193°, die im w. A. eine gelbe Lsg. geben. — *Dimethylmalonsäure*,  $C_5H_8O_4$ , aus 1,1,3-Trimethyl- $\Delta^2$ -cyclohexen-4,6-dion in Sodalsg. u.  $KMnO_4$  bei 0°; Tafeln aus W., Zers.-Punkt 185—186°. —  $\alpha,\gamma$ -Trimethylglutarsäure,  $C_8H_{14}O_4$ , aus 1,1,3-Trimethylcyclohexan-4,6-dion in Sodalsg. u.  $KMnO_4$  bei 0° unter Durchleiten von  $CO_2$ , filtrieren, eindampfen, ansäuern u. mit Ä. extrahieren, nach Verjagen des Ä. teilweise Krystallisation; Krystalle werden in PAe. aufgenommen; Blättchen aus W., F. 97°; oder aus 1,1,3-Trimethylcyclohexan-4,6-dion in KOH u. KBr unter Erwärmung u. Bromoformabscheidung; das über



schüssige K<sub>2</sub>O<sub>7</sub> wird mittels SO<sub>2</sub> entfernt, eingedampft, angesäuert u. mit Ä. extrahiert. — Verb. C<sub>22</sub>H<sub>42</sub>O<sub>6</sub> (II); aus I in A. durch Red. mittels Na; nach Dest. im W.-Dampfstrom wird der Rückstand mit wenig Ä. ausgezogen, dann aus Essigester zu Nadeln umkrystallisiert; F. 196—197°. Verb. II hat Alkoholcharakter; in A.: [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = —10,23°; Mol.-Gew.: gef. 406; ber. 404.

*Dehydroangustion*, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (III); nach Reinigung über das Cu-Deriv. Kp., 126 bis 127°; D.<sub>20</sub><sup>20</sup> = 1,103; Brechungsindex n<sub>D</sub><sup>20,5</sup> = 1,5255; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = —2,03°; Mol.-Refr. [R<sub>L</sub>]<sub>D</sub> = 54,5; mit FeCl<sub>3</sub> in Ä. orangefarbene Färbung. — *Aminodehydroangustion*, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N; prismat. Nadeln aus Cyclohexan, Blättchen aus viel W.; F. 151°; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = —1,76°. — *Cu-Deriv.*, C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>Cu; blaue Nadeln aus Bzl., F. 188—190°. — *Anhydrodehydroangustion-4-(oder 6)-semicarbazon*, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>; zwei Formen: α) prismat. Nadeln aus Chlf.-Bzl.; Zers.-Punkt 138—139°; β) eine h. gesätt. Lsg. des α-Prod. wird schnell abgekühlt; kleine Prismen aus verd. A.; Zers.-Punkt 173—175°; die Lsg. des α-Prod. fluoresciert blau; beide Prodd. geben mit FeCl<sub>3</sub> eine tiefblaue Färbung. — *Anhydrodehydroangustion-p-bromphenylhydraton*, C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>2</sub>Br, Prismen aus A.; F. 247—248°. — *Anhydrodehydroangustionoxim*, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N, aus III, Hydroxylaminchlorhydrat, NaOH u. A., nach 3 Stdn. mit W. verd.; Nadeln aus verd. A., F. 79—80°; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +4,95°. — *Piperonylidendehydroangustion*, C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>, gelbe Nadeln aus A., F. 169—170°. — *α,α,γ-Trimethylglutarsäure*, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, aus III u. KMnO<sub>4</sub> in Aceton neben Dimethylmalonsäure oder aus III in KOH u. K<sub>2</sub>O<sub>7</sub> neben Verb. C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>; F. 97°; vgl. oben. — *Dimethylmalonsäure*, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>, aus III u. KMnO<sub>4</sub> in Aceton neben vorst. Verb. Tafeln aus W., Zers.-Punkt 185—186°. — *Verb. C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>*, aus III u. K<sub>2</sub>O<sub>7</sub> neben Trimethylglutarsäure; prismat. Nadeln aus PAe., F. 88,5°. — *1,1,3-Trimethyl-1<sup>2</sup>-cyclohexan-4,6-dion*, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, aus III u. alkoh. KOH unter Druck oder aus III u. 50%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 8 Stdn. auf dem W.-Bad. Nadeln aus verd. A. oder PAe.-Bzl., F. 159—160°. — *1,1,3-Trimethylcyclohexan-4,6-dion*, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, aus III durch Red. mittels Na in A., daneben II u. ein nicht untersuchtes viscoses rotes Öl. (Journ. chem. Soc., London 1930. 1184 bis 1201. Mai. London, Univ., u. Sydney, Technolog. Museum.) A. HOFFMANN.

**G. Dupont, J. Lévy und J. Allard**, *Über den Mechanismus der Katalysatorwirkung bei der Autoxydation der Abietinsäure*. (Vgl. C. 1930. I. 214. 827. 2087. 2553.) Vff. untersuchen die Wrkg. von *Co-Abietat* auf die Autoxydation der Abietinsäure. Die Rk. verläuft in einer mit 0,25% CoO versetzten 50%ig. Xylollsg. deutlich autokatalyt. mit anfangs stetig zunehmender Geschwindigkeit; nach Aufnahme von ca. 1 Atom O nimmt die Geschwindigkeit erst rasch, dann langsam ab u. fällt nach Aufnahme von 2 Atomen O erneut ab. Das *Co-Abietat* ist im allgemeinen ein sehr kräftiger positiver Katalysator; als solcher wirkt er noch bei c = 0,01%, bei c = 0,001% zeigt er antioxygene Eigg. Dieser Gegensatz ist in der Theorie der Antioxygene von MOUREU u. DUFRAISSE begründet; es handelt sich um die Wrkgg. zweier antagonist. Peroxyde (im vorliegenden Fall Peroxyde der Abietinsäure u. des Katalysators). — *Co-Abietat* selbst wird außerordentlich langsam autoxydiert, im Gegensatz zu Gemischen von z. B. 1 Mol *Co-Abietat* u. 3 Mol Abietinsäure, die sich sehr rasch oxydieren. Als Katalysator hat man wohl nicht *Co-Abietat*, sondern Komplexe aus diesem u. oxydierter Abietinsäure anzunehmen. Die Existenz solcher Komplexe scheint aus den Absorptionsspektren der blauen, grünlichvioletten u. grünlichbraunen Lsgg. von neutralem, saurem u. oxydiertem saurem *Co-Abietat* in Xylol hervorzugehen. Unveränderte oder oxydierte Abietinsäure zeigt keine Absorptionsbanden. (Compt. rend. Acad. Sciences 190. 1302—04. 2/6. 1930.) OSTERTAG.

**Paul Pfeiffer, D. J. du Plessis, J. Richarz und B. Stallmann**, *Aktivierungsversuche bei Stilbencarbonsäuren*. Nach VAN'T HOFF u. WISLICENUS besitzen die Äthylenderivate ausnahmslos plane Konfiguration. Da immerhin die Möglichkeit nicht ausgeschlossen erschien, daß in bestimmten eng begrenzten Fällen Abweichungen von der planen Gruppierung vorkommen, wurden mit substituierten Stilbencarbonsäuren Spaltungsverss. angestellt (mit Cinchonin, Chinin, Strychnin u. Brucin). In keinem Falle ergaben sich Anzeichen für eine Spaltung; die untersuchten Säuren sind also ebenso wie die übrigen Äthylenkörper plan gebaut.

**Versuche**. Im folgenden ist Ch. = *Cinchin*, Ci. = *Cinchonin*, Str. = *Strychnin*, Br. = *Brucin*. — Kondensation der Aldehyde mit den Nitrilen usw. bei Ggw. von etwas Piperidin, meist bei 145°. *2-Nitrostilbencarbonsäure-(4)*, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N. Man kondensiert o-Nitro-p-tolunitril (I) mit Benzaldehyd zu Nitrocyanstilben, verestert mit A. + HCl u. verseift mit wss.-alkoh. Sodalslg., F. 233—234°. C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N + Ch., hellgelbe Krystalle, F. 185°. C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N + Ci., gelbe Säulen, F. 156—157°. C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N +

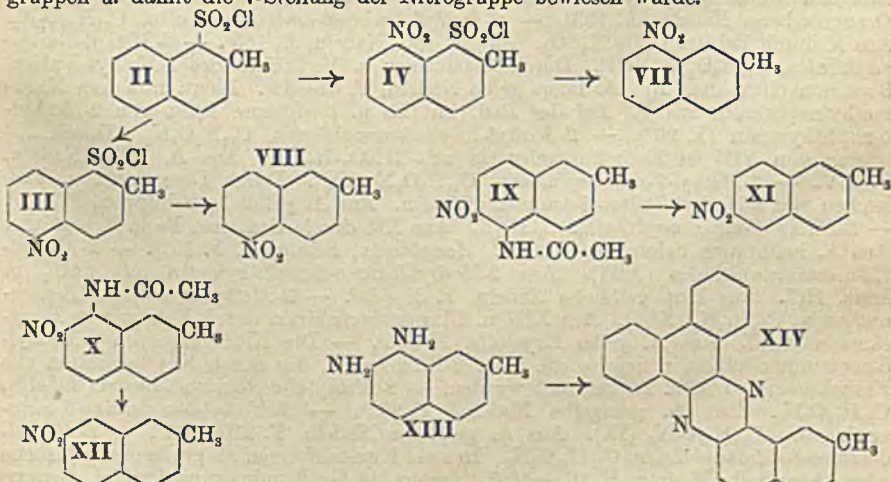


Str., gelbe Krystalle, F. 219°.  $C_{15}H_{11}O_4N$  + Br., gelbe Nadeln, F. 165—168°.  $2C_{15}H_{11}O_4N$  + Br., gelbrote Blättchen, F. 150° (Zers.). — *2,3'-Dinitro-4-cyanstilben*,  $C_{15}H_9O_4N_3$ , aus I u. m-Nitrobenzaldehyd. Krystalle aus Eg. F. 255°. Gibt mit alkoh. KOH *2,3'-Dinitrostilben-4-carbonsäure*, hellgelbe Krystalle aus Eg., F. 249—250°. — *2-Nitro-2'-methoxy-4-cyanstilben*,  $C_{16}H_{12}O_3N_2$ , aus I u. o-Methoxybenzaldehyd. Gelbe Nadeln aus Eg., F. 132°. Daraus mit alkoh. KOH *2-Nitro-2'-methoxystilben-4-carbonsäure*,  $C_{16}H_{13}O_5N$ , gelbe Nadeln aus Eg. F. 232°. K-Salz, Nadeln.  $C_{16}H_{13}O_5N$  + Str. +  $H_2O$ , gelbe Krystalle aus A. Sintert bei 145°, F. 155° (Zers.).  $C_{16}H_{13}O_5N$  + Br. +  $H_2O$ , gelbe Nadeln aus Methanol, F. 188—190°. *Athylester*  $C_{16}H_{11}O_5N$ , aus dem Nitril u. alkoh. HCl. Ausbeute sehr gering. Gelbe Nadeln aus A. F. 93°. — *2-Nitro-2'-chlor-4-cyanstilben*,  $C_{15}H_9O_2N_2Cl$ , aus I u. o-Chlorbenzaldehyd. Hellgelbe Blättchen aus wss. Aceton, F. 197°. Wl. in A., ll. in Aceton, Bzl. Mit alkoh. KOH *2-Nitro-2'-chlorstilben-4-carbonsäure*,  $C_{15}H_{10}O_4NCl$ . Bräunlichgelbe Nadeln mit  $1CH_3 \cdot CO_2H$  aus Eg. F. 228°. — *3-Nitro-4-methylbenzamid*, aus p-Tolunitril u.  $HNO_3$  in  $H_2SO_4$ , neben o-Nitro-p-toluylsäure (F. 188°). Krystalle, F. 160°. Gibt bei weiterer Behandlung mit  $HNO_3$  +  $H_2SO_4$  *3,5-Dinitro-4-methylbenzoesäure* (Nadeln aus W., F. 159°), deren *Athylester*  $C_{10}H_{10}O_6N_2$  (II; Nadeln aus 70%ig. A., F. 75°) sich mit Benzaldehyd zu *2,6-Dinitrostilben-4-carbonsäureäthylester*  $C_{17}H_{14}O_6N_2$  kondensiert, F. 125° (aus Essigsäure). Daraus mit wss.-alkoh. Sodalg. *2,6-Dinitrostilben-4-carbonsäure*  $C_{15}H_{10}O_6N_2$ , F. 235—236° (aus Essigsäure).  $NH_4C_{15}H_9O_6N_2$  —  $C_{15}H_{10}O_6N_2$  + Ch., gelbe Nadeln, F. 196°.  $C_{15}H_{10}O_6N_2$  + Str., gelbe Krystalle, F. 219°. — *2,6,3'-Trinitrostilben-4-carbonsäure*,  $C_{15}H_9O_8N_3$ . Der *Athylester*  $C_{17}H_{13}O_8N_3$  (hellbraune Nadeln aus Eg., F. 151°) entsteht aus II u. m-Nitrobenzaldehyd; man verseift mit wss.-alkoh. Sodalg. Gelbe Krystalle aus Essigsäure, F. 227 bis 228°.  $NH_4C_{15}H_9O_8N_3$ , gelblicher Nd. —  $C_{15}H_9O_8N_3$  + Ci., Nadeln, F. 215—217°.  $C_{15}H_9O_8N_3$  + Br., Krystalle. Wird bei 235° braun, F. 247° unter Schwarzfärbung. — *2,6,4'-Trinitrostilben-4-carbonsäure*  $C_{16}H_9O_8N_3$ . *Athylester*  $C_{17}H_{13}O_8N_3$  (hellbraune Nadeln aus Eg., F. 140°) aus II u. p-Nitrobenzaldehyd, Verseifung mit wss.-alkoh. Soda, Krystalle aus Eg. F. 228—230°. — *2,6-Dinitro-2'-methoxystilben-4-carbonsäure*  $C_{16}H_{12}O_7N_2$ . *Athylester*  $C_{18}H_{16}O_7N_2$  (gelbe Nadeln aus Eg., F. 124°) aus II u. o-Methoxybenzaldehyd, Verseifung mit wss.-alkoh. Soda, gelbe Nadeln aus A. F. 216°.  $C_{16}H_{12}O_7N_2$  + Str. Gelbe Nadeln.  $C_{16}H_{12}O_7N_2$  + Br., hellgelbe Nadeln aus A. F. 185 bis 188°. — *2,6-Dinitro-2'-chlorstilben-4-carbonsäure*  $C_{15}H_9O_8N_2Cl$ . *Athylester*  $C_{17}H_{13}O_8N_2Cl$  (bräunliche Nadeln aus Eg., F. 152—153°) aus II u. o-Chlorbenzaldehyd, Verseifung mit Soda. Fast farblose Nadeln aus A. F. 245°. — *4,6-Dinitro-2-methylbenzoesäure*. Aus o-Toluylsäure u.  $HNO_3$  +  $H_2SO_4$ . Nadeln, F. 205°. *Methylester* (III), Nadeln, F. 73°. — *4,6-Dinitrostilben-2-carbonsäure*  $C_{15}H_{10}O_6N_2$ . *Methylester*  $C_{16}H_{12}O_6N_2$  (gelbe Nadeln aus A., F. 135,5°, ll. in Aceton, Chlf., Bzl., w. Eg., w. A.) aus III, Benzaldehyd u. Piperidin bei 80°; Verseifung mit wss.-alkoh. NaOH. Gelbe Nadeln mit  $1CH_3 \cdot CO_2H$  aus Eg. F. 154,5° (Eg.-frei).  $Ba(C_{15}H_9O_6N_2)_2$  +  $3H_2O$ , Gelbe Nadeln. —  $C_{15}H_{10}O_6N_2$  + Ci., gelbe Nadeln, F. 195—196°.  $C_{15}H_{10}O_6N_2$  + Ch., gelbe Nadeln aus Aceton, F. 186—187° (Zers.). — *4,6-Dinitro-4'-methoxystilben-2-carbonsäure*  $C_{16}H_{12}O_7N_2$ . *Methylester*  $C_{17}H_{14}O_7N_2$  (orange Nadeln aus A., F. 142°) aus III, p-Methoxybenzaldehyd u. Piperidin bei 60—70°, Verseifung mit wss.-alkoh. NaOH. Orange Nadeln aus Eg. F. 174—175°.  $Ba(C_{16}H_{11}O_7N_2)_2$  +  $4H_2O$ , orange Nadeln. Wird bei 100° unter W.-Abgabe braun, an der Luft wieder orange. —  $C_{16}H_{12}O_7N_2$  + Ch., gelbe Nadeln, F. 201°.  $C_{16}H_{12}O_7N_2$  + Str. + aq., gelbe Nadeln, F. 66—69°. Wird über  $P_2O_5$  wasserfrei zu F. ca. 130—135°. — *4,6-Dinitro-4'-methylstilben-2-carbonsäure*  $C_{16}H_{12}O_6N_2$ . *Methylester*  $C_{17}H_{14}O_6N_2$  (gelbe Nadeln aus Essigsäure, F. 165,5°) aus III, p-Toluylaldehyd u. Piperidin bei 100°, Verseifung mit wss.-alkoh. NaOH. Tiefgelbe Nadeln aus A. Sintert bei 165°, F. 170—172°. *Piperidinsalz*  $C_{16}H_{15}O_6N_2$  +  $C_5H_{11}N$ , gelbe Nadeln aus Aceton, F. 210°.  $C_{16}H_{12}O_6N_2$  + Str. +  $5\frac{1}{2}H_2O$ , Nadeln, F. 141—142° (wasserfrei). — *4,6-Dinitro-4'-chlorstilben-2-carbonsäure*  $C_{15}H_9O_6N_2Cl$ . *Methylester*  $C_{16}H_{11}O_6N_2Cl$  (gelbe Nadeln aus Essigsäure, F. 160—161°) aus III, p-Chlorbenzaldehyd u. Piperidin bei 100°; Verseifung mit wss.-alkoh. NaOH. Gelbe Nadeln aus Eg., F. 205—206°.  $C_{15}H_9O_6N_2Cl$  + Str., gelbe Nadeln, F. ca. 140° (Zers.).  $C_{15}H_9O_6N_2Cl$  + Ch., gelbes Pulver aus Aceton, F. 174—176°. (Journ. prakt. Chem. [2]. 127. 169—88. Juli 1930. Bonn, Univ.) OG.

V. Veselý und J. Páč, Über die heteronuclearen Nitro- und Aminoderivate des 2-Methylnaphthalins. Bei der direkten Nitrierung von 2-Methylnaphthalin (I) hatten VESELÝ u. KAPP (C. 1926. I. 87) neben dem 1-Nitroderiv. auch die isomeren 4, 6 u. 8-Mononitroverbb. erhalten, die aber nur durch selektive Red. des Nitrierungsgemisches in Form ihrer Amine isoliert werden konnten. Zur Darst. der heteronuclearen Nitro-



u. Aminoverbb. von I wählten Vff. nun den Weg über die Sulfochloride von I, die nach der Methode von VESELY u. STURSA (C. 1930. I. 2734) nitriert u. darauf durch Abspaltung der Sulfogruppen oder durch Red. der Nitrosulfonsäuren u. folgender Abspaltung der Sulfogruppe in die Nitro- bzw. Aminomethylnaphthaline übergeführt wurden. Da als Ausgangsmaterial die beiden unbekannt 1- bzw. 4-Sulfochloride von I in Frage kamen, versuchten Vff. diese durch Sulfonierung von I mit  $H_2SO_4$  bei tiefen Temp. herzustellen; infolge der ungenügenden Rk.-Fähigkeit der  $H_2SO_4$  führten die Vers. jedoch nicht zum Ziel. Dagegen lieferte die Sulfonierung mit Chlorsulfonsäure nach STEIGER (vgl. C. 1930. I. 3186) die *2-Methylnaphthalin-1- u. -8-sulfonsäure*, die sich leicht über ihre Ba-Salze trennen ließen u. durch Überführung in das bekannte 2-Methyl-1-naphthol bzw. 2-Methyl-8-naphthol (F. 109—111°) identifiziert werden konnten. DZIEWOŃSKI u. WULFFSOHN (vgl. C. 1930. I. 3187) hatten bei gleicher Behandlung nur die 8-Sulfonsäure isolieren können. — Wurde nun *2-Methylnaphthalin-1-sulfochlorid* (II) nitriert, entstanden die 5- u. 8-Mononitroderiv. III u. IV, die bei der Red. mit Na-Sulfit die entsprechenden *Sulfinsäuren* V u. VI lieferten. Diese bildeten bei der Behandlung mit  $H_2SO_4$  oder Pyridin das *2-Methyl-8-nitro-* (VII) u. *2-Methyl-5-nitronaphthalin* (VIII), die bei der weiteren Nitrierung in das von VESELY u. REIN (C. 1929. II. 1669) erhaltene *2-Methyl-1,8-dinitronaphthalin* bzw. *2-Methyl-1,5-dinitronaphthalin* übergingen. Die Red. von VII u. VIII lieferte die entsprechenden Amine; die *8-Aminoverb.* erwies sich ident. mit dem von VESELY u. KAPP (l. c.) bereits auf anderem Wege synthetisierten Deriv. Die gleichen Amine ließen sich durch Verseifung u. folgende Red. von III u. IV über die entsprechenden Aminosulfonsäuren herstellen, die bei der Behandlung mit Na-Amalgam unter Abspaltung der Sulfogruppen die *2-Methyl-5- u. -8-aminonaphthaline* lieferten. — Zur Darst. der in 6- u. 7-Stellung nitrierten 2-Methylnaphthaline wurden die N-Acetylverb. der 5- u. 8-Amino-2-methylnaphthaline der Nitrierung unterworfen. 2-Methyl-5-acetnaphthalid bildete dabei neben dem 8-Nitroisomeren die *6-Nitroverb.* IX, 2-Methyl-8-acetnaphthalid neben dem 5-Nitroderiv. *7-Nitro-2-methyl-8-acetnaphthalid* (X). Aus IX wurde durch Verseifung u. Eliminierung der  $NH_2$ -Gruppe *2-Methyl-6-nitronaphthalin* (XI), analog aus X *2-Methyl-7-nitronaphthalin* (XII) erhalten, die bei der Red. in die 6- u. 7-Aminoverb. übergingen. Wurde das durch Verseifen von X erhaltene Nitramin zu *7,8-Diaminoverb.* (XIII) red. u. dieses mit Phenanthrenchinon umgesetzt, entstand ein *2-Methylnaphthalin-7,8-phenanthrazin* (XIV), wodurch die benachbarte Stellung der Aminogruppen u. damit die 7-Stellung der Nitrogruppe bewiesen wurde.



Versuche. 2-Methylnaphthalin (I) lieferte in  $CCl_4$ -Lsg. bei  $-10^\circ$  unter tropfenweisem Zugeben von  $Cl\cdot SO_3H$  ein Gemisch der 1- u. 8-Sulfonsäure, aus dem bei der Neutralisation mit  $BaCO_3$  das Ba-Salz der 8-Sulfonsäure in großen Plättchen, das Ba-Salz der 1-Sulfonsäure in winzigen Krystallen erhalten wurde. — *2-Methylnaphthalin-1-sulfochlorid* (II). Aus dem K-Sulfonat mit  $PCl_5$ . Aus A. Nadeln, F. 83 bis  $85^\circ$ . — *1-Sulfamid*,  $C_{11}H_{11}O_2NS$ . Aus A. Schuppen, F.  $124^\circ$ . — *2-Methyl-1-naphthol*.



Aus dem Na-Sulfonat mit KOH bei 250°. Aus PAc. Nadeln vom F. 64—65°. — *2-Methylnaphthalin-8-sulfochlorid*. Aus dem Na-Sulfonat mit  $\text{PCl}_5$ . Aus Ä. Nadeln F. 96°. — *8-Sulfamid*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NS}$ . Glänzende Plättchen, F. 195—196° (DZIEWONSKI u. WULFFSOHN; F. 172—174°). — *2-Methyl-8-naphthol*. Aus PAc. Nadeln, F. 109 bis 111°. — Die Nitrierung von II mit  $\text{HNO}_3$  (1,475) bei —5° lieferte ein Gemisch der 5- u. 8-Nitroverbb., die sich nach dem Festwerden durch Behandlung mit Ä. trennen ließen. — *2-Methyl-8-nitronaphthalin-1-sulfochlorid*,  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_4\text{NCIS}$  (IV). Beinahe unl. in Ä. Aus Bzl. gelbliche Nadeln, F. 145° (Zers.). — *2-Methyl-5-nitronaphthalin-1-sulfochlorid*,  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_4\text{NCIS}$  (III). Aus der äth. Lsg. Aus Ä. citronengelbe Nadeln, F. 84—85°. — *2-Methyl-8-nitronaphthalin-1-sulfinsäure* (VI). Durch Zugeben von mit Na-Bicarbonat verriebenem IV zu einer k. Lsg. von Na-Sulfit in W. u. Erhitzen des Gemisches bis zur Lsg. Nadeln. — *2-Methyl-8-nitronaphthalin* (VII). Durch Erhitzen eines Gemisches von VI mit 60%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder der dreifachen Menge Pyridin. Nach Wasserdampfdest. u. Krystallisation aus A. gelbe Nadeln, F. 36—38°. Bei der Red. mit Fe u. HCl Bldg. von 2-Methyl-8-naphthylamin. — *2-Methyl-5-nitronaphthalin-1-sulfinsäure* (V). Analog VI. Kleine Nadeln. Bei der Zers. mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Bldg. von VIII. — *2-Methyl-8-nitronaphthalin-1-sulfinsäure, Na-Salz*. Aus IV mit wss. NaOH. Gelblichgrüne Blättchen. — *2-Methyl-8-aminonaphthalin-1-sulfinsäure*. Aus vorigem durch Red. mit Fe-Spänen u. Essigsäureanhydrid. — *2-Methyl-8-aminonaphthalin*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}$ . Durch Lösen der Säure in 2%ig. NaOH u. Zusetzen von 10%ig. Na-Amalgam unter heftigem Schütteln. Nach Dampfdest. u. Krystallisation aus PAc. Nadeln vom F. 57—58°. *Acetylderiv.* Aus A. Nadeln, F. 181—183°. *Benzoylderiv.* Aus A. Nadeln, F. 204°. Diazotierung des Amins liefert 2-Methyl-8-naphthol (F. 108—109°). — *2-Methyl-5-aminonaphthalin*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}$ . Aus III analog dem vorigen. Aus Bzn. violettstichige Nadeln, F. 90°. *Acetylderiv.*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{ON}$ . Aus A. Nadeln, F. 160—161°. — Bei der Nitrierung von 2-Methyl-8-acetaminonaphthalin in Essigsäureanhydrid mit rauchender  $\text{HNO}_3$  (1,52) schied sich zunächst das *2-Methyl-5-nitro-8-acetaminonaphthalin*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$ , ab, das nach dem Umkrystallisieren aus Essigsäure u. Äthylacetat in langen gelben Nadeln vom F. 229—230° krystallisierte. Die Mutterlaugen, die die beiden isomeren 5- u. 7-Nitroverbb. enthielten, wurden zur Entfernung des 5-Nitroderiv. der partiellen Verseifung mit KOH unterworfen. Aus der roten Lsg. krystallisierte zuerst das unverseifte *2-Methyl-7-nitro-8-acetaminonaphthalin*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$  (X), aus. Aus Äthylacetat gelbe Nadeln, F. 219—220°. — Aus den Mutterlaugen des vorigen *2-Methyl-5-nitro-8-aminonaphthalin*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ . Orangefarbene Nadeln, F. 183°. — *2-Methyl-7-nitro-8-aminonaphthalin*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ . Aus X durch Erhitzen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Aus A. rote Nadeln, F. 185°. — *2-Methyl-5-nitronaphthalin*,  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$  (VIII). Durch Diazotieren u. Verkothen des 2-Methyl-5-nitro-8-aminonaphthalins. Aus A. lange gelbe Nadeln, F. 61—62°. Ident. mit dem Nitromethylnaphthalin aus V. Bei der Red. mit Fe u. Essigsäure Bldg. von 2-Methyl-5-naphthylamin (F. 90°). — *2-Methyl-1,5-dinitronaphthalin*,  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_2$ . Durch Nitrieren von VIII in Essigsäureanhydrid mit  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ . Aus A. gelbe Nadeln, F. 134°. — *2-Methyl-7-nitronaphthalin*,  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$  (XII). Durch Diazotieren u. Verkothen von 2-Methyl-7-nitro-8-aminonaphthalin. Aus A. gelbliche Schuppen, F. 102°. — *2-Methyl-7-aminonaphthalin*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}$ . Aus XII durch Red. mit Fe u. Essigsäure. Aus A. hellbraune Schuppen, F. 105°. *Acetylderiv.*, Schuppen, F. 152°. — *2-Methyl-7,8-diaminonaphthalin* (XIII). Aus 2-Methyl-7-nitro-8-naphthylamin mit  $\text{SnCl}_2$  u. konz. HCl. Aus Bzn. gelbliche Nadeln, F. 80—81°. — *2-Methylnaphthalin-7,8-phenanthrazin*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2$  (XIV). Aus XIII u. Phenanthrenchinon durch Erhitzen in Essigsäureanhydrid. Aus A. gelbe Krystalle, F. 295°. — Die Nitrierung von 2-Methyl-5-acetaminonaphthalin lieferte die 6- u. 8-Nitroverbb., die durch Krystallisation aus Essigsäureanhydrid u. A. getrennt wurden. — *2-Methyl-5-acetamino-8-nitronaphthalin*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$ . Aus A. goldgelbe Nadeln, F. 202°. — *2-Methyl-5-acetamino-6-nitronaphthalin*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$  (IX). Aus A. gelbliche Nadeln, F. 210—211°. — *2-Methyl-5-amino-8-nitronaphthalin*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ . In zwei Krystallformen als große orangefarbene oder kleine gelbe Nadeln, F. 167—169°. Liefert bei der Eliminierung der  $\text{NH}_2$ -Gruppe VII vom F. 36—38°, das bei der weiteren Nitrierung in 2-Methyl-1,8-dinitronaphthalin vom F. 209° übergeht u. bei der Red. mit Fe u. Essigsäure *2-Methyl-8-naphthylamin* (F. 57—58°) liefert. Bei der Red. mit  $\text{SnCl}_2$  u. HCl entstand ein chloriertes Amin  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{NCl}$  vom F. 86° (Acetylderiv. F. 191°). — *2-Methyl-6-nitro-5-aminonaphthalin*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ . Aus IX mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Aus A. braunrote Nadeln, F. 171°. — *2-Methyl-6-nitronaphthalin*,  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$  (XI). Aus vorigem durch Diazotieren u. Zers. mit A.

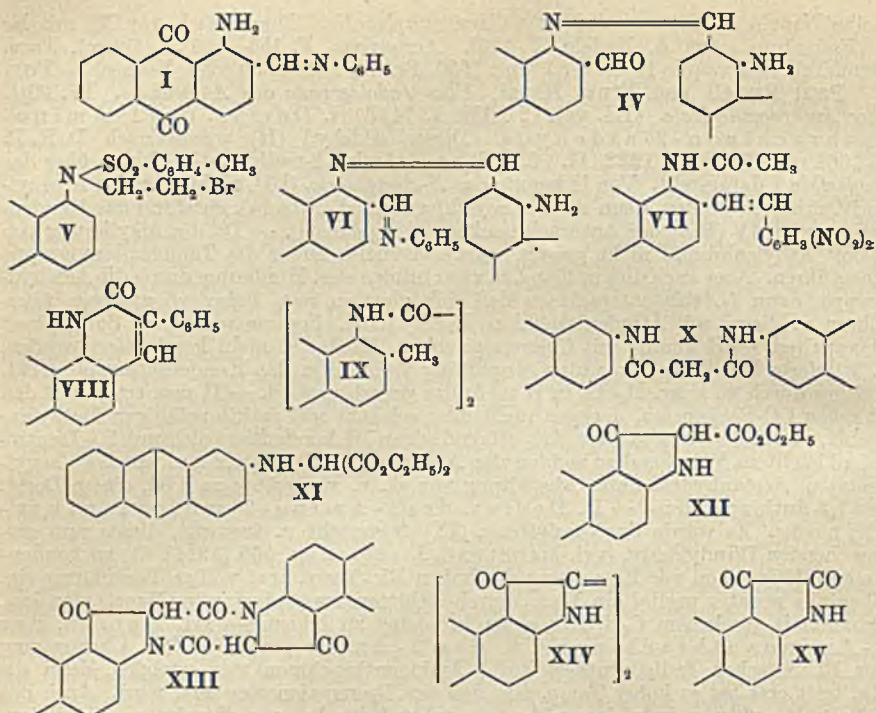


Gelbe Nadeln, F. 119°. — *2-Methyl-6-aminonaphthalin*. Durch Red. von XI mit Fe u. Essigsäure. Aus A. Nadeln, F. 126°. *Acetylderiv.* F. 155—156°. (Collect. Trav. chim. Tchecoslovaquie 2. 471—85. Juli 1930. Brünn, Tschech. Techn. Hochsch.) POE.

Paul Ruggli und Ernst Henzi, *Über Indolderivate des Anthracens*. IV. Mitt. über *Anthracenderivate*. (III. vgl. C. 1929. I. 1447.) I. Deriv. des 1-Aminoanthrachinon-2-aldehyds. Dieser Aldehyd (II) wurde nach D. R. P. 343 064 u. 346 188 (C. 1922. II. 90. 638) aus 1-Amino-2-methylantrachinon über das *Azomethin I* dargestellt. Von II konnte das *N-Acetylderiv.* (III), nicht aber das Benzoyl-deriv. erhalten werden, denn mit Benzoylchlorid in sd. Nitrobzl. entstand das Kondensationsprod. IV (Rest der Anthrachinonkerne fortgelassen). — Da die Alkylierung von II mit Äthylenbromid nicht gelang, wurde versucht, zuvor die Toluolsulfonylgruppe einzuführen. Aber auch dies mißlang, u. zwar infolge ster. Hinderung durch die Aldehydgruppe, denn 1-Aminoanthrachinon ließ sich glatt in sein *Toluolsulfonylderiv.* überführen u. dieses mit Äthylenbromid zu V alkylieren. Sodann wurde der Sulfonylrest abgespalten. — II konnte mit Chloroessigsäure u. Na-Acetat nicht kondensiert werden, u. I lieferte bei dieser Rk. unter Abspaltung von Anilin das Kondensationsprod. VI, welches durch w. konz.  $H_2SO_4$  in II u. Anilin gespalten wird. — II reagiert n. mit den üblichen CO-Reagenzien, dagegen nicht oder schlecht mit reaktionsfähigen Methyl-verb., u. zwar wirkt das freie  $NH_2$  störend, denn III kondensiert sich mit 2,4-Dinitrotoluol leicht zu VII, aus dem sodann das Acetyl abgespalten wurde, u. mit Na-Phenylacetat u. Acetanhydrid unter Abspaltung von W. u. Essigsäure zu VIII, einem Deriv. des 1,2-Anthrapyridons. — II. Deriv. des 1-Amino-2-methylantrachinons. Es wurde das *Oxalylderiv.* (IX) dargestellt u. versucht, dieses zum entsprechenden Diindylderiv. (vgl. MADELUNG, LIEBIGS Ann. 405 [1914]. 61) zu kondensieren. Aber schon vor Erreichung der hohen Rk.-Temp. trat völlige Verkohlung ein. Ebenfalls negativ verlief ein Vers., durch Erhitzen von 1-Acetamino-2-methylantrachinon mit trockenem  $C_2H_5ONa$  einen Indolring zu bilden. — III. Deriv. des 2-Aminoanthrachinons u. des 2-Anthramins. Die Übertragung der BLANKSchen Indigosynthese auf 2-Aminoanthrachinon war erfolglos, denn die Rk. tritt erst bei so hoher Temp. ein, daß der Brommalonester zers. wird. Auch das Toluolsulfonyl-deriv. bzw. dessen Ag-Salz gaben keine besseren Resultate. Mit Malonester selbst wurde X erhalten. Dagegen liefert  $\beta$ -Anthramin mit Brommalonester recht glatt die gewünschte Verb. XI, u. diese spaltet beim Erhitzen A. ab unter Bldg. eines *Anthracenindoxylsäureesters*, welchem Vff. die wahrscheinliche Formel XII zuschreiben. Als Nebenprod. bildet sich wenig eines sehr hochschm. Prod., welches — analog dem bei der gewöhnlichen Indoxylsäureestersynthese entstehenden Nebenprod. — Formel XIII besitzen dürfte. XII bildet ein *K-Salz* (Enolforn) u. ein *Acetylderiv.*, wahrscheinlich am N. — XII ist schwer verseifbar. Die Verseifung gelingt zwar in einer NaOH-Schmelze, aber weder die Säure noch das Anthracenindoxyl konnten isoliert werden. Daher wurde die alkal. Lsg. direkt mit Luft oxydiert, wobei sich der *Anthracenindigo* (wahrscheinlich XIV) ausschied. Die Ausbeute betrug jedoch nur 38%, denn daneben entsteht ein alkalilösliches, mit Luft nicht weiter oxydierbares, durch Säure fällbares Prod., welches sich als ein *Anthracenisatin* (wahrscheinlich XV) erwies. Ob es sich schon in der Schmelze oder erst bei der Luftpoxydation bildet, ist eine noch offene Frage; jedenfalls gab ein Vers. im N-Strom fast das gleiche Resultat. An Stelle von XIV könnte auch ein Anthracenindirubin entstanden sein, doch ist dies weniger wahrscheinlich, weil der Farbstoff erst bei der Luftpoxydation ausfällt. XIV läßt sich in wss. Lsg. nicht verküpen, offenbar weil es keine Anthrachinongruppen enthält. Es ist leicht sulfonierbar, u. zu dem gleichen oder einem sehr ähnlichen Prod. kann man direkt von XII aus gelangen. — Die Oxydation dieser Anthracenderiv. mit  $CrO_3$ -Eg. führte zu unerfreulichen Prodd. Nur das N-Acetylderiv. von XII lieferte mit schlechter Ausbeute das Anthrachinonderiv.

Versuche. 1-Amino-2-[phenylazomethin]-anthrachinon (I). Lsg. von 1-Amino-2-methylantrachinon (Darst. nach LOCHER u. FIERZ, C. 1927. II. 2455) u. etwas Anilin in Nitrobzl. nach Zusatz von geschm. K-Acetat 4 Stdn. kochen, h. filtrieren. Rotviolette Nadeln aus Nitrobzl. oder Pyridin, F. 212—213°. — 1-Aminoanthrachinon-2-aldehyd (II). Aus I mit konz.  $H_2SO_4$ . — *Phenylhydrazon*,  $C_{21}H_{15}O_2N_3$ . In sd. Eg. Kristallvieltähnliche Nadeln aus Eg., F. 266°.  $H_2SO_4$ -Lsg. blau, bei 100° gelb. — *Semicarbazon*,  $C_{16}H_{12}O_3N_3$ . Analog. Rotbraune Nadelchen aus Nitrobzl., F. 350—360° (Zers.).  $H_2SO_4$ -Lsg. gelb. — *Oxim*,  $C_{15}H_{10}O_3N_2$ , dunkelrote Nadelchen aus Eg., F. 282° (Zers.).  $H_2SO_4$ -Lsg. gelb. — *Azin*,  $C_{30}H_{18}O_4N_4$ . Mit  $N_2H_4$ -Sulfat u. Na-Acetat in sd.





Eg. Bordeauxrote Nadelchen aus Nitroblz., F. 375°.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. gelb. — *1-Acetaminoanthrachinon-2-aldehyd*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$  (III). II in Monohydrat lösen, Acetanhydrid eintropfen (60—70°) u. röhren, bis W. gelbe bis olivgrüne Flocken fällt, auf Eis gießen. Gelbe Kryställchen aus Xylol, dann Nitroblz., bei 220—230° sinternd, F. 237—240°, erst durch h. alkoh. KOH verseift.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. gelb. — *Phenylhydrazon*,  $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_2$ . In sd. Eg. Bordeauxrote Nadelchen aus Eg., F. 254°.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. gelb. — *Anhydrosis-[1-aminoanthrachinon-2-aldehyd]*,  $\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2$  (IV). II in sd. Nitroblz. langsam mit Benzoylchlorid versetzen, stehen lassen. Dunkelcarminrote Nadelchen aus Nitroblz., F. 380—390° (Zers.).  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. rotviolett, bei 100° gelb (Bldg. von II). Hydrosulfidküpe braunrot. — *1-[p-Toluolsulfamino]-anthrachinon*. Mit p-Toluolsulfochlorid in sd. Pyridin, in A. gießen. Reinigung durch Lösen in w. 5%ig. methylalkoh. NaOH u. Fällen mit verd. HCl. Vgl. ULLMANN u. FODOR (LIEBIGS Ann. 380 [1911], 317.) — *N-β-Bromäthylderiv.*,  $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{NBrS}$  (V). Mit 3 Moll. Äthylenbromid u. 1 Mol. KOH in Amylalkohol 20 Stdn. kochen, alle 5 Stdn. 1 Mol. KOH zugeben. Gelbe Blättchen aus Eg., F. 165°.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. carminrot, bei 60—70° gelb. — *1-[β-Bromäthylamino]-anthrachinon*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{NBrS}$ . V in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 Min. auf 50—60° erwärmen, in W. gießen. Dunkelrote Nadeln aus A., F. 157°.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. gelb. — *Verb. C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>* (VI). I mit Chloressigsäure u. Na-Acetat 15 Min. auf 160—170° erhitzen, mit W., dann Soda auskochen. Rote Nadeln aus Pyridin, F. 334°.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. kirschrot, bei 100° gelb. — *1-Acetamino-2-[o,p-dinitrophenätheryl]-anthrachinon* oder *2-Acetamino-3,4-phthaloyl-2',4'-dinitrostilben*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{N}_3$  (VII). III u. o,p-Dinitrotoluol in Nitroblz. bei 110—120° lösen, nach Zusatz einiger Tropfen Piperidin langsam auf 130—140° erhitzen (1/2 Sde.). Gelbe Blättchen aus Nitroblz., F. 268°.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. orange. — Entsprechende *1-Amino-verb.*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}_3$ . VII in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eintragen, 1 Min. auf 80—90° erwärmen, in Eiswasser gießen. Dunkelbraune, grünschillernde Nadelchen aus Nitroblz., F. 286 bei 290° (Zers.).  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. orange. — *3-Phenyl-7,8-phthaloylcarbostyryl* oder [*Py-β-Phenyl*]-anthrachinon-1,2-[α-pyridon],  $\text{C}_{23}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$  (VIII). Aus III mit Na-Phenylacetat in sd. Acetanhydrid (3 Stdn.). Gelbe bis orangefarbige Nadelchen aus Pyridin, F. 278°, unl. in k. verd. NaOH, ll. in h. 10%ig. methylalkoh. KOH zum K-Salz der Enolform. Dieses erhält man durch Zusatz von konz. methylalkoh. KOH zur konz. Pyridinlsg.



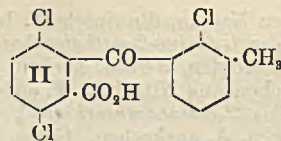
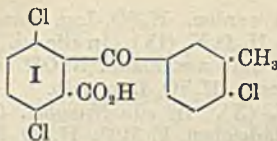
in purpurroten Nadeln, die durch W. hydrolysiert werden.  $H_2SO_4$ -Lsg. orangerot. — *Oxalylderiv. des 1-Amino-2-methylanthrachinons*,  $C_{22}H_{20}O_6N_2$  (IX). In die sd. Bzl.-Lsg. Oxalylechlorid tropfen, 3 Stdn. kochen, Prod. kurz mit wss.-alkoh. NaOH erwärmen. Gelbe Nadelchen aus Nitrobzl., F. 330—335° (Zers.).  $H_2SO_4$ -Lsg. gelb.

*Malonylbis-[2-aminoanthrachinon]*,  $C_{31}H_{18}O_6N_2$  (X). In sd. Nitrobzl. (10 Min.), Prod. mit Eg. u. A. auskochen. Gelbe, fast unl. Nadelchen, F. 310°.  $H_2SO_4$ -Lsg. gelb. —  *$\beta$ -Anthramin*. 2-Aminoanthrachinon mit Zn-Staub in 5%ig. NaOH 8 Stdn. kochen, h. absaugen, mit Toluol auskochen. Aus Toluol, F. 238°. —  *$\beta$ -Anthraminomalonensäure-diäthylester*,  $C_{23}H_{21}O_4N$  (XI). In sd. A. (16 Stdn.). Grünstichig gelbe Kryställchen aus A. (Kohle), F. 131°, in A. blau fluoreszierend.  $H_2SO_4$ -Lsg. gelbbraun. — *Anthracen-2,1-Indoxylsäureäthylester*,  $C_{19}H_{15}O_3N$  (XII). XI in 5 Min. auf 200°, dann in 30 Min. auf 220—230° erhitzen, mit h. Aceton ausziehen (Rückstand vgl. unten), sd. Lsg. mit w. W. bis zur Trübung versetzen. Hellbraune Prismen aus verd. Aceton, F. 203°.  $H_2SO_4$ -Lsg. gelbbraun. — *K-Salz*,  $C_{19}H_{14}O_3NK$ . Mit KOH in sd. Amylalkohol. Gelbe Nadelchen, F. über 360°. — *N-Acetylderiv.*,  $C_{21}H_{17}O_4N$ . Mit sd. Acetanhydrid. Bräunliche Nadeln aus Eg., Zers. bei 265—270°, in Eg. prächtig violett fluoreszierend, in h. wss. Alkali etwas l.  $H_2SO_4$ -Lsg. braun, bei 60° gelb, bei 100° grün, bei 150° blau (Anthracenindigosulfonsäure). XII selbst verhält sich ebenso. — *Di-[anthracen-2,1-Indoxylsäure]-anhydrid*,  $C_{34}H_{18}O_4N_2$  (XIII). In Aceton unl. Nebenprod. von XII. Gelbes, unl. Pulver, F. über 450°.  $H_2SO_4$ -Lsg. gelbbraun. — *Anthracenindigo*,  $C_{22}H_{18}O_2N_2$  (XIV). 14 g NaOH mit 5 ccm W. auf 170—180° erhitzen, 3,5 g XII einrühren, Temp. auf 195° steigern, nach Eikalten mit 800 ccm h. W. behandeln, auf W.-Bad Luft durchblasen, rotbraunen Nd. nochmals mit 5%ig. NaOH erwärmen, mit Eg. auskochen. Aus Nitrobzl. stahlblaue bis schwarze, metallglänzende Nadelchen, F. 425—430° (Zers.), unl. außer in Nitrobzl. (dunkelrotbraun) u. Anilin (bordeauxrot), swl. in k. konz.  $H_2SO_4$ , ll. in ganz schwach rauchender  $H_2SO_4$  (prächtig grün), daraus mit W. rotviolette Flocken. Lsg. in k. konz.  $HNO_3$ , rot. — Sulfonierung von XIV: Mit konz.  $H_2SO_4$   $\frac{1}{2}$  Stde. auf 140—150° erhitzen, violettstichig blaue Lsg. in W. gießen, kein Nd. Die sd. Lsg. färbt Wolle dunkelbraun. Auf Zusatz von NaOH rotbraune Lsg., dann ebensolche Flocken des Na-Salzes. Mit Hydrosulfit blaugrüne Küpe, Färbung auf Baumwolle blaugrün, an der Luft weinrot. — Die anscheinend gleiche Sulfonsäure wurde aus dem Acetylderiv. von XII erhalten: In konz.  $H_2SO_4$  lösen, W. eintropfen, so daß die Temp. auf 100° steigt, auf Eis gießen, mit NaOH alkalisieren, Filtrat mit Luft oxydieren, rotbraunen Schlamm mit verd. HCl waschen. — *Anthracenisatin*,  $C_{18}H_9O_2N$  (XV). Alkal. Mutterlange von XIV mit Säure fällen, Prod. aus w. 2%ig. NaOH umfallen. Dunkelblaue bis schwarze Krystalle aus Eg. (Lsg. kirschrot), F. 286°.  $H_2SO_4$ -Lsg. tiefblau, beim Erwärmen violett. — *Phenylhydrazon*,  $C_{22}H_{15}ON_3$ . In sd. Eg. Dunkelrote Nadeln aus Nitrobzl., F. 275—277° (Zers.).  $H_2SO_4$ -Lsg. gelborange. — *Indophenazin*  $C_{22}H_{13}N_3$ . Aus XV mit o-Phenylendiamin in sd. Eg. Lange, dunkelorange Nadeln aus Nitrobzl., F. 395—400°.  $H_2SO_4$ -Lsg. weinrot. — *N-Acetylanthrachinonindoxylsäureäthylester*,  $C_{21}H_{15}O_6N$ . N-Acetylderiv. von XII in sd. Eg. allmählich mit  $CrO_3$  (50% Überschub) versetzen, bis alles gel. ist, stehen lassen. Dunkelgelbe Nadelchen aus Eg., Zers. bei 275—290°, etwas l. in wss. Alkali.  $H_2SO_4$ -Lsg. braungelb, beim Erwärmen olive. Küpe rotbraun. (Helv. chim. Acta 13. 409—37. 1/7. 1930. Basel, Univ.) LINDENBAUM.

**Sh. Keimatsu und I. Hirano**, *Studien zur Synthese von Trioxy-methylanthrachinonderivaten*. IV. *Synthese des 1,5,8-Trioxy-2-methylanthrachinons*. (III. vgl. C. 1930. I. 1303.) Entsprechend dem Verlauf der Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit o-Chlortoluol (vgl. C. 1929. I. 2532) war zu erwarten, daß aus 3,6-Dichlorphthalsäureanhydrid u. o-Chlortoluol neben der in der I. Mitt. beschriebenen Trichlormethylbenzoylbenzoesäure I die isomere Säure II entstehen würde. Da die Reinisolierung letzterer wegen der geringen Ausbeute u. Leichtlöslichkeit nicht gelang, wurde das ganze ursprüngliche Säuregemisch durch konz.  $H_2SO_4$  in das Anthrachinongemisch übergeführt u. dieses aus viel Eg. umkrystallisiert. Es wurden ca. 75% wl. u. 25% ll. Substanz erhalten. Erster war das in der I. Mitt. beschriebene 3,5,8-Trichlor-2-methylanthrachinon (jetzt F. 261—261,5°). Letztere lieferte durch weitere Reinigung *1,5,8-Trichlor-2-methylanthrachinon*, denn durch Eliminierung des  $CH_3$  in der früher (II. Mitt.) beschriebenen Weise wurde das bekannte *1,5,8-(=1,4,5)-Trichloranthrachinon* (vgl. D. R. P. 214 714) erhalten. Die Überführung in *1,5,8-Trioxy-2-methylanthrachinon*, welches mit keinem der bisher bekannten 17 Isomeren ident. ist, erfolgte wie früher.

**Versuche**. *1,5,8-Trichlor-2-methylanthrachinon*,  $C_{18}H_7O_2Cl_3$ , gelbe Nadeln aus A., F. 244,5—245°. — *1,5,8-Trichlor-2-[dibrommethyl]-anthrachinon*,  $C_{18}H_5O_2Cl_3Br_2$ ,



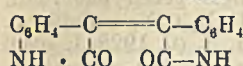
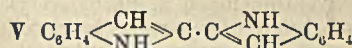
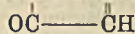
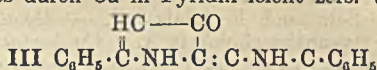
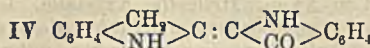
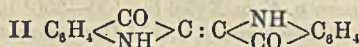
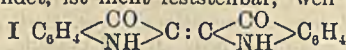


Zers. bei 256—256,5°. — 1,5,8-Trichloranthrachinon-2-aldehyd,  $C_{15}H_5O_3Cl_3$ , F. 248°. — 1,5,8-Trichloranthrachinon-2-carbonsäure,  $C_{15}H_5O_4Cl_3$ , F. 278—279°. — 1,5,8-Trichloranthrachinon,  $C_{14}H_2O_2Cl_3$ , gelbe Nadeln aus Eg., F. 254°. — 1,5,8-Trimethoxy-2-methylanthrachinon,  $C_{18}H_{16}O_5$ , hellrote Nadeln aus A., F. 206,5—207°. — 1,5,8-Trioxy-2-methylanthrachinon,  $C_{18}H_{10}O_8$ , F. 253—254°, wl. in A., ll. in Ä., Bzl., Toluol. Mit  $FeCl_3$  in A. dunkelrot. Mit  $Ba(OH)_2$ - u.  $Ca(OH)_2$ -Lsg. rote Ndd., ll. in NaOH. Lsg. in w.  $NaHCO_3$ -Lsg. violett, in konz.  $H_2SO_4$  rot. — Triacylderiv.,  $C_{21}H_{16}O_8$ , gelbe Nadeln, F. 215°. (Journ. pharmac. Soc. Japan 50. 61—63. Mai 1930.) LINDENBAUM.

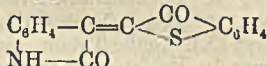
Hans Machemer, *Die Konstitution der Metallkomplexe indigoide Farbstoffe.* (Vgl. KUHN u. MACHEMER, C. 1928. I. 1039; MACHEMER, C. 1930. II. 739.) Die C. 1928. I. 1039 referierte Widerlegung der Ansichten von KUNZ u. Mitarbeitern (C. 1925. II. 2151; 1927. I. 1584) über die Konst. der Indigometallkomplexe wird durch eine ausführliche Literaturübersicht u. neues Vers.-Material erweitert; es wird gezeigt, daß in allen Fällen H durch Metall ersetzt wird; dies gilt auch für die Bindung der Metalle im Chlorophyll u. Hämin. Nach KUNZ u. KRESS (C. 1927. I. 1584) gibt auch  $N,N'$ -Diphenylindigo Metallverb.; die aufgestellten Formeln sind aber keineswegs bewiesen, es konnte vielmehr gezeigt werden, daß  $N,N'$ -Diphenyl-, Dibenzyl-, Dialkyl-, Diacetyl- u. Dibenzoylindigo sowie die Acetyl- u. Benzoylverb. des Indigophenyllessigesters u. -malonesters keine Metallkomplexe liefern können. Die KUNZsche Formulierung steht zudem im Widerspruch mit der trans-Konfiguration des Indigos. Komplexbldg. mit Metallen in hochsd. Lösungsm. tritt nur dann ein, wenn das Metall O oder Carbonat enthält, wenn Luft zugegen ist oder wenn das Lösungsm. sich an der Rk. beteiligt. Außerdem wurde nachgewiesen, daß bei der Rk. zwischen Indigo u. Metalloxyden W. entsteht. Für die Konst. der Indigometallkomplexe bleiben demnach nur die C. 1928. I. 1039 aufgestellten, für 2-wertiges Metall geschriebenen Formeln übrig. Eine weitere Stütze für diese Auffassung ergibt sich aus der Existenz von Metallkomplexen des Indigomalonesters u. -phenyllessigesters u. der unsymm. indigoide Farbstoffe, die nur 1 NH u. 1 oder 2 CO in der Anordnung OC-C : C-NH enthalten. Metallkomplexe gibt auch der Bisphenylpyrrolindigo (III). In den symm. u. unsymm. Indigoiden stehen NH- u. CO-Gruppen in solcher Stellung, daß innere Metallkomplexe entstehen können; die in der Literatur gebräuchlichen cis-Formeln (I) sind durch trans-Formeln (II) zu ersetzen. Mit dieser Auffassung stimmt überein, daß Desoxyindigo (IV) im Gegensatz zu Diindyl (V) noch Metallsalze liefert u. daß Isoindigo (VI) u. Thioindigoscharlach (VII) nur noch braune Salze bilden. Imide u. Anile des Indigos geben ebenfalls innere Komplexe. — Analog den Metallverb. des Indigos sind auch die Komplexe der 1-Oxyanthrachinone aufzufassen. Bei allen Indigoiden u. 1-Oxyanthrachinonen verschwindet die Fähigkeit zur Komplexbldg., wenn die Sechsringe VIII u. VIIIa durch Phenyllessigsäurechlorid in IX u. IXa übergeführt werden. — Das von LIFSCHITZ u. LOURIE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 50 [1917]. 902) beschriebene grüne Alkalisalz des Thioindigos konnte nicht reproduziert werden; Thioindigo gibt mit methylalkoh. KOH u. NaOH bei Ggw. von Pyridin keine Halochromieerscheinungen u. reagiert nicht mit Säurechloriden u. Estern. — Es gibt keine Indigoderivv., in denen beide NH-Wasserstoffe durch Metall ersetzt sind; das 2 Na auf 1 Indigo enthaltende Salz von BINZ (Ztschr. angew. Chem. 19 [1906]. 1415) hat die Zus.  $C_{16}H_6O_2N_2Na + NaOH$ ; es gibt mit Benzylchlorid Monobenzylindigo. Die Indigoverbb. einwertiger Metalle sind ebenfalls als innere Komplexsalze anzusehen. Die Beständigkeit der Indigometallverb. nimmt in der Reihe  $Cu^{II}$ ,  $Co^{II}$ ,  $Hg^{II}$ ,  $Cd$ ,  $Zn$ ,  $Ag$ ,  $Ni^{II}$ ,  $Fe^{II}$ ,  $Mn^{II}$ ,  $Ba$ ,  $Ca$ ,  $Mg$ ,  $K$ ,  $Na$ ,  $NH_4$  ab. — Das Methylindylmethylindolylidenmethan („Indolbase“, X) gibt nur mit einwertigen Metallen Komplexe (vgl. SCHMITZ-DUMONT u. MORZKUS, C. 1928. I. 1962); bei der Bldg. des  $Cu^I$ -Komplexes aus  $Cu^{II}$ -Acetat handelt es sich um Red. von  $Cu^{II}$  zu  $Cu^I$  durch die Indolbase.  $Hg^{II}$ -Acetat gibt einen  $Hg^{II}$ -haltigen Komplex, wohl  $C_9H_{15}N_2 \cdot HgOH + 2 Hg(C_2H_5O_2)_2$  (?). — Die Umsetzungen von  $Fe(CO)_5$  mit Indigo u. das Verh. der dabei entstehenden Verb. sind wohl anders zu erklären, als es von KUNZ u. KRESS (l. c.) angenommen wurde; es erscheint nicht zulässig, die Autoxydation von Indigometallverb. in Pyridin mit dem Übergang



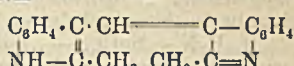
von Hämoglobin in Oxyhämoglobin zu vergleichen. — *Cu-Pulver* wird in absol. Pyridin durch  $O_2$  nicht angegriffen, bei Ggw. von etwas W. sofort oxydiert. Ob sich intermediär  $H_2O_2$  bildet, ist nicht feststellbar, weil dieses durch Cu in Pyridin leicht zers. wird.



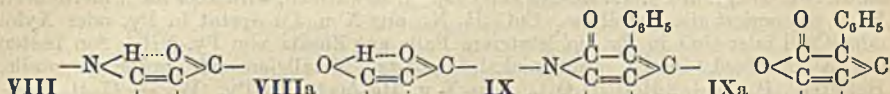
VI



VII



X



Versuche. (Vgl. auch C. 1928. I. 1039.) *Metallverb. des Indigos*. Das Indigo-band bei  $\lambda = 607, 605$  bzw.  $591 \text{ m}\mu$  in Py. (= Pyridin), Chlf. bzw. Xylol verschwindet beim Schütteln der Lsgg. mit trockenem Schwermetallacetat. Aus Cu-Acetat u. Indigo in Py. oder Xylol erhält man die theoret. Menge Essigsäure; ohne Indigozusatz erhält man aus Cu-Acetat keine, aus Ag-Acetat nur sehr wenig Essigsäure. *Zinkindigo* gibt mit verd.  $H_2SO_4$  keinen H. Beim Erwärmen von Zinkgrieß mit Indigo in Xylol ( $250^\circ$ ) ist keine Indigoweißbildg. feststellbar. *Eisen-(2)-indigo*. Aus Indigo u. Ferroacetat in absol. Py. entsteht eine grüne Lsg., die mit Säuren Indigo regeneriert; diese angesäuerte Lsg. wird an der Luft wieder grün, aber nicht durch Komplexbldg., sondern durch Oxydation von  $Fe^{II}$  zu  $Fe^{III}$ . Die grüne Lsg. des  $Fe^{II}$ -Komplexes wird an der Luft unter Gelbfärbung u. Zers. oxydiert. Der Komplex entsteht auch aus Indigo u. pyrophorem Fe, aber nicht bei völligem Luftausschluß. — *N,N'-Dibenzylindigo*. Aus N-Benzylanthranilsäure durch Kondensation mit Chloressigsäure, Kochen der Benzylphenylglycincarbonensäure mit Acetanhydrid u. Na-Acetat u. Oxydation des Indoxyls. — *Indigomalonester* gibt ebenfalls einen grünen  $Fe^{II}$ -Komplex. Mit  $CuCl_2$  in Xylol entsteht  $C_{21}H_{13}O_4N_2 \cdot SnCl_3$ , blauschwarze oder schwarzgrüne Krystalle. — *Desoxyindigo*. Grüngelb, l. in Py. braunrot, gibt mit Ni- u. Co-Salzen blaigrüne Komplexe, mit Cupriacetat eine tiefblaue Lsg., die auf Zusatz von  $NH_3$  blaugrün wird, mit  $SnCl_4$  in Toluol schwarzgrüne Krystalle  $C_{16}H_{11}ON_2 \cdot SnCl_3$ , die mit W., A. oder Säuren Desoxyindigo zurückerkaffen. — *1-Naphthalin-2-indolindigo*. Schwarzviolette Nadeln. L. in  $H_2SO_4$  blaugrün. Gibt in Py. grüne Metallkomplexe, mit  $SnCl_4$  in Bzl. einen schwarzen, in Xylol fast unl.  $SnCl_3$ -Komplex. Die alkoh. Lsg. gibt mit  $Cu(OH)_2$  in  $NH_3$  ( $C_{18}H_{10}O_4N_2$ ) $_2$  Cu, mit Co-Acetat in  $NH_3$  ( $C_{18}H_{10}O_4N_2$ ) $_2$ Co; beide Komplexe sind blauschwarz. — *2-Naphthalin-2-indolindigo*. Lsgg. der Metallkomplexe in Py. grün.  $C_{15}H_{10}O_2N \cdot SnCl_3$ . — *3-Oxybenzol-2-indolindigo*. Violett-schwarze Nadeln. Lsg. in wss. Py. blau, in Eg. violettrot, in absol. Py., Xylol, Ameisensäure rot, in  $H_2SO_4$  violett, in Sodalsg. blau. Metallkomplexe in Py. dunkelgrün. Gibt in Bzl. mit  $SnCl_4$  eine blaugrüne Färbung u. einen schwarzen Nd. — *4-Oxybenzol-2-indolindigo*. Bronzeglänzende violette Nadeln. Lsg. in A. u. Eg. violett, in Alkali blauviolett, in Toluol rot, in Py. u. Ameisensäure carminrot. Komplexlsgg. blau. — *3,4-Dioxybenzol-2-indolindigo*. Schwarzviolette Nadeln. Lsg. in A., Xylol, Py. rot, in Eg., Alkali,  $H_2SO_4$  rotviolett. Komplexlsgg. blaugrün. — *3-Thionaphthen-2-indolindigo*. Schwarzviolette Nadeln. L. in Py. violett, in Xylol rotviolett, auf Zusatz von  $SnCl_4$  blau unter Abscheidung eines Nd. HCl verursacht keine Halochromie. Die grünen Lsgg. in konz.  $H_2SO_4$ , Py. +  $NH_3$  oder Py. + NaOH werden mit A., W. oder Säure rot. — *2-Thionaphthen-2-indolindigo*. Rotviolette Nadeln. L. in  $H_2SO_4$  blauviolett, in absol. Py. violettstichigrot, in wss. Py. blau,  $NH_3$ , NaOH, Acetate in Py. geben grüne Lsgg. Mit  $SnCl_4$  in Xylol  $C_{10}H_6O_2NS \cdot SnCl_3$ , dunkelblaue Krystalle, fast unl. — *Indigodimin*. Violette Krystalle mit rotviolettem Oberflächenglanz. Die tiefblaue Lsg. in Py. gibt mit Cu-Acetat blaigrüne, mit Ni- u. Co-Acetat olivgrüne, mit Hg-Acetat grüne Komplexe.  $SnCl_4$  in Xylol gibt tiefgrüne Ndd. Lsg. in  $H_2SO_4$  smaragdgrün. — Mit Ferroacetat in Py. geben *Thioindigoscharlach* u. *Isoindigo* braunrote, *3-Thionaphthen-2-indolindigo*, *2-Thionaphthen-2-indolindigo*, *2-Naphthalin-2-indolindigo*, *1-Naphthalin-2-indolindigo* u. *3-Oxybenzol-2-indolindigo*



grüne, 4-Oxybenzol-2-indolindigo u. 3,4-Lioxybenzol-2-indolindigo blaue bis blaugrüne Metallkomplexe; alle sind sehr feuchtigkeitsempfindlich u. werden durch Luft autoxydiert. — Bei der Spaltung von *Häm*in mit fl. HCl tritt neben bedeutenden Mengen  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Salz auch  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Salz auf. — *Metallverb. des 1-Oxyanthrachinons*,  $\text{Cu}(\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_3)_2$ . Aus Oxyanthrachinon in A. u. Cu-Acetat in 10—15%ig.  $\text{NH}_3$ . Rote Krystalle. Analog  $\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_3)_2$ , rot. *K-Verb.*, aus Oxyanthrachinon u. K in Xylol bei 150—200° in Ggw. von  $\text{CO}_2$ . Braunroter Nd. — *Anhydrosäurederiv. des 1-Oxyanthrachinons*. Aus Oxyanthrachinon u. Phenylacetylchlorid in Xylol. Hellgelbe Krystalle. Ist ein Küpenfarbstoff. Die analog hergestellte *Anhydrosäurederiv. des Indigomalonesters*, *Indigophenylgesters* u. *2-Naphthalin-2-indolindigos* geben mit  $\text{SnCl}_4$  braunrote bis dunkelrote Verb.,  $2\text{C}_{29}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2 + \text{SnCl}_4, 2\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2 + \text{SnCl}_4$  u.  $\text{C}_{26}\text{H}_{15}\text{H}_2\text{N} + \text{SnCl}_4$ . — „*Indolbase*“ (X). Gelbe Tafeln.  $\text{AgC}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_2$  (C. 1928. I. 1039) wird am besten aus der Indolbase in Py. u. wss.-ammoniakal. Ag-Lsg. dargestellt. Roter Nd. Wl., l. in Py. auf Zusatz von  $\text{CH}_3\text{J}$  u. Erwärmen, wird aber nicht methyliert. KCN regeneriert die Indolbase.  $\text{CuC}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_2$ , aus X u. Cu-Acetat in Py. oder Xylol oder CuCl oder CuJ in Py., in letzterem Falle auf Zusatz von Py.- $\text{NH}_3$ . Am besten aus X in absol. Py. u. ammoniakal. Cu-Lsg. Metallglänzende grüne Krystalle.  $\text{Hg}(\text{OH})\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_2 + 2\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ . Aus X u. Hg-Acetat in Py. Wl. —  $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_2 + \text{HNO}_3$ . Gelbrote Krystalle.  $2\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ . Hellrote bis carmesinrote Krystalle. Wl. in Xylol, zl. in A., Aceton, ll. in Py. u. Eg. Durch Lösen in Methanol u. Fällen mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entsteht ein Sulfatgemisch. — Tabellen über Farbe u. Lichtabsorption der Lsgg. von Indigofarbstoffen u. ihren Deriv., sowie von Deriv. des 1-Oxy- u. 1-Aminoanthrachinons s. Original. — *N-Methylindigo*, *N,N'-Diphenyl-*, *Diäthyl-* u. *Diacylindigo* absorbieren in Bzl. bei 639, 630, 652 u. 545  $\mu$ . (Journ. prakt. Chem. [2] 127. 109—68. Juli 1930. Zürich, Eidgen. techn. Hochschule.) OSTERTAG.

N. A. Waljaschko und W. I. Blisnjukow, *Zur Synthese des Antipyrins*. Die Methylierung von 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon (vgl. KNORR, D.R.P. 26429) läßt sich mit einem Gemisch von  $\text{CH}_3\text{OH}$  u. HCl durchführen u. ergibt so Antipyrinausbeuten bis zu 70%. (Ukrain. chem. Journ. [ukrain.: Ukrainskī chemitschni Shurnal] 5. 47—57. 1930. Charkow, Pharm. Inst.) SCHÖNFELD.

Frederik Daniel Chattaway und George David Parkes, *Tetrachlorjodide von Alkaloiden*. Vff. erhielten wohlcharakterisierte Tetrachlorjodide von Alkaloiden, Hexamethylenetetramin u. quaternären Basen, wenn sie letztere in konz. HCl mit Tetrachlorjodwasserstoffsäure behandelten; die Tetrachlorjodide werden durch  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  unter Freimachung der Basen zers.; durch essigsäure KJ-Lsg. wird das J quantitativ in Freiheit gesetzt.

Versuche. Tetrachlorjodwasserstoffsäure,  $\text{HCl}_4\text{J}$ , durch Aufschlännen von feingepulvertem J in konz. HCl u. Sättigen mit Cl. — *Chinin-tetrachlorjod*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_4\text{J}_2$ , aus Chininhydrochlorid u.  $\text{HCl}_4\text{J}$  in konz. HCl; gelbes mikrokristallines Pulver, nach Lösen in Eg. Ausfällen mit HCl, F. 114° (Zers.). — *Cinchonin-tetrachlorjodid*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{ON}_2\text{Cl}_4\text{J}_2$ , analog vorst. Verb. gelbes mikrokristallines Pulver; F. 85° (Zers.). — *Strychnin-tetrachlorjodid*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_4\text{J}_2$ , aus Strychnin, in Chlf. gel. u. mit HCl gesätt. u. einer mit Cl gesätt. J-Lsg. in Chlf.; gelbes, mikrokristallines Pulver; F. 91° (Zers.). — *Morphin-tetrachlorjodid*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{NCl}_4\text{J}$ , aus Morphinhydrochlorid in konz. HCl u.  $\text{HCl}_4\text{J}$ , kleine orange Nadeln aus Eg.; unbeständig; F. 78° (Zers.). — *Kodein-tetrachlorjodid*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{NCl}_4\text{J}$ , aus Kodein analog vorst. Verb.; gelbe Nadeln aus Eg., nicht ganz rein. — *Cocain-tetrachlorjodid*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{NCl}_4\text{J}$ , analog vorst. Verb.; gelbe Plättchen aus Eg., die durch  $\text{JCl}_3$  verunreinigt sind. F. 141° (Zers.). — *Hexamethylenetetramin-tetrachlorjodid*,  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_4\text{Cl}_4\text{J}$ , aus den Komponenten in konz. HCl. Gelbe Prismen, die sich beim Umkristallisieren zers.; F. 147° (Zers.). — *1-Methylpyridin-tetrachlorjodid*,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{NCl}_4\text{J}$ , aus Pyridinmethyljodid in konz. HCl beim Durchleiten von Cl. Gelbe Nadeln aus Eg., verunreinigt durch  $\text{JCl}_3$ ; F. 180° (Zers.). — *1,2-Dimethylpyridin-tetrachlorjodid*,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NCl}_4\text{J}$ , gelbe Plättchen; F. 185° (Zers.). — *1,2,4,6-Tetramethylpyridin-tetrachlorjodid*,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{NCl}_4\text{J}$ , gelbe Plättchen aus Eg., F. 130° (Zers.). — *1-Methylchinolin-tetrachlorjodid*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{NCl}_4\text{J}$ , gelbe Prismen aus Eg., F. 191°. — *6-Chlor-1-methylchinolin-tetrachlorjodid*,  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NCl}_5\text{J}$ , lange gelbe Nadeln aus Eg., F. 167°. — *6-Brom-1-methylchinolin-tetrachlorjodid*,  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NCl}_4\text{BrJ}$ , gelbe Nadeln aus Eg., F. 176°. — *N-Methylstrychnin-tetrachlorjodid*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_4\text{J}$ , schwach gelbe Nadeln, die sich ohne F. zers. — *N-Dimethylcotinbin-tetrachlorjodid*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Cl}_4\text{J}_2$ , gelbe Nadeln aus Eg., F. 145°. (Journ. chem. Soc., London 1930. 1003—05. Mai. Oxford, Queens College.) A. HOFFMANN.



**Kakuji Goto und Zenjiro Kitasato**, *Die Konstitution des Sinactins (1-Tetrahydroepiberberin)*. *Sinactin* (I) findet sich in geringen Mengen in *Sinomenium acutum*, woraus es neben *Sinomenin* durch GOTO u. SUDZUKI (C. 1930. I. 533) isoliert wurde. Vff. ermitteln als Summenformel  $C_{20}H_{21}O_4N$ ; es enthält das Skelett des Tetrahydroberberins, zwei Methoxy- u. eine Methylendioxygruppe. Das Absorptionsspektrum ähnelt denen des Tetrahydroberberins u. des Tetrahydropapaverins. Schwache Oxydationsmittel, wie J in A., führen zu einer Base, deren Chlorid,  $C_{20}H_{18}O_4NCl$ , dem des Berberins entspricht. Red. liefert *rac. Sinactin*, F. 168°, dessen Eigg. denen des *Tetrahydroepiberberins*, F. 169—170°, sehr ähnlich sind; der Vergleich beider Prodd. ergab ihre Identität.

**Versuche.** *Sinactin*,  $C_{20}H_{21}O_4N$  (I); die Wurzeln von *Sinomenium acutum* werden bei gewöhnlicher Temp. mit 0,5%ig. HCl extrahiert, der Extrakt wird mittels Soda alkal. gemacht u. mit Chlf. ausgeschüttelt. Die Chlf.-Lsg. wird mit verd. HCl gereinigt, u. das Chlorid mittels  $NH_3$  zers. Prismen aus A.; F. 175°;  $[\alpha]_D = -312^\circ$  (in Chlf.). *Hydrochlorid*,  $C_{20}H_{22}O_4NCl$ , Nadeln, F. 272° (Zers.); *Chloroplatinat*, Dunkel-färbung bei 240°, F. 245—247°. — *rac. Sinactin*,  $C_{20}H_{21}O_4N$ ; aus natürlichem *Sinactin*, in A. gel., u. 2%ig. alkoh. Jodlsg. fallen orange Kristalle; nach Umkrystallisieren aus W. Dunkelfärbung bei 275°, Zers. bei 300°. Man behandelt mit frisch bereitetem  $AgCl$  in W., filtriert u. versetzt mit HCl;

man erhält aus W. orange Nadeln des Dehydrosinactinchlorids, das alle Eigg. des Epiberberinchlorids von PERKIN (C. 1919. I. 656) besitzt; nach Red. mit Zn in HCl u. Eg. u. Filtrieren fällt mittels NaCl ein gelber Nd., der mittels wss.  $NH_3$  zerlegt wird. Opt. inakt. Base, Nadeln aus viel A., F. 168°, im Gemisch mit synthet. Tetrahydroepiberberin 166°; *Hydrochlorid*, Nadeln, Zers.-Punkt 286°. *Methylsulfat*, Prismen, F. 257° (Zers.); *Jodid*, F. 275°. (Journ. chem. Soc., London 1930. 1234—37. Mai. Tokio, Kitasato Inst.)

A. HOFFMANN.

**J. Rabaté**, *Über die Konstitution von Ameliasosid, seine Identität mit Piceosid (Picein von Ch. Tanret)*. (Journ. Pharmac. Chim. [S] 11. 260—71. 16/3. 1930. — C. 1930. II. 246.)

SCHÖNFELD.

**Kaoru Kondo**, *Über Anthocyane und Anthocyanidine*. III. *Über das Methylierungsprodukt des Malvins*. (II. vgl. C. 1930. I. 3193.) Da bei der Methylierung des Althaeins (I. Mitt.) anscheinend 1 OH frei bleibt, hat Vff. das Verf. auf das dem Althaein konstitutiv nahe stehende *Malvin* angewendet. Die Hydrolyse des Methylierungsprod. mit 20%ig. HCl lieferte ein methyliertes Malvidin, welches 4  $OCH_3$  enthielt, also zweifellos *Delphinidintetramethyläther* war. Da Malvidin außer dem an Zucker gebundenen OH noch 3 freie OH besitzt, so ist wieder 1 OH nicht methyliert worden. (Journ. pharmac. Soc. Japan 50. 74—75. Mai 1930.)

LINDENBAUM.

**James B. Conant und C. O. Tongberg**, *Die Oxydations-Reduktionspotentiale von Häm in und verwandten Substanzen*. I. *Die Potentiale verschiedener Hämine und Hämatine in Abwesenheit und in Gegenwart von Pyridin*. (Vgl. C. 1923. III. 1621. 1928. II. 2670.) Vff. messen die Oxydations-Reduktionspotentiale in Boraxtartratlsg. nach der Titrationsmethode. Die Ferrikomponente wurde mit Titanochlorid in der l. c. beschriebenen Weise titriert, einige Male auch die Ferrokompente mit Ferricyanid. Der  $E_0'$ -Wert (Normalpotential beim angewendeten  $p_H$ ) ist der Potentialwert, auf die Normalwasserstoffelektrode bezogen, der Mitte der Titrationskurve.  $E_0'$  wurde bei dem Häm in- u. Hämatinsystemen mit einer Unsicherheit von 10 Millivolt reproduzierbar gefunden. Bei  $p_H = 9,15$  u.  $22^\circ \pm 2^\circ$  wurden für Häm in u. Hämatinsysteme ident. Werte gefunden,  $E_0' = -0,230$  u.  $-0,242$  Volt bei  $2 \times 10^{-4}$  molarer Konz. Bei  $p_H = 10,26$  wird das Potential mehr negativ. Die Titrationskurven (vgl. l. c.) sind nicht regelmäßig, da die außerordentliche Sauerstoffempfindlichkeit u. unbefriedigende Elektrodengleichgewichte experimentelle Schwierigkeiten bedingen. Bei geringerer Konz. wird das Potential mehr positiv, was auf Assoziation beruhen muß, wenn nicht experimentelle Fehler die Ursache sind. Zur Verwendung kamen  $\alpha$ -Häm in nach der Eg.-Methode gewonnen,  $\beta$ -Häm in mit Aceton u. mit A. dargestellt, Alkali-häm in, KÜSTERS Häm in, MÖRNER'S Häm in u. Verdauungshäm in. — Zugabe von wenig Pyridin zu reduziertem Häm in oder Häm atin macht das Potential mehr positiv. Dabei zeigt sich ein Unterschied zwischen Häm in, das bei Raumtemp. in Borax



gel. wurde, u. solchem, das damit 30 Minuten auf 70° erhitzt war. Letzteres gleicht in seinem Verhalten gegen Pyridin völlig dem Hämatin. Dies Verhalten stimmt mit den spektroskop. Erscheinungen überein. Die Verb. des reduzierten Hämins mit Pyridin ist Pyridinhämochromogen. Vff. leiten eine Gleichung ab, die die Beziehungen von  $E_0'$  u. Pyridinkonz. zum Ausdruck bringt. Die Affinität zwischen Cyanid u. Hämin ist viel größer als die von Pyridin. In Boraxtartratlsagg. hat Cyanid in 0,04 molarer Konz. bereits maximale Wfkg. auf die Potentialsysteme. Die Potentiale der verschiedenen Hämine u. Hämatine werden in verschiedenem Betrag positiver, dabei zeigt sich eine Verschiedenheit im Verhalten von Hämatin u. Hämin, das mit Borax auf 70° erhitzt war, woraus auf Verschiedenheit der Verb. geschlossen wird, die im Verhalten gegenüber Pyridin nicht zum Ausdruck kam. (Journ. biol. Chemistry 86. 733—41. April 1930. Cambridge, HARVARD Univ.)

TREIBS.

W. S. Śsadikow und E. A. Poschiltzowa, *Isolierung eines Cyclotripeptids aus Casein*. Durch Spaltung von Casein mit 20%ig.  $H_2SO_4$  bei 150—180° (12 Stdn.) wird der größte Teil der komplizierteren cycl. Spaltprodd. weiter abgebaut, so daß es gelingt, durch Extraktion mit A. ein einheitliches *Cyclotripeptid*,  $C_{16}H_{25}O_3N_3$ , aus A. Nadeln vom F. 262—264°, zu isolieren. Es ist in W., Bzl., Chl. unl., wl. in A., ll. in  $CH_3OH$ , A., Eg., gibt keine Ninhydrinrk. Erst nach Spaltung mit 20%ig. HCl fällt sie positiv aus. Die Rkk. auf Peptidanhydride mit Pikrinsäure, m-Dinitrobenzoesäure u. m-Dinitrostilben sind positiv. Bei der Hydrolyse entstehen 1 Mol. *Leucin* u. 2 Moll. *Prolin*, isoliert u. getrennt über die Cu-Salze, identifiziert über die Uraminoverb. u. Benzoylverb. des Leucins u. das Hydantoin u. Pikrat des Prolins. Das Cyclotripeptid ist gegen hydrolyt. Einflüsse sehr widerstandsfähig. Vff. suchen dies durch Annahme von Enolformen verständlicher zu machen. (Biochem. Ztschr. 221. 304—14. 27/5. 1930. Leningrad, Univ.)

OHLE.

Frank H. Wiley und Howard B. Lewis, *Die Wirkung salpetriger Säure auf Casein*. II. (I. vgl. C. 1922. I. 467.) Vff. untersuchen die Einw. von  $HNO_2$  auf *Casein* bei 0, 20, 40 u. 60°, durch das Studium der N-Verteilung in den erhaltenen Prodd. *Arginin* wird durch die Behandlung des Caseins mit  $HNO_2$  nicht zerstört, trotzdem seine Best. nach VAN SLYKE niedrigere Werte liefert als das ursprüngliche Casein. Mit Hilfe der Methode von VICKERY-LEAVENWORTH wurde dagegen kein Unterschied in der Argininausbeute festgestellt. — *Histidin*, bestimmt nach VICKERY u. LEAVENWORTH, wird bei der Desaminierung zu ca. 50% zerstört. *Lysin*, bestimmt nach VICKERY u. LEAVENWORTH wird völlig abgebaut, obgleich die Methode von VAN SLYKE nur einen teilweisen, mit der Desaminierungstemp. steigenden Abbau anzeigt. — Das *Tryptophan*, bestimmt nach der colorimetr. Methode von FOLIN u. CIOCALTEU, wird bei der Desaminierung nicht in Mitleidenschaft gezogen. — *Tyrosin*, bestimmt nach colorimetr. Methode nach FOLIN u. Mitarbeitern verschwindet gleichfalls teilweise bei der Desaminierung, jedoch reagiert diese Aminosäure im Caseinverband nicht in dem Sinne, daß die  $NH_2$ -Gruppe durch OH ersetzt wird, sondern so, daß Veränderungen am Benzolkern (z. B. Einführung der NO-Gruppe u. weitere Umwandlungen derselben) stattfinden. (Journ. biol. Chemistry 86. 511—28. April 1930. Ann Arbor, Univ.)

OHLE.

Jean Roche, *Untersuchungen über das Globin*. (Vgl. C. 1929. II. 2335.) Das nach der Methode von HILL u. HOLDEN (C. 1927. I. 2428) aus Ochsen- u. Schweineblut dargestellte Globin hat einen isoelekt. Punkt vom  $p_H = 7,5-7,6$ . Aus der Neutralisationskurve der Globinlsgg. wurde die Abhängigkeit des Pufferungsvermögens dieser Lsgg. vom  $p_H$  berechnet. Hierbei ergaben sich 2 Minima bei  $p_H = 4-5$  u. bei  $p_H = 7,5$ , zwischen welchen sich ein Maximum bei  $p_H = 6,7$  findet. Bei Vereinigung von Globin aus kristallisiertem Pferdehämoglobin mit Hämatin entsteht alkal. Methämoglobin, nach Red., Schütteln mit Luft Oxyhämoglobin, nach Red. u. Schütteln mit CO Kohlenoxydhämoglobin. Das Globin irgendeines Säugetieres — Mensch, Pferd, Rind, Schwein, Schaf, Kaninchen — läßt sich mit einem Hämatin beliebiger Provenienz vereinigen. Für das „denaturierte Globin“ von HILL u. HOLDEN wird die Bezeichnung *Paraglobin* vorgeschlagen. Es hat einen isoelekt. Punkt bei  $p_H = 7,6-7,8$ . Die Neutralisations- u. Pufferungskurve seiner Lsgg. zeigen dasselbe Bild wie das natürliche Globin. Das Maximum des zwischen den beiden Minima der Pufferungskurve befindlichen Intervalls liegt jedoch bei  $p_H = 6,4$ . Die minimale Löslichkeit liegt in der Nähe des isoelekt. Punktes zwischen  $p_H = 6,6$  u. 8,4. Die von einzelnen Vff. beobachtete Veränderlichkeit des Löslichkeitsminimums ist bedingt durch einen Abbau des Proteins während des Vers. Das Paraglobin bildet mit dem Hämatin Kathämoglobin. Dieses entsteht nur mit Globin



u. nept mit anderen Proteinen, wie Thymushiston, Nucleohiston, Clupein, Salmin, Hämocyaninprotein. Kurzes Aufkochen des Paraglobins bei  $p_H = 2-4$  verändert weder seinen isoelekt. Punkt noch seine Löslichkeit. Kurzes Aufkochen bei  $p_H = 7,0$  dagegen bedingt Ausflockung u. eine irreversible Veränderung des Proteins, das sich dann nur noch in stark saurem u. alkal. Milieu löst. Für dieses veränderte Globin wird die Bezeichnung *denaturiertes Globin* gewählt. Die Zone der irreversiblen Ausflockung kann durch Zugabe von Neutralsalzen auf mehrere  $p_H$ -Einheiten ausgedehnt werden. Im alkal. Milieu verursacht ein kurzes Aufkochen ein Absteigen des isoelekt. Punktes u. des Löslichkeitsminimums gegen die saure  $p_H$ , der isoelekt. Punkt kann sich von 7,7 bis auf 6,6 verschieben. Diese Veränderung geht parallel mit einer Zunahme des Pufferungsvermögens des Paraglobins, das namentlich bei  $p_H = 9$  stark ausgeprägt ist. Bei verlängerter Einw. von NaOH werden l. Prodd. — Peptone, Polypeptide,  $NH_3$  — abgespalten. Die gleichen Umwandlungen vollziehen sich auch bei Zimmertemp., aber nur langsamer. Die Einw. des Peptons auf das Paraglobin zeigt ein Optimum bei  $p_H = 2,2$ , die des Trypsins bei  $p_H = 8,2$ . Letzteres wirkt auf Paraglobin nur bei Ggw. von Kinase. Die Zahl der Carboxyl- u. Aminogruppen, welche unter der Einw. des Peptons aus dem Paraglobin frei gesetzt werden, steht im Verhältnis 1:1. Es werden also nur Peptidbindungen gel. Während der ersten Zeit der Einw. des Pepsins u. des Trypsins wird der isoelekt. Punkt des Paraglobins gegen die saure Seite verschoben. Da bei der Einw. von Alkali eine ähnliche Verschiebung resultiert, wird vermutet, daß die alkal. u. enzymat. Hydrolyse im Anfangsstadium einen ähnlichen Verlauf aufweist. (Compt. rend. Lab. Carlsberg 18. No. 4. 1—33. 1930. Straßburg.)

GUGGENHEIM.

**Kenneth Vivian Thimann**, *Untersuchungen an Gelatine*. XI. *Der Diamino-Stickstoff der Gelatine*. (X. vgl. THORNLEY, C. 1928. II. 1780.) Vf. klärt die Ursachen der Abweichungen auf, die früher von verschiedenen Forschern bei der Best. der Diamino-säurefraktion beobachtet worden sind. Der N-Geh. der Phosphorwolframsäurendd. wechselt mit der Beschaffenheit der Phosphorwolframsäurepräparate. Die gleichmäßigsten Resultate wurden mit kristallisierter Säure (KAHLBAUM) erhalten. — Erhitzen der Gelatinehydrolysate mit 5%ig.  $H_2SO_4$  im Autoklaven vor der Vornahme der Phosphorwolframsäurefällung zerstört teilweise das *Arginin*. — Die wesentliche Fehlerquelle ist aber darin begründet, daß die N-Menge des Phosphorwolframsd. sehr abhängig ist von der N-Konz. der Lsg., aus der er gefällt wird. Vf. bestimmt diese Abhängigkeit u. legt sie graph. fest. Die Kurven, welche die Abhängigkeit der N-Menge des Phosphorwolframsäurendd. von der N-Konz. des Hydrolysats wiedergeben, steigen anfangs steil an, erreichen bei 2,5 mg N pro cem Hydrolysat ein Maximum u. fallen dann langsam wieder ab. Beim Maximum enthalten die Ndd. ca. 25% des Gesamt-N des Hydrolysats. Gelatine, die mit HCl bei  $p_H = 3$  u. 40° vorbehandelt war, gab wesentlich anders gestaltete Kurven. Vf. schließt daraus auf eine außerordentlich leichte Veränderlichkeit des Gelatinemol. Zur Charakterisierung eines Gelatinepräparats genügt also nicht eine einzige Best. des Diamino-N, sondern sie erfordert die Feststellung der Abhängigkeitskurve des N-Geh. des Nd. von der N-Konz. der Lsg. — Bei der Amid-N-Best. wird vorgeschlagen, das  $NH_3$  nicht bei 40°, sondern bei 100° in 4 Min. überzutreiben. (Biochemical Journ. 24. 357—67. 1930. Imp. Coll. of Science and Techn.)

OHLE.

**F. B. La Forge** und **L. E. Smith**, *Rotenon*. VI. *Derrissäure*. (V. vgl. C. 1930. II. 747; vgl. auch JONES u. SMITH, C. 1930. II. 930.) Als *Derrissäure* bezeichnen Vff. zum Unterschied von BUTENANDT u. HILDEBRANDT (C. 1930. I. 1478) die aus *Dehydrodioxypyrotrenonsäure*,  $C_{23}H_{24}O_8$  (= der Derrissäure von BUTENANDT) mit  $H_2O_2$  entstehende Säure  $C_{12}H_{14}O_7$  (C. 1930. I. 3061). Die Säure ist zweibas., opt.-inakt. u. gibt mit alkal.  $KMnO_4$  eine zweibas. Säure,  $C_{11}H_{12}O_7$ , die bei 263° unter  $CO_2$ -Entw. schm.;  $CrO_3$  liefert anscheinend dieselbe Verb. aber in geringer Ausbeute. Energ. Oxydation mit  $KMnO_4$  in neutraler oder saurer Lsg. zerstört Derrissäure anscheinend vollständig; bei einigen Verss. wurde sehr wenig einer Verb.  $C_{10}H_{12}O_6$  (?) isoliert. Es ist nicht möglich gewesen, eine Dimethoxybenzoesäure oder Dimethoxyphthalsäure zu isolieren. Vff. formulieren danach die Derrissäure als Dimethoxyphenyloxybernstensäure  $(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , die Säure  $C_{11}H_{12}O_7$  als Dimethoxyphenyltartronsäure. Die „Derrissäurehälfte“ des Rotenonmoleküls entspräche demnach einer Dimethoxyphenylbernstensäure. — Die von BUTENANDT u. HILDEBRANDT geäußerten Ansichten über die Konst. der Dehydroreihe sind von den Vff. auch schon diskutiert worden, sie lassen sich aber mit dem Verlauf der W.-Abspaltung aus den



intermediären Oxyderivv. nicht ganz vereinbaren. Diese Rkk. lassen sich überhaupt noch nicht befriedigend erklären. — *Derrissäure*  $C_{12}H_{14}O_7$ . Aus Dehydrodioxyrotenonsäure  $C_{23}H_{24}O_8$  u.  $H_2O_2$  in 5%ig. KOH bei 60°. Krystalle aus Äthylacetat + Dibutyläther. F. 171°. Eine wss. Lsg. zeigt keine Drehung. — *Verb.*  $C_{11}H_{12}O_7$ . Aus Derrissäure u. alk.  $KMnO_4$ -Lsg. Krystallisiert aus W. in 2 Formen, von denen die eine Krystallwasser enthält. F. 261—263° (Zers.).  $BaC_{11}H_{10}O_7$ . — *Verb.*  $C_{10}H_{12}O_6$  (?). Aus Derrissäure u.  $KMnO_4$  in W. bei Ggw. von  $MgSO_4$ , F. 183°. — *Dehydrodioxyrotenonsäureäthylester*,  $C_{25}H_{28}O_8$ . Aus der Säure u. alkoh.  $H_2SO_4$ . Nadeln aus A., F. 98°. (Journ. Amer. Chem. Soc. 52. 2878—81. Juli 1930. Washington, D. C., Bureau of Chemistry and Soils.) OSTERTAG.

## E. Biochemie.

**A. C. Chibnall** und **J. Pryde**, *Biochemie*. Fortschrittsbericht für 1929. (Annual Reports Progress Chem. 26. 205—52. 1930.) BEHRLE.

**J. Willard Hershey**, *Luftbestandteile in ihrer Beziehung zum tierischen Leben*. Besprochen werden  $O_2$ ,  $CO_2$  u. CO, He, allein u. in Mischungen. (Science 71. 394—96. 11/4. 1930.) GRIMME.

[russ.] **L. G. Leibson**, *Neuzeitliche Ideen in der Biochemie*. Leningrad: Krasnaja Gazeta 1930. (115 S.) Rbl. 0.60.

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

**Josef Šírek**, *Pflanzliche Kolloide und Fermente*. Vortrag. (Časopis Československého Léčárnictva 10. 105—09. 143—47. 164—66. 183—85. 15/7. 1930.) MAUT.

**Emil Abderhalden** und **Fritz Reich**, *Fortgesetzte Studien über das Problem der spezifischen Einstellung der Polypeptide spaltenden Fermentkomplexe*. (Vgl. ABDERHALDEN, REICH, C. 1929. I. 2315.)  $\beta$ -Alanyl-d,l-leucin, Glycyl-d,l-leucyl- $\beta$ -alanin,  $\beta$ -Alanylglycyl-d,l-leucin,  $\beta$ -Alanyl-d,l-leucylglycyl-d,l-leucin wurden auf ihr Verh. gegenüber n. NaOH, Erepsin u. Trypsin-Kinase untersucht. n. NaOH hydrolysierte sämtliche erwähnten Polypeptide mit Ausnahme von  $\beta$ -Alanyl-d,l-leucin. Erepsin vermochte die Verbb. nicht zu hydrolysieren. Trypsin-Kinase griff  $\beta$ -Alanyl-d,l-leucylglycyl-d,l-leucin an; auch d-Leucylglycyl-l-leucin wurde von Trypsin-Kinase aufgespalten.  $\beta$ -Jodpropionylglycyl-d,l-leucin wurde von Trypsin-Kinase nicht angegriffen.

Versuche. Chloracetyl-d,l-leucyl- $\beta$ -alanin,  $C_{11}H_{19}O_4N_2Cl$ , erhalten durch Kuppeln von d,l-Leucyl- $\beta$ -alanin in n. NaOH mit Chloracetylchlorid unter Kühlung. Krystalle aus W.; F. 124—126°. — Glycyl-d,l-leucyl- $\beta$ -alanin,  $C_{11}H_{21}O_4N_3$ , aus der Chloracetylverb. u.  $NH_3$  bei 37° Krystallpulver, F. 160°; sll. in W., swl. in A., Essigester, Ä., Chlf. Ist schwach sauer; Ninhydrinrk. u. Biuret- u. Carboxylrk. negativ. — Zwecks Darst. von  $\beta$ -Jodpropionylchlorid wurde  $\beta$ -Jodpropionsäure mit 5 Teilen Thionylchlorid 2 Stdn. erhitzt; hierbei wird ein Teil des J gegen Cl ausgetauscht u. es resultiert ein Gemisch von  $\beta$ -Jod- u.  $\beta$ -Chlorpropionylchlorid. Das Säurechloridgemisch wurde in bekannter Weise in n. NaOH mit d,l-Leucin bei 0° gekuppelt u. das Rk.-Prod. mit 25%ig.  $NH_3$  (bei 38—40°) in  $\beta$ -Alanyl-d,l-leucin,  $C_9H_{18}O_3N_2$ , umgewandelt. Krystalle aus A.; F. 245—246° (Zers.); sll. in W.; swl. in h. A., leichter in  $CH_3OH$ . Ninhydrinrk. positiv, Biuret- u. Carboxylrk. negativ; beim Kochen mit frisch gefälltem CuO entsteht eine blaugrüne Lsg. Beim Erwärmen mit MgO wird  $NH_3$  frei. —  $\beta$ -Alanylglycyl-d,l-leucin,  $C_{11}H_{21}O_4N_3$ , Bldg. analog durch Kuppeln von Glycyl-d,l-leucin mit dem Gemisch von  $\beta$ -Jod- u. Chlorpropionylchlorid u. Behandeln des hauptsächlich aus dem Jodkörper bestehenden Kupplungsprod. (F. 170° unter Aufschäumen) mit bei 0° gesätt.  $NH_3$ -Lsg. Schmeckt bitter; zersetzt sich gegen 125°; reagiert sauer. Biuret- u. Ninhydrinrk. positiv. Anhydrinrk. negativ. —  $\beta$ -Alanyl-d,l-leucylglycyl-d,l-leucin,  $C_{17}H_{32}O_5N_4$ ; Glycyl-d,l-leucin wurde mit  $\alpha$ -Bromisocapronylchlorid in üblicher Weise gekuppelt u. mit  $NH_3$  in der Druckflasche bei 100° in d,l-Leucylglycyl-d,l-leucin verwandelt. Dieses wurde in n. NaOH mit dem Gemisch von  $\beta$ -Jod- bzw. Chlorpropionylchlorid gekuppelt u. die Halogenverb. bei 37—40° mit 25%ig.  $NH_3$  in  $\beta$ -Alanyl-d,l-leucylglycyl-d,l-leucin übergeführt. Hyroskop. Pulver von schwach saurer Rk. u. bitterem Geschmack; l. in W. u. A.; fast unl. in Essigester, Ä., Chlf. Zersetzt sich gegen 125°; Biuret- u. Ninhydrinrk. stark positiv, Carboxylrk. negativ. (Fermentforsch. 10. 319—29. 1929. Halle, Univ. Physiol. Inst.) SCHÖNFELD.



**Emil Abderhalden und Hans Brockmann, Weitere Studien über Beziehungen zwischen Substrat und Fermentkomplex an Hand der Prüfung des Einflusses von Erepsin und Trypsin-Kinase auf Polypeptide und verwandte Verbindungen.** (Vgl. C. 1929. I. 2314 u. vorst. Ref.) *d,l*-Leucyltriglycylalanin wird durch Erepsin stark angegriffen, während Trypsin-Kinase keine Hydrolyse bewirkt. Halogenacylderivate von Polypeptiden wurden von Erepsin nicht aufgespalten, während sie in vielen Fällen von Trypsin-Kinase angegriffen werden. So war Erepsin ohne Wrkg. auf *d*- $\alpha$ -Bromisocapronylglycyl-*d*-alanyl-*l*-leucylglycyl-*d*-alanin; durch Trypsin-Kinase wird die Verb. angegriffen. Chloracetyl-*d,l*- $\alpha$ -aminobutyryl-*d,l*- $\alpha$ -aminobuttersäure, *d,l*- $\alpha$ -Bromisocapronylglycylglycyl-*l*-leucylglycyl-*l*-alanin u. *d*- $\alpha$ -Bromisocapronylhexzaglycylglycyl-*l*-leucylglycyl-*l*-alanin. Unangegriffen blieben *d,l*- $\alpha$ -Bromisocapronylglycylglycyl-*l*-leucylglycyl-*l*-alanin u. *d,l*- $\alpha$ -Bromisocapronylhexzaglycylglycyl-*l*-leucylglycyl-*l*-alanin. Butyryldiglycylglycyl-*l*-leucylglycyl-*l*-alanin u. *N*-Methyl-*d,l*-leucyldiglycylglycyl-*l*-leucylglycyl-*l*-alanin wurden weder von Erepsin noch von Trypsinkinase gespalten. Glycyl-*l*-*d,l*-Alanyl-*d,l*- $\alpha$ -aminobutyryl-*d,l*- $\alpha$ -aminobuttersäure wurden von Erepsin gespalten, letzteres Dipeptid auch von Trypsin-Kinase. Die Prüfung des Verh. von Benzoyl-*d,l*-leucylglycylalanin gegen Erepsin u. Trypsin-Kinase wurde durch seine Schwerlöslichkeit verhindert. Nach diesen Unters. ist es nicht möglich, für den Angriff durch Erepsin bzw. Trypsin-Kinase eine Bedingung für sich allein kenntlich zu machen. Es wurde noch die Aufspaltung von *d,l*-Alanyldecarboxy-*d,l*-leucin u. *d,l*-Alanylcocamin durch Hefemacerationsaft untersucht.

**Versuche.** Butyryldiglycylglycyl-*l*-leucylglycyl-*l*-alanin,  $C_{16}H_{27}O_7N_3$ , aus Diglycylglycyl-*l*-leucylchlorid in NaOH; Krystalle aus W.; F. 231—232° (korr.); swl. in k. W., A., Chlf., Ä.; wl. in Aceton, Essigester; l. in sd. W. — *N*-Methyl-*d,l*-leucyldiglycylglycyl-*l*-leucylglycyl-*l*-alanin,  $C_{13}H_{24}O_5N_4$ , erhalten durch 3-tägige Einw. von  $CH_3NH_2$ -Lsg. auf *d,l*- $\alpha$ -Bromisocapronyldiglycylglycyl-*l*-leucylglycyl-*l*-alanin u. Zerlegen des gebildeten Methylaminals des Polypeptids durch Abdampfen mit W.; F. korr. 238° (Zers.) (Krystalle aus W. mit A.); reagiert sauer gegen Lackmus, gibt rote Biuretrk.; ll. in W., unl. in A., Ä., Chlf., Aceton. — *d*- $\alpha$ -Bromisocapronylglycyl-*d*-alanyl-*l*-leucylglycyl-*d*-alanin,  $C_{22}H_{38}O_7N_5Br$ ; Glycyl-*d*-alanyl-*l*-leucylglycyl-*d*-alanin wird portionsweise in *d*- $\alpha$ -Bromisocapronylchlorid ( $[\alpha]_D^{20} = +55,5^\circ$ ) u. NaOH versetzt. F. 206—207° (korr.) (aus der alkohol. Lsg. mit Ä.).  $[\alpha]_D^{20}$  in A. = -9,95°; l. in A., Aceton, Essigester; wl. in k. W.; unl. in Ä. u. Chlf. — *d,l*- $\alpha$ -Bromisocapronyltriglycylalanin,  $C_{18}H_{25}O_4N_4Br$ , aus *d,l*- $\alpha$ -Bromisocapronyltriglycylchlorid u. Anilin in absol. Ä.; F. 229—230° unter Zers. (korr.) (aus A.); swl. in W., Essigester, Aceton, Toluol, Ä., Chlf.; zll. in h. A.; l. in Pyridin u. Essigsäure. — *d,l*-Leucyltriglycylalanin,  $C_{18}H_{27}O_4N_5$ , Bldg. durch Erhitzen von  $\alpha$ -Bromisocapronyltriglycylalanin mit einer  $NH_3$ -Lsg. in Pyridin u.  $CH_3OH$  (1:1), Verjagen des Pyridin mit W. usw. Die wss. Lsg. des Rk.-Prod. schied beim Eindampfen geringe Mengen der Verb. ab, F. 202—203° (korr.); l. in W. u. h. A. Wss. Lsg. reagiert alkal. u. zeigt Biuret- u. Ninhydrinrk. Das Filtrat hinterließ beim Verdampfen eine amorphe M. mit alkal. Rk.; Ninhydrin- u. Biuretrk. positiv. F. 160° (korr.); sie wurde über das Pikrat gereinigt. — Benzoyl-*d,l*-leucylglycylalanin,  $C_{21}H_{25}O_3N_3$ , durch 10-std. Erhitzen von Benzoyl-*d,l*-leucylglycyl-*l*-alanin mit Anilin; F. 197,5° (korr.) (aus A. + W.); ll. in Aceton; l. in A.; zll. in h. Chlf.; swl. in k. W. u. Ä. Die h. wss. Lsg. reagiert (Lackmus) neutral. — Butyryl-*d,l*-leucylglycylalanin,  $C_{16}H_{22}O_3N_4$ , Bldg. analog; F. 231—232° (korr.); wss. Lsg. reagiert neutral; swl. in W., Ä., Chlf., Aceton; l. in Eg., h. A. u. Pyridin. (Fermentforsch. 10. 330—40. 1929. Halle, Univ., Physiol. Inst.)

SCHÖNFELD.

**Emil Abderhalden und Friedrich Schweitzer, Fortgesetzte Studien über das Problem der spezifischen Einstellung der Polypeptide spaltenden Fermentkomplexe.** (Vgl. vorst. Ref.) Die Beobachtung, wonach Polypeptide, in denen Leucin die freie Aminogruppe trägt, durch Trypsin-Kinase gespalten werden, während die entsprechenden isomeren Verbb., bei denen Glykokoll die Kette beschließt, wohl von Erepsin, nicht aber von Trypsin-Kinase angegriffen werden, hat zur Prüfung einer Reihe weiterer Aminosäuren veranlaßt, um zu prüfen, ob sich Anhaltspunkte für die Erklärung des Umstandes ergeben, daß manche Polypeptide nur von Erepsin, andere nur von Trypsin-Kinase u. wieder andere von beiden Fermentkomplexen angegriffen werden. *d,l*-Leucylglycylglycyl-*l*-leucylglycyl-*l*-alanin wird nur von Erepsin gespalten. Die Benzoyl-, Phenylisocyanat- u.  $\beta$ -Naphthalinsulfoverb. des Tripeptids wurden von Trypsin-Kinase, jedoch nicht



von Erepsin gespalten. n. NaOH hydrolysiert am raschesten die Phenylisocyanatverb., dann folgt die Benzoylverb. Am langsamsten wird die  $\beta$ -Naphthalinsulfoverb. angegriffen. Mit der Besetzung der freien Aminogruppe in einem Polypeptid wird der Gesamtcharakter des Mol. weitgehend verändert. Als Erkennungsmittel für diese Beeinflussung kann das Verh. der Polypeptide gegenüber n. NaOH dienen. Es wurde weiterhin das Verh. von *Glycyl-d,l-phenylalanin*, *Diglycyl-d,l-phenylalanin* u. *Diglycylglycyl-d,l-phenylalanin*, ferner *d,l-Phenylalanyl-glycin*, *d,l-Phenylalanylglycyl-glycin*, *d,l-Phenylalanyldiglycyl-glycin*, *d,l-Leucylglycyl-d,l-phenylalanin*, *d,l-Phenylalanylglycyl-d,l-leucin*, *d,l-Phenylalanyltriglycyl-d,l-phenylalanin*, *d,l-Phenylalanyl-d,l-phenylalanin* u. *d,l-Phenylalanyltriglycyl-d,l-phenylalanin* geprüft. *d,l-Phenylalanyl-d,l-phenylalanin* wurde von n. NaOH nicht merkbar hydrolysiert, ebensowenig *d,l- $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -brompropionyl-d,l-phenylalanin*. Langsam wird *Glycyl-d,l-phenylalanin*, schneller *Diglycyl-d,l-phenylalanin* u. sehr schnell *Diglycylglycyl-d,l-phenylalanin* hydrolysiert. Bei Polypeptiden, bei denen *d,l-Phenylalanin* die Kette eröffnet, wurde *d,l-Phenylalanylglycin* am langsamsten gespalten, am raschesten *d,l-Phenylalanyldiglycyl-glycin*. *d,l-Phenylalanylglycyl-d,l-leucin* wird rascher abgebaut als das isomere *d,l-Leucylglycyl-d,l-phenylalanin*. *Erepsin* griff sämtliche phenylalaninhaltigen Polypeptide an. Nicht hydrolysiert wurden *Chloracetyldiglycyl-d,l-phenylalanin*, das *d,l- $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -brompropionyl-derivat von Glycyl-d,l-leucin*, *Glycyl-d,l-phenylalanin* u. von *d,l-Phenylalanin*. Nicht angegriffen wurde *Phenylisocyanat-d,l-phenylalanyldiglycyl-glycin* u.  *$\beta$ -Naphthalinsulfoglycylphenylalanin*. *Trypsinkinase* vermochte nur *Diglycylglycyl-d,l-phenylalanin*, *d,l-Phenylalanyltriglycyl-d,l-phenylalanin*, *d,l-Phenylalanylglycyl-d,l-leucin*, *d,l- $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -brompropionylglycyl-d,l-leucin*, *d,l-Phenylalanylglycyl-d,l-phenylalanin* u. *d,l- $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -brompropionyl-d,l-phenylalanin* zu spalten. Kein Polypeptid, in dem *Glycin* die  $\text{CO}_2\text{H}$ -Gruppe trägt, wurde von Trypsin-Kinase angegriffen.

**Versuche.** *Benzoyl-d,l-leucylglycyl-glycin*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{N}_3$ , durch portionsweise Zugabe von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  u.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$  zum Tripeptid in wenig W. F.  $175^\circ$  (Zers.); l. in A.; wl. in k., ll. in h. W.; swl. in Ä.; unl. in Chlf. — *Phenylisocyanatderiv. (Phenylcarbamido-d,l-leucylglycyl-glycin)*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_4$  (vgl. E. FISCHER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 36 [1903]. 2982); F.  $180^\circ$  ( $185^\circ$  korr.). —  *$\beta$ -Naphthalinsulfo-d,l-leucylglycyl-glycin*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{N}_3\text{S}$ , aus dem Tripeptid in n. NaOH u. 2 Moll.  $\beta$ -Naphthalinsulfochlorid in Ä. Krystalle aus verd. Ä.; F.  $175^\circ$  (Zers.); swl. in k. A., unl. in Ä. — *Glycyl-d,l-phenylalanin*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ , erhalten durch Kupplung von *d,l-Phenylalanin* mit Chloracetylchlorid u. Aminierung des Kupplungsprod. — *Diglycyl-d,l-phenylalanin*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_3$ , Bldg. analog aus *Glycyl-d,l-phenylalanin*. — *Chloracetyldiglycylphenylalanin*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}_3\text{Cl}$ , durch Kupplung von *Diglycylphenylalanin* in n. NaOH mit Chloracetylchlorid. Krystalle aus W.; F.  $184$ — $185^\circ$  (Zers.); wl. in k., ll. in h. W.; ll. in A. u.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; wl. in Chlf.; unl. in Lg. u. PAe. Aminierung in  $25\%$ ig.  $\text{NH}_3$  bei  $37^\circ$  führte zu *Diglycylglycyl-d,l-phenylalanin*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_4$ ; F.  $223^\circ$  (Zers.); positive Biuretrk.; ll. in W.; unl. in A., Ä. usw. —  *$\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -brompropionylglycyl-glycin* wurde nach E. FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37 [1904]. 3062) dargestellt, nur gingen Vff. von Glycinanhydrid aus, das unmittelbar vor der Kupplung zu *Glycyl-glycin* aufgespalten wurde. Die Aminierung durch 1-std. Erhitzen mit  $25\%$ ig.  $\text{NH}_3$  in der Druckflasche führte zu *d,l-Phenylalanylglycyl-glycin*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_3$ . —  *$\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -brompropionyl-diglycyl-glycin*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}_3\text{Br}$ , durch Kupplung von *Diglycyl-glycin* in n. NaOH mit *Phenyl- $\alpha$ -brompropionylchlorid* in Ä. u. n. NaOH in der Kälte; Ausbeute unbefriedigend. Sie wird auf  $75\%$  der Theorie gesteigert, wenn die Lsg. von 6,6 g *Diglycyl-glycin* in 35 ccm n. NaOH mit einer gesätt. wss. Lsg. von 6 g  $\text{NaHCO}_3$  versetzt u. die Kupplung durch portionsweises Schütteln mit 7,5 g *Phenyl- $\alpha$ -brompropionylchlorid* (nicht gel.) vollzogen wird. F.  $278$ — $279^\circ$  (Zers.); ll. in A.; ll. in W.; wl. in Ä.; unl. in PAe., Bzl. u. Chlf. — *d,l-Phenylalanyldiglycyl-glycin*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_4$ , durch 4-tägiges Aminieren der Br-Verb. bei  $37^\circ$  mit  $\text{NH}_3$ . F.  $207^\circ$  (Zers.); gut l. in W., swl. in organ. Mitteln; positive Biuretrk. *Phenylisocyanatverb. (Phenylcarbamido-d,l-phenylalanyldiglycyl-glycin)*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{N}_5$ , aus dem Tetrapeptid u. *Phenylisocyanat* in n. NaOH unter scharfer Kühlung. F.  $296^\circ$  (Zers.); Krystalle aus W.; swl. in k., l. in h. W. —  *$\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -brompropionyl-triglycylphenylalanin*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{O}_6\text{N}_4\text{Br}$ , aus *Triglycyl-d,l-phenylalanin* in NaOH u.  $\text{NaHCO}_3$  u. *d,l- $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -brompropionylchlorid* nach der oben geschilderten Methode. F.  $187^\circ$  (Zers.); ll. in  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; zll. in W. u. A.; wl. in Ä.; unl. in PAe., Lg., Chlf. Aminierung mit  $25\%$ ig.  $\text{NH}_3$  führt den Körper in *d,l-Phenylalanyltriglycyl-d,l-phenylalanin*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{O}_6\text{N}_5$ , über; ll. in W.,



swl. oder unl. in organ. Mitteln; stark positive Biuretrk. — *d,l*-Leucylglycyl-*d,l*-phenylalanin,  $C_{17}H_{25}O_4N_3$ , dargestellt durch Kupplung von Glycyl-*d,l*-phenylalanin mit *d,l*- $\alpha$ -Bromisocapronylchlorid in alkal. Lsg. u. Aminieren bei 100°. F. 232° (235° korr.) unter Zers. Gibt mit  $CuSO_4$  u. NaOH blauviolette Färbung. — *d,l*- $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -brompropionylglycyl-*d,l*-leucin,  $C_{17}H_{23}O_4N_2Br$ , aus Glycyl-*d,l*-leucin in n. NaOH +  $NaHCO_3$  u.  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -brompropionylchlorid bei Zimmertemp. F. 161° (aus A. mit Ä. + PaC.). — *d,l*-Phenylalanylglycyl-*d,l*-leucin,  $C_{17}H_{25}O_4N_3$ , durch 3-tägige Aminierung des Bromkörpers bei 37°; F. 210° (Zers.); mit  $CuSO_4$  + NaOH blauviolette Färbung; unl. in den meisten organ. Mitteln. — *d,l*- $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -brompropionylglycyl-*d,l*-phenylalanin,  $C_{20}H_{21}O_4N_2Br$ , Bldg. aus Glycyl-*d,l*-phenylalanin in n. NaOH u.  $NaHCO_3$  mit *d,l*- $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -brompropionylchlorid. F. 174—175° (aus verd. A.); wl. in k. W.; l. in A.; unl. in Ä. u. PaC. — *d,l*-Phenylalanylglycyl-*d,l*-phenylalanin,  $C_{20}H_{23}O_4N_3$ , durch Aminierung des Bromkörpers bei 37° mit 25%ig.  $NH_3$ . F. 236° (Zers.); mit  $CuSO_4$  + NaOH rotstichige Blaufärbung. — *d,l*- $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -brompropionyl-*d,l*-phenylalanin-äthylester,  $C_{20}H_{22}O_3NBr$ ; die Darst. des Phenylbrompropionylphenylalanins nach FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37 [1904]. 3062) durch Kupplung von  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -brompropionylchlorid mit Phenylalanin in alkal. Lsg. bzw. in Ggw. von  $NaHCO_3$  liefert schlechte Ausbeuten an Kupplungsprod. Die Kupplung wurde zum  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -brompropionyl-*d,l*-phenylalanin-äthylester durch Einw. des Säurechlorids in Chlf. auf Phenylalanin-äthylester in Chlf. durchgeführt (Ausbeute unbefriedigend); F. 69 bis 70°. Die Aminierung zum *d,l*-Phenylalanyl-*d,l*-phenylalanin erfolgte nach FISCHER. (Fermentforsch. 10. 341—64. 1929. Halle, Univ. Physiol. Inst.) SCHÖNFELD.

**Emil Abderhalden und Vlassios Vlassopoulos, Weitere Studien über Beziehungen zwischen Substrat und Fermentkomplex an Hand der Prüfung des Einflusses von Erepsin und Trypsin-Kinase auf Polypeptide bestimmter Zusammensetzung.** (Vgl. C. 1929. I. 2316.) Die Polypeptide *d,l*- $\alpha$ -Aminobutyrylglycin, *d,l*- $\alpha$ -Aminobutyrylglycylglycin, *d,l*- $\alpha$ -Aminobutyryldiglycylglycin, Glycyl-*d,l*- $\alpha$ -aminobuttersäure u. Diglycyl-*d,l*- $\alpha$ -aminobuttersäure, sowie einige Phenylisocyanat- u.  $\beta$ -Naphthalinsulfoverbb. dieser Verb. wurden auf ihr Verh. gegenüber Erepsin u. Trypsin-Kinase geprüft. Erepsin spaltete *d,l*- $\alpha$ -Aminobutyrylglycin u. Glycyl-*d,l*- $\alpha$ -aminobuttersäure. Trypsin-Kinase griff keines der Polypeptide an. Dagegen wurde Phenylisocyanatglycyl-*d,l*- $\alpha$ -aminobuttersäure gespalten. Es wurden dargestellt: *d,l*-Norvalyl-*d,l*-norvalin, Glycyl-*d,l*-norvalyl-*d,l*-norvalin u. deren Phenylisocyanat- u.  $\beta$ -Naphthalinsulfoverb. Ferner wurde *d*-Valyl-*d*-valin u. Glycyl-*d*-valyl-*d*-valin, die Phenylisocyanat- u.  $\beta$ -Naphthalinsulfoverb. des Di- u. die  $\beta$ -Naphthalinsulfoverb. des Tripeptids, sowie die Racemverb. *d,l*-Valyl-*d,l*-valin geprüft. Erepsin spaltete *d*-Valyl-*d*-valin u. die Racemverb., ferner Glycyl-*d*-valyl-*d*-valin, *d,l*-Norvalyl-*d,l*-norvalin u. Glycyl-*d,l*-norvalyl-*d,l*-norvalin. Trypsin-Kinase war auf die Di- u. Tripeptide ohne Einw., ebenso auf  $\beta$ -Naphthalinsulfoglycyl-*d*-valyl-*d*-valin u. Phenylisocyanatglycyl-*d,l*-norvalyl-*d,l*-norvalin. Das bei der Darst. von *d*-Valyl-*d*-valin als Nebenprod. erhaltene Dimethylacryl-*d,l*-valin wurde durch den Auszug aus Pankreaspulver nicht gespalten. Sämtliche Polypeptide, an deren Aufbau *d,l*- $\alpha$ -Aminobuttersäure beteiligt war, wurden durch n. NaOH bei 37° gespalten. Die Phenylisocyanatverb. von *d,l*- $\alpha$ -Aminobutyrylglycin, von *d,l*- $\alpha$ -Aminobutyrylglycyl- u. -diglycylglycin wurde rascher gespalten als die freien Polypeptide; das gleiche gilt von Glycyl- u. Diglycyl-*d,l*- $\alpha$ -aminobuttersäure.  $\beta$ -Naphthalinsulfoglycyl-*d,l*- $\alpha$ -aminobutyrylglycin u.  $\beta$ -Naphthalinsulfoglycyl-*d,l*- $\alpha$ -aminobuttersäure wurde erst nach längerer Einw. von NaOH in geringfügigem Maße gespalten. Viel stärker wurde  $\beta$ -Naphthalinsulfo-*d,l*- $\alpha$ -aminobutyrylglycylglycin gespalten, jedoch auch hier langsamer, als das freie Tripeptid. *d,l*-(u. *d*-)-Valyl-*d,l*-(u. *d*-)-valin blieben von n. NaOH unangegriffen, die Phenylisocyanat- u.  $\beta$ -Naphthalinsulfoverbb. wurden aufgespalten. Glycyl-*d*-valyl-*d*-valin wurde hydrolysiert, Dimethylacryl-*d,l*-valin nicht. *d,l*-Norvalyl-*d,l*-norvalin wurde dagegen von n. NaOH langsam angegriffen, schneller die Phenylisocyanat- u. die  $\beta$ -Naphthalinsulfoverb.; ebenso wurde Glycyl-*d,l*-norvalyl-*d,l*-norvalin hydrolysiert, langsamer die Phenylisocyanat- u. Naphthalinsulfoverb., allerdings sind die beiden Deriv. swl.

**Versuche.** *d,l*- $\alpha$ -Brombutyrylglycin,  $C_6H_{10}O_3NBr$ , aus  $\alpha$ -Brombutyrylbromid u. Glycin in 2-n. NaOH (vgl. E. FISCHER, LIEBIGS Ann. 340 [1905]. 180); mit aus Seide gewonnenem Glycin wurden auffallend schlechte, mit synthet. Glykokoll stets gute Ausbeuten erhalten. Krystalle (aus Ä. mit PaC.); F. 106,5°. — *d,l*- $\alpha$ -Aminobutyrylglycin,  $C_6H_{12}O_3N_2$ , durch Aminierung der Br-Verb. mit 25%ig.  $NH_3$  (3 Tage) bei 37°; l. in W., unl. in A. — *d,l*- $\alpha$ -Brombutyrylglycylglycin,  $C_8H_{15}O_4N_2Br$ , Bldg. analog aus Glycylglycin u. Brombutylbromid; Krystalle aus W.; F. 147°. — *d,l*- $\alpha$ -Aminobutyryl-



glycylglycin,  $C_8H_{15}O_4N_3$ , aus der Br-Verb. mit  $NH_3$ . — *d,l*- $\alpha$ -Aminobutyryldiglycylglycin,  $C_{10}H_{18}O_5N_4$ , Bldg. analog durch Aminierung des Bromkörpers ( $C_{10}H_{16}O_5N_3Br$ , F. 175°); ll. in W., unl. in A. — *Glycyl-d,l*- $\alpha$ -aminobuttersäure,  $C_6H_{12}O_3N_2$ , durch Aminierung von Chloracetyl-*d,l*- $\alpha$ -aminobuttersäure (F. 129°). — *Diglycyl-d,l*- $\alpha$ -aminobuttersäure,  $C_8H_{15}O_4N_3$ , durch Aminierung der entsprechenden Chloracetylverb. ( $C_8H_{13}O_4N_2Cl$ , F. 120—121° aus W.). — *Phenylisocyanat-d,l*- $\alpha$ -aminobutyrylglycylglycin,  $C_{13}H_{17}O_4N_3$ ; F. 188°; ll. in A., wl. in Chlf. u. PAe. —  $\beta$ -Naphthalinsulfo-*d,l*- $\alpha$ -aminobutyrylglycylglycin,  $C_{16}H_{18}O_5N_3S$ , aus dem Dipeptid in n. NaOH u.  $\beta$ -Naphthalinsulfochlorid. F. 165,5°; ll. in A., wl. in Ä. u. PAe., fast unl. in W. — *Phenylisocyanat-d,l*- $\alpha$ -aminobutyrylglycylglycin,  $C_{15}H_{20}O_5N_4$ ; F. 172°. —  $\beta$ -Naphthalinsulfo-*d,l*- $\alpha$ -aminobutyrylglycylglycin,  $C_{18}H_{21}O_6N_3S$ , F. 140°. — *Phenylisocyanat-d,l*- $\alpha$ -aminobutyryldiglycylglycin,  $C_{17}H_{25}O_6N_5$ ; F. 193°. — *Phenylisocyanatglycyl-d,l*- $\alpha$ -aminobuttersäure,  $C_{13}H_{17}O_4N_3$ ; F. 195°. —  $\beta$ -Naphthalinsulfoglycyl-*d,l*- $\alpha$ -aminobuttersäure,  $C_{16}H_{18}O_5N_2S$ ; F. 112—114°. — *Phenylisocyanatdiglycyl-d,l*- $\alpha$ -aminobuttersäure,  $C_{15}H_{21}O_5N_4$ ; F. 203°. — *d,l*-Norvalyl-*d,l*-norvalin,  $C_{10}H_{20}O_3N_2$ ; Darst. Norvalin wird mit  $\alpha$ -Bromvalerylchlorid zum Bromkörper,  $C_{10}H_{18}O_3NBr$  (F. 124—125°) gekuppelt u. in üblicher Weise aminiert. F. ca. 270° (Zers.); swl. in k. W. — *Glycyl-d,l*-norvalyl-*d,l*-norvalin,  $C_{12}H_{23}O_4N_3$ , Bldg. analog aus der Chloracetylverb. ( $C_{12}H_{21}O_4N_2Cl$ , F. 147,5°); F. 238—240°. — *Phenylisocyanat von d,l*-Norvalyl-*d,l*-norvalin,  $C_{17}H_{25}O_4N_3$ ; F. 206°. —  $\beta$ -Naphthalinsulfoverb.,  $C_{20}H_{26}O_5N_2$ ; F. 177°. — *Phenylisocyanatverb. von Glycyl-d,l*-norvalyl-*d,l*-norvalin,  $C_{19}H_{25}O_5N_4$ ; F. 156°. —  $\beta$ -Naphthalinsulfoverb.,  $C_{22}H_{29}O_6N_3S$ ; F. 195°. — *Formyl-l*-valin,  $C_6H_{11}O_2N$ ;  $[\alpha]_D^{20} = +13,4^\circ$  (in A.);  $[\alpha]_D^{20} = -17,1^\circ$  (in W.). — *Formyl-l*-valin,  $[\alpha]_D^{20} = -13,2^\circ$  (in A.);  $[\alpha]_D^{20} = +17,6^\circ$  (in W.). — *d*-Valin,  $C_5H_{11}O_2N$ ,  $[\alpha]_D^{20}$  in W. = +4,9°, in 20%/ig. HCl = +28,7°. — *l*-Valin,  $[\alpha]_D^{20}$  in 20%/ig. HCl = -29,5°, in W. = -6,4°. — *d*-Valyl-*d*-valin,  $C_{10}H_{20}O_4N_2$ . Das Aminieren von *d*- $\alpha$ -Bromisovaleryl-*d*-valin,  $C_{10}H_{18}O_4NBr$  (F. 137°;  $[\alpha]_D^{20}$  in A. = +13,1°), mit 25%/ig.  $NH_3$  bei 37° verlief sehr langsam u. unter weitgehender Racemisierung; ebenso verlief die Rk. mit alkoh.  $NH_3$ . Ebenso führte Erhitzen mit  $NH_3$  unter Druck auf 100° vorwiegend zum racem. Dipeptid u. zu Dimethylacrylvalin,  $C_{10}H_{17}O_3N$  (F. 137°; unl. in k. W., l. in h. W. u. A.); die Ausbeute an akt. Dipeptid betrug nur 2%. Aminierung mit fl.  $NH_3$  ergab ebenfalls inakt. Dipeptid, 35%/ Dimethylacrylvalin u. 6%/ akt. Dipeptid. Bei 65° wurden 10%/ akt. Dipeptid erhalten (zll. in W., enthält 1,5 Mol. Krystallwasser; F. über 300°;  $[\alpha]_D^{20}$  in W. = -54°). — Der Methylester des *d*-Valins ist opt. inakt.; Kp. 175,8°; liefert beim Erhitzen in der Druckflasche auf 160° geringe Mengen Valinanhydrid, F. 290°. — *Glycyl-d*-valyl-*d*-valin,  $C_{12}H_{23}O_4N_3$ , Bldg. durch Aminierung der Chloracetylverb., F. 220°;  $[\alpha]_D^{20}$  in W. = -32°. — *Phenylisocyanat-d*-valyl-*d*-valin,  $C_{17}H_{25}O_4N_3$ ; F. 184°. —  $\beta$ -Naphthalinsulfoverb.,  $C_{20}H_{26}O_5N_2S$ ; F. 213—215°. —  $\beta$ -Naphthalinsulfoverb. von *d,l*-Valyl-*d,l*-valin; F. 203°. — *Phenylisocyanat*; F. 188—189°. —  $\beta$ -Naphthalinsulfoglycyl-*d*-valyl-*d*-valin,  $C_{22}H_{29}O_6N_3S$ ; ll. in A., unl. in W. (Fermentforsch. 10. 365—95. 1929. Halle, Univ., Physiolog. Inst.)

SCHÖNFELD.

Emil Aberhalden und Adolf Schmitz, Studien über das Verhalten von *n*-Lauge, von Erepsin und Trypsin-Kinase gegenüber von Polypeptiden, an deren Aufbau in 3,5-Stellung durch Halogen substituiertes Tyrosin beteiligt ist, und gegenüber Glycyl-*d*-tyrosin, Glycyl-*dl*-nitrotyrosin und Glycyl-*dl*-*o*-tyrosin. Es wurde Glykokoll mit *l*- u. *d*-Tyrosin, 3,5-Dibrom- u. 3,5-Dichlor- u. 3,5-Dijodtyrosin gekuppelt. Außerdem wurden Glycyl-*dl*-mononitrotyrosin, Glycyl-*dl*-*o*-tyrosin, ferner *dl*-Leucylglycyl-*dl*-3,5-dichlor-, -3,5-dibrom- u. -3,5-dijodtyrosin dargestellt. Alle Verb. wurden durch n. NaOH aufgespalten, am leichtesten die Tripeptide, am langsamsten Glycyl-*l*-tyrosin. Demnach gelangt die Gruppe Leucylglycyl in erster Linie zur Aufspaltung. — Erepsin spaltete Glycyl-*l*-tyrosin, Glycyl-3,5-dichlor-, -3,5-dibrom- u. -3,5-dijodtyrosin, die übrigen Verb. blieben unangegriffen. — Trypsin griff nur das *dl*-Leucylglycyl-3,5-dichlor-, -3,5-dibrom- u. -3,5-dijodtyrosin an. Chloracetyl-*dl*-*o*-tyrosin wurde von Trypsin-Kinase, nicht aber von Erepsin hydrolysiert.

Versuche. *Glycyl-d*-tyrosin,  $C_{11}H_{14}O_4N_2$ . F. gegen 160° (Aufschäumen); amorph. — Chloracetyl-*dl*-3,5-dichlortyrosin,  $C_{11}H_{10}O_4NCl_2$ ; 3,5-Dichlortyrosinmethylesterhydrochlorid wurden in Chlf.-Suspension mit der ber. Menge NaOH versetzt u. der freie 3,5-Dichlortyrosinester unter 0° mit Chloracetylchlorid in Chlf. gekuppelt u. der erhaltene ölige Ester mit NaOH verseift; unl. in W., l. in A.; F. 195°. — *Glycyl-dl*-3,5-dichlortyrosin,  $C_{11}H_{12}O_4N_2Cl_2$ , durch Aminierung der Chloracetylverb. mit 25%/ig.  $NH_3$  bei 37°; F. 237°; l. in W. — *Glycyl-d,l*-3,5-dibromtyrosin,  $C_{11}H_{12}O_4N_2Br_2$ , Bldg. analog aus Chloracetyl-*d,l*-3,5-dibromtyrosin ( $C_{11}H_{10}O_4NBrCl_2$ , F. 207°); F. 222—223°



(Zers.); wl. in W., sonst unl. — *Chloracetyl-d,l-nitrotyrosin* (NO<sub>2</sub>-3, OH-4), C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Cl, aus d,l-Nitrotyrosinmethylesterhydrochlorid in analoger Weise wie die Halogenderivv. des Tyrosins; F. 166° (Zers.); swl. in h. W.; rot l. in Alkali, l. in A., sonst swl. — *Glycyl-d,l-nitrotyrosin*, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>; F. 240° (Zers.); swl. in h. W.; rot l. in Alkalien. — *Chloracetyl-d,l-o-tyrosin*, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>NCl, aus Tyrosin u. ClCH<sub>2</sub>COCl in n. NaOH, ölig. Geht bei der Aminierung mit 25%<sub>0</sub>ig. NH<sub>3</sub> in *Glycyl-d,l-o-tyrosin*, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, über; F. 150°; zeigt die MILLONSCHE Rk. — *d,l-Leucylglycyl-d,l-3,5-dichlorotyrosin*, C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, Bldg. analog aus der *d,l-α-Bromisocapronylverb.* (C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Br; Krystalle, swl. in Ä., unl. in PAe. u. W., l. in A.); fast unl. in W.; F. 210° (Zers.). — *d,l-Leucylglycyl-d,l-3,5-dibromtyrosin*, C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>, Bldg. analog aus der *Bromisocapronylverb.*, C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>3</sub> (Krystalle l. in A.); wl. in A., sonst unl.; F. 220° (Zers.). — *d,l-Leucylglycyl-d,l-3,5-dijodtyrosin*, C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>J<sub>2</sub>; analog aus der *Bromisocapronylverb.*, C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>J<sub>2</sub>Br; l. in A., sonst unl.; F. 205° (Zers.). (Fermentforsch. 10. 428—39. 1929. Halle, Univ. Physiol. Inst.)

SCHÖNFELD.

**Emil Abderhalden und Ernst Schwab**, *Weitere Beobachtungen über die Beziehungen zwischen den Fermentkomplexen Erepsin bzw. Trypsin-Kinase und den durch sie hydrolysierbaren Polypeptiden und ihren Derivaten. Versuch, Erepsin aus Darmsaft und Trypsin aus Pankreassaft zu isolieren.* (Vgl. C. 1929. I. 2316. u. vorst. Ref.) Es wurde beobachtet, daß Erepsinlsgg., die eine geringe Menge Trypsin enthielten, *Halogenacylverb.* von Aminosäuren u. Polypeptiden, die von trypsinfreiem Erepsinlsgg. nicht hydrolysiert werden, rasch zu spalten vermögen. Vff. ließen Erepsinlsgg., denen 0,1 bis 0,2 Trypsineinheiten zugesetzt waren, u. die gleiche Menge Trypsinmenge für sich allein auf Halogenacylkörper einwirken. Während bei gleicher Versuchszeit bei reinem Trypsin noch keine Hydrolyse feststellbar war, zeigte Erepsin + wenig Trypsin weitgehende Hydrolyse. Außerdem wurden die Halogenacylverb. mit 1. Trypsin-Kinase u. 2. mit Trypsin-Kinase + Erepsin versetzt. Bei 1. blieb die Hydrolyse in den ersten Stdn. hinter 2. zurück. *Chloracetyl-l-leucin* wird auch von trypsinfreiem Erepsin gespalten. *Pankreassaft* aus einer Hundepankreasfistel, Auszüge aus Pankreaspulver u. Pankreatin erwiesen sich als eher akt.; die Auszüge u. der Saft vermochten Polypeptide bestimmter Art, deren freie NH<sub>2</sub>-Gruppe durch Acylgruppen usw. besetzt war, u. die von Trypsinkinase nicht oder nur langsam angegriffen wurden, zu hydrolysieren. Pankreassaft wurde nach der Methode WILLSTÄTTER-WALDSCHMIDT-LEITZ-HARTENECK auf *Trypsin* verarbeitet. 1 ccm der erhaltenen Trypsinlsg. wies 0,75 Trypsineinheiten auf, u. aktivierte 0,5 ccm Kinaselsg. Sie wirkte nicht auf d,l-Leucylglycin ein. Wahrscheinlich stellt Erepsin einen im Organismus allgemein verbreiteten Fermentkomplex dar, während der Trypsinkomplex in dieser Hinsicht eine Sonderstellung einnimmt. — Die Spaltungsverss. wurden mit folgenden Verb. ausgeführt: 1. Hydrolyse durch Erepsin u. Erepsin + Trypsin-Kinase: *Chloracetyl-l-leucin*, *Chloracetyl-d,l-norleucin*, *d,l-Bromisovaleryl-d-alanin*, *β-Phenyl-α-brompropionyl-d-alanin*, *Chloracetyl-l-tyrosin*, *Chloracetyl-l-phenylalanin*. 2. Verss. mit trypsinfreiem Erepsin wurden außerdem noch mit *Chloracetylglycylglycin*, *Chloracetyl-d,l-valin* ausgeführt. 3. Die Hydrolyseverss. durch Pankreassaft wurden mit *Carbäthoxyl-d,l-leucylglycin*, *β-Naphthalinsulfoglycyl-d,l-phenylalanin*, *Phenylcarbamidoglycyl-d,l-leucin* u. *Phenylcarbamido-d,l-valylglycin* vorgenommen. (Fermentforsch. 10. 440—45. 1929. Halle, Univ., Physiol. Inst. SCHÖNFELD.)

**James B. Sumner und Karl Myrbäck**, *Über Schwermetallinaktivierung hochgereinigter Urease.* (Vgl. C. 1930. I. 2431.) Urease, der soviel Ag zugesetzt ist, daß sie nach Zusatz von 0,05 mg Harnstoff keine Aktivität zeigt, weist bei Zugabe eines Überschusses von Harnstoff wieder eine bedeutende Wrkg. auf. Elektromet. Ag<sup>+</sup>-Konzentrationsbestst. nach der Methode von EULER u. SVANBERG zeigten, daß Harnstoff u. Ag in entsprechenden Konz. nicht miteinander reagieren, daß also die Reaktivierung durch überschüssigen Harnstoff nicht auf Abfängen des Ag durch Harnstoff, sondern auf Verdrängung des Ag durch Harnstoff bei dessen Bindung an Urease beruht. Die Größe der In- bzw. Reaktivierung hängt von der Reihenfolge ab, in der die einzelnen Komponenten: Puffer, Urease, AgNO<sub>3</sub> u. Harnstoff mit einander gemischt werden. Vff. führen diese Erscheinung darauf zurück, daß neben einer reversiblen auch eine irreversible Inaktivierung eintritt. Bei Verwendung von Phosphat statt Citratpuffer läßt sich diese teilweise irreversible Inaktivierung gut zeigen. Verss. über die Urease-Ag-Verb. ergaben, daß 1 g-Atom Ag 40000 g Urease inaktiviert, daß die Ag-Urease-Verb. wahrscheinlich dissoziiert ist, daß die Verb. nicht wesentlich mit der Acidität im Gebiet p<sub>H</sub> = 4,5—6 variiert. Der Vergleich des Reinheitsgrades kristallisierter Urease mit dem weitgehend gereinigter Saccharase ergibt, daß Urease mit



130000 Einheiten pro g etwa einer Saccharaselsg. von  $I_f = 200-300$  entspricht. (Ztschr. physiol. Chem. 189. 218—28. 25/6. 1930. Stockholm, Biochem. Inst. d. Univ.) MAHN.

**Motohichi Mori**, *Studien über die Enzyme der Seidenraupe*. I. Vf. untersuchte die Amylase des mittleren Verdauungstrakts von Seidenraupen. Zur Präparation des Enzyms: Darmstückchen von 1000 Seidenraupen mit W. waschen, mit Sand im Mörser zerreiben, das Gemisch mit Aceton, Aceton-Ä. u. mit Ä. extrahieren, Ä. verdunsten lassen, im Vakuum über  $H_2SO_4$  trocknen u. pulverisieren. Enzym aus dem Pulver mit W., Glycerin oder Pufferlsg. ( $p_H = 9,62$ ) extrahieren, Enzym mit Aceton oder A. ausfällen, Nd. mit absol. A., dann mit Ä. waschen, im Vakuum über  $H_2SO_4$  trocknen. Nd. erneut in W. lösen, Amylase an Kaolin bei  $p_H = 9,62$  adsorbieren, adsorbierte Amylase mit Ammoniumphosphatlsg. auswaschen, Elution mit W. verdünnen, Phosphat mit Magnesiumsalzlg. ausfällen. Die erhaltene Amylase zeigte eine Wrkg. von  $D_{24}^{25^\circ C}$ . 1500 pro g, in WOHLGEMUT-Einheiten. Vf. bestimmte die optimale Temp. für die Enzymwrkg. bei  $p_H = 9,6$ . Die Wrkg. steigt bei Erhöhung der Temp. bis auf  $60^\circ$  an, fällt aber dann ab u. ist bei  $80^\circ$  aufgehoben. Das optimale  $p_H$  wurde unabhängig vom verwendeten Puffer bei  $30-40^\circ$  zu  $p_H = 9,4-11,3$  ermittelt. Der isoelekt. Punkt des Enzyms wurde zu  $p_H = 5,7$  bestimmt. Ferner wurde festgestellt, daß die Amylase in alkal. Milieu nur durch Kaolin, in saurem nur durch Infusorienerde u. bei  $p_H = 5,7$  durch beide Substanzen adsorbiert wurde. (Bull. chem. Soc. Japan 5. 159—63. Mai 1930. Kanazawa, Med. Univ.) MAHN.

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

**Gabriel Bertrand** und **M. Rosenblatt**, *Über das Verhältnis von Kalium und Natrium in Pflanzen, die in Brackwasser und am Meeresstrand wachsen*. Bei einer größeren Anzahl von Pflanzen, die am Strand u. in Brackwasser wachsen, wurde das gewichtsmäßige Verhältnis von K zu Na festgestellt. Der Quotient K/Na ist in den meisten Fällen größer als 1. (Compt. rend. Acad. Sciences 190. 985—88. 28/4. 1930.) HEINRICH.

**O. Wolfes**, *Über das Vorkommen von l-Norephedrin und l-N-Methylephedrin in europäischer Ephedra*. (Vgl. KANAO, C. 1930. I. 1316.) Die in chines. Ephedra aufgefundenen l-Norephedrin u. l-N-Methyl-e-phedrin konnten auch in europäischer Ephedra nachgewiesen werden. Abscheidung der Alkaloide (vgl. MERCK'S Jahresberichte 1888, Nachtrag, S. 1 u. 4). Die Laugen, welche die Alkaloide als Hydrochloride enthalten, werden nach Reinigung mit Aktivkohle mit  $K_2CO_3$  u. Ä. auf freie Alkaloide verarbeitet. Die äther. Lsg. wird mit verd.  $H_2SO_4$  abgeschüttelt. Aus der eingeeingten Lsg. scheidet sich das Sulfat aus, aus dem mit Alkali u. Ä. das freie l-Norephedrin gewonnen wird. Aus der Mutterlauge vom Rohsulfat gewinnt man in ähnlicher Weise das l-N-Methyl-e-phedrin. Die südeuropäische Ephedra enthält also l-Ephedrin, l-N-Methyl-e-phedrin, d-Pseudoephedrin u. l-Norephedrin. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Assoc. 268. 327—28. Mai 1930. Darmstadt, Chem. Fabr. E. MERCK.) SCHÖNFELD.

**Lloyd E. Harris**, *Gleditschia Triacanthos Linné*. Vorl. Mitt. über die Chemie der Frucht. Die entschälten Samen von Gleditschia Triacanthos L. enthalten 3,19% Öl, VZ. 155,2, JZ. 93,9;  $n_D^{25} = 1,4685$ ,  $D_4^{25} 0,9336$ . A. extrahiert aus den Samen 9,25% Öl. Das Öl enthält keine Linolsäure, der gesätt. Anteil besteht aus Stearin- u. Palmitinsäure. Aus den Schalen wurde mit PAe. eine kleine Menge einer wachssähnlichen Substanz, l. in h. A., Chlf., extrahiert; F. (aus A.)  $69,2^\circ$ ; unl. in Äthylacetat, Aceton. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 19. 117—19. Febr. 1930. Oklahoma, Univ.) SCHÖNF.

**K. Müller** und **E. Přibyl**, *Chemisch-pharmakologische Bestimmung zweier malaischer Pfeilgifte*. In einer ausführlichen Einleitung werden ethnograph., kulturhistor. u. pharmakolog. Einzelheiten mitgeteilt. Pfeilgifte tier., pflanzlichen u. gemischten Ursprungs werden von diesen Gesichtspunkten aus besprochen. Die Pfeile des Stammes Sakai sind mit Antiarin ( $C_{22}H_{42}O_{10}$ ) u. Oubain (g-Strophantin aus Strophantus gratus,  $C_{30}H_{48}O_{12}$ ) getränkt. Der Eingeborenenstamm Negritos verwendet nur Antiarin als Pfeilgift. (Časopis Československého Lékárnictva 10. 93—99. 125—31. 157—59. 15/6. 1930.) MAUTNER.

**H. von Loesecke**, *Die Banane — eine Aufforderung zur chemischen Untersuchung*. Vf. gibt eine Übersicht der bisherigen Unterss. über unreife u. reife Bananen u. fordert zur weiteren Erforschung der chem. Zus. u. ihrer biochem. u. physiol. Eigg. auf. Im



einzelnen werden beschrieben: Tanningeh. in den verschiedenen Entw.-Stadien, Rolle der Pektine während des Reifens u. der Pektin geh. der Schalen, enzymat. Überführung der Stärke in Zucker, Farbänderungen der Schale (Geh. an Chlorophyll u. gelben Pigmenten), Unters. des „Bananenöls“ (Geh. an Amylacetat, Valeriansäuremethyl- u. -äthylester), Protein-, Fett- u. Vitamingeh. u. deren Bedeutung für die Ernährung, Verwendungsmöglichkeiten zur Herst. von Bananemehl u. von Bananestengeln zur Gewinnung von  $K_2CO_3$  u. als Rohmaterial für die Papierfabrikation. (Journ. chem. Education 7. 1537—43. Juli 1930. Boston, Massachusetts, United Fruit Co., Res. Lab.)

POETSCH.

Neues Handbuch der tropischen Agrikultur. Von Gottfried Arnold, H. V. Costenoble, Karl Ettlting, W. Hoffmann u. a. (Bd. 1). Lfg. 26. 27. Hamburg: F. W. Thaden 1930. 8<sup>o</sup>.  
26. Chinarinde liefernde Bäume u. ihre Kultur. Von Carl Ettlting. (44 S.) Subskr.-Pr. M. 2.—.

27. Gerbstoff liefernde Pflanzen. Von Carl Ettlting. (26 S.) Subskr.-Pr. M. 2.—.

### E<sub>3</sub>. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

A. Scheibe, *Über den Vorgang der Wasseraufnahme und die physiologische Bedeutung des Rohrzuckers beim Keimprozeß der Getreidekörner, dargestellt am Hafer*. Bei entspelzten Haferkörnern, die mit der Embryo- bzw. Endosperm Spitze in feuchtem Sand fixiert wurden, fand die stärkere Wasseraufnahme an der Embryospitze statt. Bei gleichen Hafersorten zeigte sich der physiolog. Zustand von Samenmaterial verschiedener Herkunft deutlich abhängig von den klimat. Verhältnissen zur Reifezeit. Neben anderen Verschiedenheiten stieg mit zunehmender Trockenheit der Herkunftslage der Rohrzucker geh., der im Embryo lokalisiert ist, u. damit gleichzeitig die Wasseraufnahmefähigkeit der Saat. Die physiolog. Bedeutung des Rohrzuckers zeigte sich weiterhin in der stärkeren Gewichtszunahme keimenden Hafersamens rohrzuckerreicherer Absaat. Herauspräparierte Embryonen rohrzuckerreicherer Frucht keimten früher, entwickelten längere Keimlinge u. zeigten erst später Absterbeerscheinungen. (Fortschr. d. Landwirtsch. 5. 386—92. 1/6. 1930. Berlin-Dahlem.) HEINRICH.

Reinhold Reincke, *Die Kalkempfindlichkeit der gelben Lupine und der Anteil der Knöllchenbakterien an der Erkrankung*. Die Chlorose, eine Jugenderkrankung der gelben Lupine, u. eine unter bestimmten Erscheinungen des N-Mangels sich bemerkbar machende Erkrankung wurden bisher unter der Bezeichnung der Kalkfeindlichkeit zusammengefaßt. Beide haben nichts miteinander zu tun u. können unabhängig voneinander auftreten. Eine Anhäufung von Ca-Ionen bewirkt Schädigung der Infektionsstärke der Knöllchenbakterien u. damit die N-Mangelercheinungen. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. A 17. 79—102. 1930. Breslau, Agrikulturchem. u. bakteriolog. Inst. d. Univ.) HEINRICH.

K. Maiwald, *Nährstoffaufnahme und Stoffferzeugung beim Buchweizen (Fagopyrum esc.), ein Beitrag zum t-Ertragsgesetz der höheren Pflanze*. Die zeitliche Beziehung zwischen Nährstoffaufnahme u. Stoffferzeugung wurde beim Buchweizen im Gefäßvers. studiert. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. A 17. 12—42. 1930. Breslau, Agrikulturchem. u. bakteriolog. Inst. d. Univ.) HEINRICH.

F. Weiske, *Über das Verhalten von Beerenobst gegen verschiedene Kalisalze*. Nach Verss. von Th. Remy. Mehrjährige Verss. in Kübeln mit roten Johannisbeeren auf stark kaliarmen Böden zeigen, daß Kalimangel außer bedeutenden Ertragsausfall krankhafte Blattfärbungen u. vorzeitigen Blattfall zur Folge hat. Wird Kali als KCl gegeben, so sind gegenüber  $K_2SO_4$  nur unwesentliche Ausfälle im Ertrag bemerkbar, es treten aber Chloridschäden auf, die mit den Kalimangelercheinungen Ähnlichkeit haben. Bei der Stachelbeere zeigen sich bis auf die Chloridschäden dieselben Erscheinungen. Bei der schwarzen Johannisbeere, die weniger kalibedürftig ist, werden Chloridschäden überhaupt nicht, Mangelercheinungen viel später beobachtet. Freilandverss. geben, wenn auch weniger ausgeprägt, dasselbe Bild. (Ernährung d. Pflanze 26. 269—77. 15/6. 1930. Bonn-Poppelsdorf, Inst. f. Boden- u. Pflanzenbaulehre der Landw. Hochsch.) HEINRICH.

Karam Samaan, *Ein Vergleich der germiciden Kraft von kolloidalem metallischem Silber und von Silberionen auf den Bacillus Typhosus (Eberthella Typhi)*. Kolloidales Ag ist als Desinfektionsmittel weniger aktiv als  $AgNO_3$ . Kolloidales Ag ist in wss. Lsg. (1:5000) bei 20—30° ein viel stärkeres Desinfektionsmittel für B. typhosus als eine Phenollsg. 1:250. (Quarterly Journ. Pharm. Pharmacol. 3. 21—24. Jan.—März 1930. Kairo, Univ.)

SCHÖNFELD.



**W. A. Collier und Y. Nitta**, *Über die Wirkung ätherischer Öle auf verschiedene Bakterienarten*. Bericht über Entwicklungshemmungsverss. mit 106 (von SCHIMMEL & CO. bezogenen) äth. Ölen an *Streptokokken*, *Staphylokokken*, *Gonokokken*, *Colibacillen* u. dem *Vibrio Nasik*. Aus den im ganzen uncharakterist. Resultaten folgt lediglich, daß *Lemongrasöl*, *Ceylonzimmtöl* u. *Cassiaöl* bei der Mehrzahl der untersuchten Bakterien eine gewisse Wrkg. besaßen. (Ztschr. Hyg., Infekt.-Krankh. 111. 301—12. 24/6. 1930. Berlin, Inst., R. KOCH“.) SCHNITZER.

**A. T. Henley**, *Involutionskulturen von Hefe*. I. Die festen Nährboden verhindern die freie Entw. der Hefe, so daß die Form der entstehenden Kolonien bei derselben Heferasse verschieden ausfallen kann, also nicht genügend charakterist. ist. Es ergibt sich ein gleichmäßigeres Wachstum, wenn die Hefe auf ein halbfestes Medium ausgesät wird. Als solches eignet sich eine Lsg. von 0,75 g irländ. Moos in 100 ccm Würze vom spez. Gewicht 1,050. Auf diesem Nährboden sinkt die Hefe nicht unter, kann sich aber an der Oberfläche unbehindert ausbreiten u. gibt gut reproduzierbare Wachstumsformen (Abbildungen). (Journ. Inst. Brewing 36. 304—07. Juli 1930.) KOLBACH.

**Charles E. Bills, O. N. Massengale und Paul S. Prickett**, *Über Faktoren, welche den Gehalt von Hefe an Ergosterin bestimmen*. I. *Art der Hefe*. 29 verschiedene Hefekulturen wurden unter gleichen Bedingungen gezüchtet, um den Ergosterinstoffwechsel u. damit die Produktionsmöglichkeit von Ergosterin im großen zu studieren, da sich gezeigt hat, daß gleiche Heferassen verschiedener Herkunft sehr verschiedenen Ergosteringeh. aufwiesen. Unter anderem wurde festgestellt, daß die Art des Trocknens der Hefe die Ausbeute beeinflusst. Ein Verf. wird angegeben. Wenn bisher die Höhe des Ergosteringeh. vorwiegend als Folge verschiedener Züchtungsbedingungen angesehen wurde, so wird die Tatsache an sich bestätigt, jedoch festgestellt, daß verschiedene Hefearten sehr verschiedene Mengen Ergosterin bilden (0,2—1,4<sup>0</sup>/<sub>0</sub>), welche durch das Milieu stark beeinflusst werden. Verss im großen bestätigen die Laboratoriumsverss. (Journ. biol. Chemistry 87. 259—64. Juni 1930. Evansville, Research Lab., Mead JOHNSON u. Co.) SCHWAIBOLD.

**Handbuch der pathogenen Mikroorganismen**. Begr. von Wilhelm Kolle u. August v. Wassermann. 3. Aufl. Mit Einschluß d. Immunitätslehre u. Epidemiologie sowie d. mikrobiolog. Diagnostik u. Technik von Fachgelehrten neu bearb. und hrsg. von W. Kolle, R. Kraus, P. Uhlenhuth. Lfg. 44. Bd. 8. (S. 1049—1344, VIII S.) Jena: G. Fischer: Berlin u. Wien: Urban u. Schwarzenberg 1930. 4<sup>o</sup>. M. 31.—.

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

**Adolf Butenandt und Erika von Ziegner**, *Über die physiologische Wirksamkeit des kristallisierten weiblichen Sexualhormons im Allen-Doisy-Test*. Untersuchungen über das weibliche Sexualhormon. III. (I. u. II. vgl. C. 1930. I. 700.) Wird die zu prüfende Dosis *Progynon* in einer Injektion verabfolgt, so war die kleinste brunsterzeugende Menge 0,125  $\gamma$ ; bei Unterteilung der zu prüfenden Dosis auf 2—3 Injektionen in 12 bis 14 Stdn. genügten 0,067  $\gamma$  u. bei 6 Injektionen innerhalb 48 Stdn. 0,025  $\gamma$ , das sind 35—40 Millionen Mäuseeinheiten im g Substanz. Injektion stets in Öllsg. (Ztschr. physiol. Chem. 188. 1—10. 10/3. 1930. Göttingen, Organ. chem. u. biochem. Abt. Allgem. Chem. Inst. Univ.) WADEHN.

**Hans Graf und H. Wander**, *Über die Wirkung des Chinins und Adrenalins am isolierten Uterus des Rindes*. Auf den nichtträchtigen u. trächtigen Uterus des Rindes wirkt Chinin in allen Fällen lähmend, indem der Tonus sinkt u. die Kontraktionen gehemmt u. sogar aufgehoben werden. Adrenalin, vor Chinin gegeben, wirkt auch am nichtträchtigen Uterus tonussenkend mit rascher Erholung u. danach auch oft mit Auftreten stärkerer Kontraktionen. Chinin verzögert die Erholung. Am chininvorbehandelten Uterus wirkt das Adrenalin nur, wenn die Chininlähmung noch nicht zu weit fortgeschritten ist. Pilocarpin u. Atropin zeigen nach Chinin nur schwache Wrkg. BaCl<sub>2</sub> ist am chininbehandelten Uterus nur wirksam, wenn die Muskelzelle selbst noch einen gewissen Grad der Erregbarkeit behalten hat. Als Sitz der Chininwrkg. muß beim isolierten Uterus des Rindes die Muskelzelle angenommen werden. (Arch. wissenschaftl. prakt. Tierheilkunde 58. 385—97. 1928. Berlin, Pharmakol. Inst. Tierärztl. Hochsch. Sep.) WADEHN.

**Hans Graf und E. Morgenstern**, *Über die Wirkung einiger Hypophysenpräparate und des Adrenalins auf den isolierten Uterus des Rindes*. Die Hypophysenpräparate waren am trächtigen u. nichtträchtigen isolierten Uterus des Rindes wirksam; es ge-



nügten 0,5 VÖGLIN-Einheiten auf 800 ccm Lösungsm., um eine deutliche Verstärkung der n. Uterusbewegungen hervorzurufen u. meist eine Tonussteigerung zu veranlassen. — Adrenalin ruft nach anfänglicher Tonussteigerung eine Tonussenkung u. ein Sistieren der Kontraktionen hervor. Diese Tonussenkung wird durch Hypophysenextrakt wieder aufgehoben. (Schweizer Arch. Tierheilkunde 71. 11 Seiten. 1929. Berlin, Pharmakol. Inst. Tierärztl. Hochsch. Sep.) WADEHN.

**Eichichiro Tsukamoto**, *Hormonale und pharmakologische Beeinflussung der Sauerstoffzehrung des Bluts*. II. Mitt. *Über den Einfluß von verschiedenen Inkreten auf den Sauerstoffverbrauch des Bluts*. Adrenalin wirkte in großer Dosis (0,075 mg auf 1 ccm Blut) hemmend, in kleinen Dosen (0,005—0,0005 mg) steigernd auf den O<sub>2</sub>-Verbrauch der roten Blutkörperchen in vitro. — Insulin wirkte stets steigernd, das Optimum lag bei 0,05 Einheiten auf 1 ccm Blut. — Pituitrin wirkte stets hemmend. — Die anderen Verss. wurden mit den Glandolpräparaten ausgeführt: Thyreoglandol, Anteglandol, Testi- u. Ovoglandol wirkten fördernd, Paraglandol schwach hemmend, Thymo- u. Epiglandol hatten keinen Einfluß. (Tohoku Journ. exp. Medicine 12. 179—211. 1929. Sendai, Med. Klin. Univ. Sep.) WADEHN.

**Emil Aberhalden und Ernst Wertheimer**, *Weitere Studien über die Wirkung des Thyroxins*. (Vgl. C. 1930. I. 702. 1320. 3796.) Wird Kaninchen, Meerschweinchen oder Ratten Thyroxin längere Zeit zugeführt, so fällt der Glykogengehalt der Herzmuskulatur bis auf geringe Spuren ab. Diese Glykogenabnahme in der Herzmuskulatur setzt bereits zu einer Zeit ein, in der Leber u. Skelettmuskulatur noch reichliche Glykogenvorräte besitzen. Umgekehrt speichern Leber u. Skelettmuskulatur bei Unterbrechung der Thyroxinzufuhr bedeutend früher Glykogen als Herzmuskulatur. Ein Glykogenansatz in der Herzmuskulatur ist auch dann aufgehoben, wenn den Tieren während der Thyroxinwrkg. reichliche Mengen Traubenzucker zugeführt werden. Der Ratten, die auf der Höhe der Thyroxinwrkg. stehen, durch eine Magensonde zugeführte Traubenzucker (1 g) wird in der Regel nach 3 Stdn. völlig resorbiert. Ratten, nach dieser Zeit oder später untersucht, zeigten weder in der Leber, noch in der Skelettmuskulatur, noch in der Herzmuskulatur Ansatz von Glykogen. Die nach der Zuckerzufuhr eintretende Steigerung der Kohlensäureausscheidung weist auf einen vollständigen Abbau von  $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$  der zugeführten Zuckermenge. Das Schicksal der übrigen Zuckermenge ist noch völlig ungeklärt. Dagegen zeigen Meerschweinchen bei Zuckerzufuhr auch bei maximaler Thyroxinwrkg. noch Glykogenansatz in Leber u. Skelettmuskulatur. Während aber beim Meerschweinchen unter Thyroxinwrkg. rascher Abfall des Körpergewichtes stattfindet, bleibt das Körpergewicht der Ratten stehen oder fällt sehr allmählich ab. Nach den Vff. ist auch bei Ratten der Kohlehydratstoffwechsel tiefgehend gestört, jedoch ist die Eiweißassimilation im Gegensatz zur Eiweißassimilation beim Meerschweinchen noch so gut, daß das Körpergewicht trotz aufgehobenen Kohlehydratumsatzes gehalten wird. Lävulose-, Brenztraubensäure-, Milchsäure- u. Glykogenstatt Zuckerzufuhr führt bei Thyroxinratten ebenfalls zu keinem Glykogenansatz. Überraschenderweise fand aber nach Zufuhr von d-Alanin ein geringfügiger Glykogenansatz statt. (Ztschr. ges. exp. Medizin 72. 472—89. 15/7. 1930. Halle, physiol. Inst. d. Univ.) MAHN.

**Ph. Barral und R. Cade**, *Insulin und experimentelle Wunden*. Bei n. Ratten hat die Injektion von Insulin keinen Einfluß auf die Heilung experimentell gesetzter Wunden. (Compt. rend. Soc. Biol. 103. 249. 31/1. 1930. Lab. de pathol. et de thérapeutique générale.) MEIER.

**L. Képinov und S. Petit-Dutaillis**, *Untersuchung über die Rolle des Insulins gegenüber der blutzuckersenkenden Wirkung des Ergotamins*. (Vgl. auch C. 1930. I. 2913.) Beim n. Hunde mit vorhandenem Pankreas hat Ergotamin nur eine ganz geringe blutzuckersenkende Wrkg. Beim partiell pankreaslosen Hunde tritt die Wrkg. des Ergotamins um so stärker ein, je höher die vorhandene pankreasdiabet. Störung ist. (Compt. rend. Soc. Biol. 103. 199—203. 31/1. 1930. Paris, Physiol. Lab. Inst. Pasteur.) MEIER.

**Samuel Karelitz, Sidney D. Leader und Philip Cohen**, *Inaktivierung von Insulin durch Zellen und Plasma von Menschenblut*. II. *Einwirkung von infektiösen Blut auf Insulin*. (I. vgl. C. 1930. I. 3803.) Blut von Personen, die an eitrigen Entzündungen leiden, Eiter u. Blut von an myeloider Leukämie Leidenden wirken auf Insulin stärker inaktivierend als n. Blutzellen. (Arch. internal Med. 45. 690—701. Mai 1930. New York.) WADEHN.



**Othmar Pucsko**, *Der Einfluß peroraler Traubenzuckergaben in Kombination mit Insulin auf den Ketonkörperspiegel in Blut und Harn bei Diabetes mellitus.* (Vgl. C. 1930. I. 245.) Die Verabfolgung von 10 g Dextrose peroral u. die Injektion von Insulin (bis zu 40 Einheiten) 2—4 Stdn. danach hatte eine ausgesprochene Senkung der Ketonkörper in Blut u. Harn zur Folge. (Dtsch. Arch. klin. Med. 167. 57—68. Mai 1930. Graz.)

WADEHN.

**M. Maeda**, *Über die verschiedenen Hormone und die Gewebsatmung. V. Mitt. Über den Einfluß des Thymus auf die Gewebsatmung, insbesondere über die Wechselbeziehung zwischen Thymus und Schilddrüse.* (Vgl. C. 1929. II. 185.) Bei 1—2 Monate alten Kaninchen wurde der Einfluß von Thymusexstirpation, Fütterung von Thymussubstanz, Entfernung der Schilddrüse u. Fütterung mit Schilddrüsen-substanz auf die Atmung einer Reihe von Geweben nach der WARBURGSchen Methode bestimmt. (Folia endocrinologica Japonica 6. 1—3. 20/4. 1930. Kyoto, I. med. Klin. Univ.) WAD.

**Arthur K. Anderson, Howard E. Gayley und Avery D. Pratt**, *Studien über die chemische Zusammensetzung von Ochsenblut.* Bestimmt wurden Hämoglobin, Nichtproteinstickstoff, Harnstoff, Harnsäure, Kreatin, Kreatinin, Zucker, Chloride, P, Ca u. CO<sub>2</sub>-Bindungsvermögen. Resultate in großen Tabellen. (Journ. Dairy Science 13. 336—48. Juli 1930. State College [Penns.]) GRIMME.

**E. M. Watson**, *Über gewisse Faktoren, die den Gehalt des Blutes und Urins an Zucker beeinflussen können.* Zwischen dem Blutzuckergeh., der Zuckerausscheidung u. der Urinrk. scheinen keine Beziehungen zu bestehen, nur mit der morgendlichen Alkaliausscheidung scheint eine relativ stärkere Erhöhung des Blutzuckers u. der Urinausscheidung nach der Mahlzeit einzutreten. (Journ. Lab. clin. Med. 15. 234 bis 238. Dez. 1929. London, Canada, Univ. of Western Ontario Med. School.) MEIER.

**L. Tschertkow**, *Über die Wirkung des Phenols auf die antigenen Eigenschaften des Diphtherietoxins.* An einem 10 Jahre gelagerten Diphtherietoxin wird gezeigt, daß durch den üblichen Zusatz von 0,5% Phenol seine antitoxinbindende Fähigkeit erheblich abgeschwächt wird, u. auch die Giftigkeit nachläßt. Bei der Konservierung mit Toluol bleiben beide Eigg. in höherem Maße erhalten. (Ztschr. Immunitätsforsch. exp. Therapie 67. 25—29. 23/6. 1930. Odessa, Bakteriolog. Inst.) SCHNITZER.

**Ralph H. Major und C. J. Weber**, *Die Beziehung des Kaliums zum blutdrucksenkenden Effekt von Leberextrakt.* Die blutdrucksenkende Wrkg. des Leberextraktes Hepar-mone von Eli Lilly & Comp. beruht nicht auf dem Vorhandensein von KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, da eine KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-Lsg. von gleichem Geh. keine Wrkg. auf den Blutdruck ausübt. KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> wirkt erst in ca. 20% Lsg., die eine Herzdepression bewirkt, wie sie bei der Leberextraktwrkg. nicht vorhanden ist. (Journ. Lab. clin. Med. 15. 229—33. Dez. 1929. Univ. of Kansas, School of Med. Dep. of Intern. Med.) MEIER.

**Hedwig Langecker**, *Über die blutzuckerherabsetzende Wirkung von Rhizoma polygonati, einer antidiabetischen Volksdroge.* Die Rhizomextrakte von Polygonatum officinale u. multiflorum lassen den n. Blutzucker des Hungerkaninchens so gut wie unbeeinflusst. Während der Blutzucker des mit Adrenalin hyperglykäm. gemachten Kaninchens nach Verfütterung der Rhizomextrakte von P. kaum verändert wird, zeigt die alimentäre Hyperglykämie eine beträchtliche Herabsetzung u. Abkürzung. Der hier zum erstenmal unternommene Vers., die chem. Zugehörigkeit „antidiabet.“ wirkender Pflanzenstoffe aufzuklären, ergab, daß es sich um leicht wasser- u. alkohollösliche Stoffe handelt, die nicht vergärbar, mit Ammonsulfat aus-salzb., also offenbar hochmol. Natur sind, ähnlich den zahlreichen Reservestoffen der Pflanze aus der Gruppe der Kohlenhydrate. (Biochem. Ztschr. 222. 173—90. 16/6. 1930. Prag, Pharmakolog.-pharmakognost. Inst. d. dtsh. Univ.) KOBEL.

**E. Friedberger und A. Abraham**, *Über die Folgen langdauernder einseitiger Fütterung mit Eiern.* Ausschließliche Eiklarnahrung ist für wachsende Ratten in qualitativer wie in quantitativer Hinsicht ungenügend. Zusatz kleinerer Mengen Kohlehydrate oder Fett verlängerten die Lebensdauer beträchtlich. Daneben ist Eiklar auch an sich schädlich. Diese Giftigkeit ist durch Erhitzen teilweise zerstörbar, was die längere Lebensdauer der Tiere beweist, die mit erhitztem Eiklar gefüttert wurden. Dagegen ist die Giftigkeit dialysierten Eiklars unvermindert. Die Gewichtsabnahme u. die schweren troph. Störungen (Haarausfall, Blepharitis, Priapismus), die nach länger dauernden Volleifütterungen eintreten, sind auf die Giftigkeit des Eiklars zurückzuführen. Auch hier ist die Schädlichkeit einer Volleifütterung bedeutend verringert, wenn die Eier 20 Min. auf 100° erhitzt wurden. Dotter, ungekocht oder 30 Min. auf 120° erhitzt, führt, selbst 1 Jahr lang ausschließlich verfüttert, nicht zu troph. Störungen.



Dotter wirkt sogar heilend auf troph. Störungen nach Volleiweißfütterung. Außerdem wird über die teilweise heilende Wrkg. eines Zusatzes frischer Tomaten auf die troph. Störungen roher Volleifütterung berichtet. (Ztschr. ges. exp. Medizin 72. 490—513. 15/7. 1930. Berlin-Dahlem, Forschungsinst. f. Hygiene u. Immunitätslehre.) MAHN.

**Josef Štastný**, *Untersuchung von Gärungssessig auf Vitamine*. Gärungssessig aus A. hat einen bestimmten Geh. an Stoffen, welche die Alkoholgärung in vitaminfreiem Medium einleiten u. fördern. Die Menge dieser Stoffe ist proportional der gebildeten Essigsäure bzw. der Gärungsaktivität. Die Aktivität der Hefe wird am besten durch Messung des CO<sub>2</sub> verfolgt, welches in vitaminfreiem Medium nicht entsteht. Diese Stoffe werden als Vitamin D betrachtet. (Věstník Československé Akad. Zemědělské 6. 611—19. Juli 1930.) MAUTNER.

**Gustav Mossler**, *Über Zusammenhänge zwischen Vitaminen und Hormonen*. (Pharmaz. Monatshefte 11. 87—90. April 1930.) HERTER.

**Harry Willstaedt**, *Die fettlöslichen Vitamine, ihre chemische Erforschung und ihre Anwendungen*. Zusammenfassender Bericht über die Ergebnisse der Forschung auf dem Gebiete der fettlöslichen Vitamine. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 27. 166—69. 25/5. 1930.) SCHÖNFELD.

**Samuel Lepkovsky, Clarence Wood und Herbert M. Evans**, *Über die Toleranz von Glucose bei Avitaminose im Zusammenhang mit einem Mangel an antineuritischen Vitamin B*. Den zweifelhaften ursächlichen Zusammenhang von verändertem Zuckerstoffwechsel bei B-Mangel suchten Vff. mit Hilfe der Toleranzprüfung mit Glucose zu klären. Ratten, unter angegebenen Bedingungen ernährt, wurde bei verschiedenen Stadien Glucose mit der Magensonde eingegeben (1 g auf 100 g Körpergewicht) u. der Blutzucker bestimmt (nach 15, 30, 60 u. 120 Minuten). Kurvenbilder von Vers.- u. Kontrolltieren. Es ergab sich, daß Tiere, welche längere Zeit unter B-Mangel litten, ohne daß ein akutes Stadium erreicht war, keine verringerte Toleranz zeigten, im Gegensatz zu Tieren, die dem Verenden durch Beriberi nahe sind. Diese zeigen eine stark verringerte Toleranz, welche wieder n. wird, wenn sich die Erkrankung durch B-Zufuhr gebessert hat. Aus diesem ergibt sich die Möglichkeit, daß die Kohlehydratstoffwechselstörung eine sekundäre Erscheinung ist. (Journ. biol. Chemistry 87. 239 bis 250. Juni 1930. Berkeley, Univ. Calif., Dep. Anatomy.) SCHWAIBOLD.

**Samuel M. Peck**, *Bestrahltes Ergosterin und Pigmentbildung*. Selbst große Dosen von bestrahltem Ergosterin führten bei Kaninchen nicht zu gesteigerter Hautpigmentbildung in diffusum Tageslicht. Ebenso wenig fand dadurch eine Sensibilisierung für banale pigmentsteigernde Reize (Säureinjektion) statt. In dieser Hinsicht hat das Vitamin nicht die Eig. der Ultraviolettbestrahlung. (Arch. Dermat. Syphilis 161. 207—19. 14/6. 1930. Zürich, Hautklin.) SCHNITZER.

**O. N. Massengale und Mildred Nussmeier**, *Die Wirkung von aktiviertem Ergosterin auf das Huhn*. I. *Der Einfluß auf den Gehalt an Calcium und anorganischem Phosphor im Blutserum*. Verss., welche an 20 Hühnern im Alter von 18 Wochen in 5 Gruppen während 8 Wochen durchgeführt wurden, ergaben folgendes: Bei Vitamin D-Mangel u. einem Verhältnis von Ca:P wie 8:1 erhöhte sich das Serum-Ca in der ersten Woche u. blieb erhöht, der anorgan. P erniedrigte sich während der ersten 3 Wochen u. blieb niedrig. Aktiviertes Ergosterin (4000% Lebertran) erhöhte das Ca weiter, P wenig. Bei einem Fütterungsverhältnis Ca:P wie 5:1 u. B-Mangel waren die Abweichungen im Serum mäßiger, u. Ergosterin stellte n. Zustand her. Bei stark Ca-haltigem Rachitis erzeugendem Futter traten innerhalb 48 Stdn. starke Veränderung im Blutserum-Ca-Gehalt auf. Bei einem Verhältnis Ca:P im Futter wie 1,6:1 blieb Ca u. P des Serums auch bei Rachitisfutter n. Bei Ca u. P-Mangel im Futter blieb P im Serum trotz Ergosterinzufuhr geringer als n. (Journ. biol. Chemistry 87. 415—22. Juni 1930. Evansville, Research Lab., Mead JOHNSON u. Co.) SCHWAIB.

**O. N. Massengale und Mildred Nussmeier**, *Die Wirkung von aktiviertem Ergosterin auf das Huhn*. II. *Die Verhinderung der Beinschwäche*. (I. vgl. vorst. Ref.) In Fortführung der Unterss. sollte festgestellt werden, welches der Bedarf von wachsenden Hühnern an aktiviertem Ergosterin ist. Gleiche Versuchsanordnung wie dort. Die Knochenasche der Tiere ohne D war niedriger als der Tiere mit 2% Lebertranzulage. Intensive Beinschwäche lag aber bei ersteren nicht vor. Bei der 2% Lebertran in Wirk-samkeit äquivalenten Menge aktiviertem Ergosterin lagen die Werte in der Mitte der beiden vorher angeführten Versuchsreihen. Es mußten entsprechend 200% an Ergosterin gegeben werden, um gleiche Wrkg. wie Lebertran zu erhalten. (Journ. biol. Chemistry 87. 423—26. Juni 1930.) SCHWAIBOLD.



**C. Lee Pattison**, *Über die Behandlung von Knochentuberkulose durch große Mengen an Vitamin A und D.* Größere Gaben an Vitamin D allein hatten nach früheren Unterss. des Vf. in dieser Hinsicht keine Wrkg. Eine große Zahl Kranker wurde mit zwei Mischungen von A u. D in verschiedenem Verhältnis behandelt, zum Vergleich Kranke mit geringer A- u. D-Zulage. Unter Berücksichtigung, daß es unmöglich ist, genau gleich Erkrankte ausfindig zu machen, kann gesagt werden, daß unter den Bedingungen der Unters. hohe Gaben von Vitamin A u. D nicht anders wirkten als mäßige Dosen durch Lebertran. (Brit. med. Journ. 1930. II. 178—79. 2./8. King EDWARD VII. Hosp., Sheffield.) SCHWAIBOLD.

**Norbert Ansel**, *Untersuchungen über den Zuckerstoffwechsel an einem Fall von spontaner Lävulosurie.* (Klin. Wechschr. 9. 1400—02. 26/7. 1930. Wien, Krankenanst. Rudolfstiftung.) STERN.

**Bruno Rewald**, *Der Einfluß der Mineralsalze auf die Leber und die Gallensekretion.* Ca, Na, Mg wirken hemmend, K steigernd auf die Gallensekretion, sekundäres Naphosphat verhält sich neutral. Entscheidende Rolle spielen aber auch die Konz.-Verhältnisse, die bei Mineralwasserkuren mehr als bisher beachtet werden müssen. Beachtenswert sind deutliche W.-Anreicherungen in der Leber bei Verabreichung konz. Salzlsgg. Die Leber ist ferner in der Lage, ihr zuströmende Salzmengen derart zu beeinflussen, daß immer das Ionengleichgewicht gewahrt bleibt. (Mineralwasser-Fabrikant 34. 339—40. 383—84. 15/3. 1930.) REWALD.

**Amandus Hahn und W. Haarmann**, *Über Dehydrierungsvorgänge im Muskel.* Muskelbrei wird im Vakuum unter Zusatz von Milchsäure digeriert, Semicarbazid als Abfangmittel enthaltend. Die gleichen Verss. werden unter Zusatz von KCN ausgeführt. Es ergibt sich, daß auch in diesen Verss. ohne Methylenblau als H<sub>2</sub>-Acceptor eine beträchtliche Menge Milchsäure dehydriert wird. Semicarbazid oder ein Zers.-Prod. kann nicht als H<sub>2</sub>-Acceptor in Frage kommen, da die nur bei Acceptorggw. eintretende Bernsteinsäuredehydrierung in ausgewaschenem Muskel auch bei Ggw. von Semicarbazid nicht erfolgt. Im Muskel müssen also als H<sub>2</sub>-Acceptor wirksame Stoffe in beträchtlicher Menge vorhanden sein. (Ztschr. Biol. 89. 563—72. 15/2. 1930. München, Physiolog. Inst.) MEIER.

**E. C. Smith und T. Moran**, *Die Bildung von Milchsäure im getrockneten Amphibienmuskul.* Bei Gefrierenlassen von Muskeln bei ca. —3,5° u. Trocknen bei 0° im Vakuum kommt es dann zu einem Maximum der Milchsäurebildg., wenn ein W.-Verlust von ca. 80% eingetreten ist. Es besteht keine Möglichkeit, aus bisher bekannten Tatsachen eine physikal. Änderung im Muskel vorhandener Stoffe, z. B. Ausfällung von Salzen, Umlagerung usw., für die Deutung dieser Tatsache heranzuziehen. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie B. 106. 122—31. 5/2. 1930.) MEIER.

**Frederick G. Germuth**, *Erhöhte Bildung der spezifischen Harnpigmente bei Verabreichung von Arzneimitteln. I. Einfluß von Phenyl dimethylpyrazolon auf die Urobilinbildung.* Phenyl dimethylpyrazolon verursacht nach einer gewissen Periode eine verstärkte patholog. Urobilinbildg. im Harn. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 19. 132—35. Febr. 1930.) SCHÖNFELD.

**J. A. Gunn**, *Die pharmakologische Wirkung von Tetrahydroharmin.* (Vgl. C. 1930. I. 2273.) Kleinste letale Dosis per kg, bei subcutanen Injektionen: 0,27 g für Frösche, 0,12 g für Meerschweinchen, 0,32 g für Kaninchen, 0,54 g für Mäuse. Tetrahydroharmin hat eine schwach anästhet. Wrkg. Größere Dosen erzeugen Blutdruckerniedrigung; es hat eine tox. Wrkg. auf verschiedene Protozoen u. übertrifft Chinin. Die letalen Dosen von *Harmin*, *Dihydroharmin*, *Tetrahydroharmin* u. *Tetrahydroharman* verhalten sich wie 2:1:3:4. (Quarterly Journ. Pharmac. Pharmacol. 3. 1—20. Jan.—März 1930. Oxford, Univ.) SCHÖNFELD.

**R. N. Chopra und N. De**, *Versagen der Alkaloide von Holarrhena antidyenterica (Kurchi) bei der Behandlung von Hepatitis amoebica.* Die der Emetinwrkg. gleichende Heilwrkg. der Gesamtalkaloide von *Holarrhena antidyenterica* bei *Amoebiasis intestinalis* wurde bei einem Fall von Amöbenaffektion der Leber nicht gesehen. Hier führte allein Emetinhydrochlorid zum Ziel. (Indian med. Gazette 65. 391—92. Juli 1930. Kalkutta, School of Tropical Medicine and Hygiene, Dep. of Pharmacol.) STERN.

**Kojiro Terauchi**, *Über die sogenannte Curarewirkung verschiedener Substanzen.* Von den Substanzen mit sogenannter Curarewrkg. lähmen MgSO<sub>4</sub>, Tetraäthylammoniumchlorid, Piperidin, Coniin, Spartein, Nicotin, Lobelin, Campher u. Mokuren-curare die motor. Nervenenden, Pyridin, Chinolin, Strophantin, Saponin u. Tetrodon-



gift jedoch nicht die *Nerveneenden*, sondern die motor. *Nervenfasern*. (Tohoku Journ. exp. Medicine 12. 505—13. 1929. Sendai, Pharmakol. Inst. Univ. Sep.) WADEHN.

**Eduard Rentz**, *Einige Untersuchungen über die pharmakodynamischen Eigenschaften des Chlorophylls*. (Vgl. C. 1928. I. 2627. 1930. I. 252.) *Chlorophyll* hat eine stimulierende Wrkg. auf die glatten Muskeln, sensibilisiert die sympath. Innervierung, vermag Leukocytose herbeizuführen u. ist eins der stärksten bekannten Agenzien zur Hervorrufung von Thrombotose. (Upsala Läkarsocietets förhandlingar Ny följd 33. 371—92. Upsala, Univ. Sep.) KRÜGER.

**Karam Samaan**, *Die pharmakologische Wirkung von „Ammi Visnaga“*. Eine Tinktur der in Ägypten wild wachsenden „Ammi Visnaga“ hat sich klin. als Mittel gegen Ureterkrampf bewährt. Die letale Dosis erregt zuerst u. paralyisiert hierauf das Zentralnervensystem (Kaninchen). (Quarterly Journ. Pharmac. Pharmacol. 3. 25—39. Jan.—März 1930. Kairo, Univ.) SCHÖNFELD.

**Marcel Gompel**, *Wirkung von Narkoticis auf die Oxydation der Oxalsäure in Gegenwart von Tierkohle*. Beim Schütteln von Oxalsäure mit Luft in Ggw. von Tierkohle tritt CO<sub>2</sub> in beträchtlicher Menge auf. Zusatz von A., Ä., Amyläther, Phenylurethan beschleunigt die CO<sub>2</sub>-Bldg. in einem großen Konz.-Bereich. Sulfovinylsäure hemmt die CO<sub>2</sub>-Produktion. Eine Oxydation der Narkotica selbst findet nicht statt. Der Gegensatz dieser Verss. zu den Ergebnissen der hemmenden Wrkg. der Narkotica auf katalyt. Vorgänge ist noch nicht erklärbar. (Ann. Physiol. Physicochimie biol. 5. 761—73. 1929. Paris, Coll. de France, Lab. d'Histoire Nat. des Corps organisés.) MEIER.

**Hakan Sandqvist und Waldemar Hök**, *Über die Resorptionsgeschwindigkeit des Cocainhydrochlorids bei subcutaner Injektion am Kaninchen*. Die Resorptionsgeschwindigkeit subcutan injizierten Cocains wird durch Analyse der Hautstücke ermittelt. Die Resorption wird durch Zusätze, wie sie im Svedocain vorliegen, z. B. Glycerin, nicht beeinflusst. (Skand. Arch. Physiol. 57. 12—19. 1929. Stockholm, Kgl. Pharmakol. Inst.) MEIER.

**E. Papanastasiou**, *Beitrag zur Kenntnis der neueren Arzneimittel gegen Malaria*. Klin. Bericht über einige Fälle von Malaria, in denen die gute Wrkg. des *Plasmochins* gerade bei chininresistenten Formen zum Ausdruck kommt. Epidemiolog. wichtig ist die Vernichtung der Geschlechtsformen. (Arch. Schiffs- u. Tropen-Hygiene 34. 450—55. Aug. 1930. Athen, Flüchtlingskrankenhaus.) SCHNITZER.

**A. G. Bigg und M. A. Arafat**, *Die Wirksamkeit von Rivanol bei der Behandlung von Amöbenruhr*. Vff. sahen keine ausgesprochen letale Wrkg. des Rivanols auf die *Entamoeba histolytica*. Kontrolle durch Sigmoidoskopie u. Schürfproben. Dagegen erfolgte rasche Befreiung von den lästigen Ruhrsymptomen (Tenesmus, Kolik, Diarrhöe etc.) während der Dauer der Medikation. (Lancet 218. 1335—39. 21/6. 1930. Kairo, Kasr-El-Aini Hospital.) STERN.

**A. E. Jurist und W. G. Christiansen**, *Die therapeutische Aktivität von Neosalvarsan*. Vff. untersuchten die trypanociden Eigg., letale Dosis usw. von Neosalvarsan. Es ist weniger tox. u. nur etwas weniger akt. gegen Trypanosomen als *Salvarsan*. Zwischen der Toxizität u. der therapeut. Wirksamkeit des Neosalvarsans besteht keine Beziehung, ebensowenig zwischen seiner Löslichkeit u. seinen biolog. Eigg. Obzwar zwischen der chem. Zus. u. der trypanociden Aktivität eine bestimmte Relation besteht, ist dies nicht der Hauptfaktor bei der Best. der trypanociden Eigg. von Neosalvarsan. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 19. 35—40. Jan. 1930.) SCHÖNFELD.

**G. Giemsa und V. Ellenbogen**, *Die kombinierte Wirkung ultravioletter Strahlen und Neosalvarsan auf Trypanosoma equiperdum*. Es gelang den Vff. nicht, die Wrkg. unterschwelliger Dosen von Neosalvarsan auf die Trypanosomeninfektion von Mäusen (*Tryp. equiperdum*) durch Höhensonnenbestrahlung der Tiere zu verstärken. (Ztschr. Immunitätsforsch. exp. Therapie 67. 78—82. 23/6. 1930. Hamburg, Tropeninstit.) SCHNI.

**R. Boller und H. Kutschera-Aichbergen**, *Über therapeutische Versuche mit Lecithin und mit Herzmuskelposphatiden bei Herzschwäche*. Bei der durch patholog. Kreislaufverhältnisse bedingten Ermüdung des menschlichen Herzens (Herzschwäche) scheinen Phosphatidverluste des Herzens eine Rolle zu spielen. Eine Reihe von Kranken mit Herzdekompensation wurde mit Lecithinextrakten (z. B. *Helpin-Grünau*) behandelt u. eine gewisse Beeinflussung der Erkrankung festgestellt. (Dtsch. Arch. klin. Med. 167. 69—79. Mai 1930. Wien, I. Med. Abt. Elisabethspit., I. Med. Klin.) WAD.

—, *Todesfälle von Kohlendioxidvergiftung*. Bericht des Abteilungs komitees der Handelsbehörde. Die Zahl der Selbstmorde mit Leuchtgas hat stark



zugenommen, weniger die der Unfälle. Es gibt vorläufig keine Methode, CO-armes Gas herzustellen. Beimischung von Reizmitteln wird nicht als eine Verhinderungsmöglichkeit angesehen. Die Zahl der Selbstmorde scheint mehr von der allgemeinen Lebenslage abhängig zu sein. (Brit. med. Journ. 1930. I. 355—56. 22/2. 1930.) MEYER.

**O. Schultz-Brauns**, *Nitrose-Gase-Vergiftungen bei der Reinigung von Kupfer bzw. Kupferlegierungen mit Salpetersäure bzw. salpetersäurehaltigen Flüssigkeiten*. Beschreibung von 3 Vergiftungsfällen mit tödlichem Ausgang infolge Einatmung von „Nitrose-Gasen“ u. dadurch entstandener Bronchiolitis obliterans. (Sammlg. Vergiftungsfällen 1. Vergiftungsfälle 67—70. Beilage zu Arch. exp. Pathol. Pharmakol. Mai 1930. Bonn.) FRANK.

**S. Janssen**, *Kalkstickstoff als Ursache einer septischen Blutvergiftung mit tödlichem Ausgang?* Ein 65-jähriger Mann erkrankte nach Ausstreuen von Kalkstickstoffdünger u. starb nach einiger Zeit. Es konnte keine Bestätigung erbracht werden, daß sich jemand beim Ausstreuen von Kalkstickstoff eine direkte Kalkstickstoffvergiftung zuziehen kann, die langsam ins Blut übergeht u. langsam im Körper Zerrus. hervorruft. (Sammlg. Vergiftungsfällen 1. Gutachten 27—32. Beilage zu Arch. exp. Pathol. Pharmakol. April 1930. Freiburg i. B., Univ.) FRANK.

**P. Wolfer**, *Metaldehydvergiftung (Encephalitis durch Metabrennstoff)*. Nach Verschlucken einer  $\frac{1}{2}$  Tablette Meta (Metaldehyd) traten bei einem 4-jährigen Kinde Erbrechen, tetan. Krampfanfälle mit Trübung des Sensoriums ein. Symptomat. Behandlung führte nach mehreren Tagen zur Heilung. (Sammlg. Vergiftungsfällen 1. Vergiftungsfälle 73—75. Beilage zu Arch. exp. Pathol. Pharmakol. Mai 1930. Zürich.) FRANK.

**E. Mager**, *Metaldehydvergiftung*. Verss. zur Feststellung einer etwaigen schlaf-erzeugenden Wrkg. des Metaldehyds an Mäusen u. im Selbstvers. 2 g Metaldehyd riefen schwere Vergiftungserscheinungen hervor, Benommenheit u. Kollaps, wochenlang bestehenbleibende Gedächtnisschwäche. (Sammlg. Vergiftungsfällen 1. Vergiftungsfälle 77—78. Beilage zu Arch. exp. Pathol. Pharmakol. Mai 1930. Freiburg i. B.) FRANK.

**Eduard Güntz**, *Nitrobenzolvergiftung mit allgemeiner Blutgerinnung und hämorrhagischer Encephalitis*. Ein Vergiftungsfall durch Einnehmen von Nitrobenzol endete unter den bekannten Erscheinungen: Cyanose, Atemnot, beginnender Blutzerfall (Ikterus) u. unter dem Bilde einer Encephalitis am 8. Tage letal. Der Obduktionsbefund zeigte abweichend zu anderen Befunden völliges Geronnensein des Blutes, auch in den Arterien, u. hämorrhag. Encephalitis. Die Blutgerinnung wird als postmortale Erscheinung gedeutet, die Hämorrhagien werden auf eine tox. Gefäßschädigung zurückgeführt. (Dtsch. Ztschr. ges. gerichtl. Med. 15. 461—69. 10/7. 1930. Dresden-Friedrichstadt, Patholog.-anatom. Stadtkrankenhaus.) MAHN.

**H. Gerhartz**, *Adalin-Überempfindlichkeit*. Entstehen einer schweren Urticaria bei einem 47-jährigen kräftigen Manne nach Adalin, aber auch nach Aspirin u. Morphin. (Sammlg. Vergiftungsfällen 1. 59. Beilage zu Arch. exp. Pathol. Pharmakol. April 1930. Benel-Bonn, St. Josef-Hospital.) FRANK.

**C. Schroeder**, *Morphin-Überempfindlichkeit bei Wirbelsäulenverkrümmung*. Typ. Erscheinungen der Morphinvergiftung bei einer mit Wirbelsäulenverkrümmung behafteten 22-jährigen Frau nach 0,01 g Morphin (subcutan) während der Entbindung. (Sammlg. Vergiftungsfällen 1. 57—58. Beilage zu Arch. exp. Pathol. Pharmakol. April 1930. Würzburg, Univ.) FRANK.

**A. Westphal**, *Filixextrakt-Vergiftung. Psychose im Anschluß an eine Bandwurmkur*. Nach Einnahme von 8 Kapseln Extr. filicis maris u. 7 Kapseln Ricinusöl trat bei einem 32-jährigen nervösen u. erschöpften Manne eine 4 Wochen dauernde Psychose auf. Mahnung zur Vorsicht in der Anwendung des Extr. filicis bei geistig oder körperlich erschöpften Personen. (Sammlg. Vergiftungsfällen 1. Vergiftungsfälle 71. Beilage zu Arch. exp. Pathol. Pharmakol. Mai 1930. Bonn, Univ.) FRANK.

**H. Ritter und C. L. Karrenberg**, *Pelz-Überempfindlichkeit der Haut*. Pelz-Dermatitis nach Tragen eines mit Ursol gefärbten Pelzes. (Sammlg. Vergiftungsfällen 1. 53—54. Beilage zu Arch. exp. Pathol. Pharmakol. April 1930. Hamburg, Allgem. Krankenh. St. Georg.) FRANK.

**Boris Sokoloff**, *Bedeutung der Nebennierenrinde für die Entstehung des Krebses*. Die Nebennierenrinde wird bei Hühnern mit Roussarkom u. Mäusen mit Bashfordcarcinom untersucht. Die Zellen zeigen Symptome der Verjüngung. Das Gewicht der Nebennierenrinde nimmt mit dem Tumorwachstum zu. Metastasen des Tumors



in der Nebenniere werden nicht beobachtet. (Compt. rend. Soc. Biol. 101. 264—66. 1929.)

MEIER.

**Martin Jacoby**, *Betrachtungen über Proteolyse und Carcinom*. Theoret. Überlegungen ohne neue Verss. (Ztschr. Krebsforsch. 32. 107—09. 5/6. 1930.) KREBS.

**M. A. Goldzieher** und **T. Péterfi**, *Über Cytolyse von Geschwulstzellen durch Fettsäuren*. Kleine Krystalle von Korksäure u. von Sebacinsäure wurden mit dem Mikro-manipulator in Kulturen von Rattensarkom u. von Fibroblasten eingetragen. In der Umgebung der Krystalle wurden die Sarkomzellen aufgelöst, nicht aber die Fibroblasten. (Ztschr. Krebsforsch. 31. 361—68. 26/5. 1930.)

KREBS.

**Meyer Bodansky**, *Introduction of physiological chemistry*; 2nd ed. New York: Wiley 1930. (542 S.) 8°. \$ 4.—.

## F. Pharmazie. Desinfektion.

**Ludwig Kroeber**, *Studienergebnisse einer Reihe von Fluidextrakten aus heimischen Arzneipflanzen*. (Vgl. auch C. 1930. II. 583.) Geschichte der arzneilichen Verwendung von *Artemisia Absinthium* (Wermut). Ergebnisse der Unters. des daraus bereiteten Fluidextraktes. (Pharmaz. Zentralhalle 71. 132—34. 27/2. 1930. München-Schwabing.)

HERTER.

**John C. Krantz jr.** und **C. Jelleff Carr**, *Ein Rezept, das Guajak und arabisches Gummi enthält*. Lsgg., die gleichzeitig Guajactinktur u. arab. Gummi enthalten, färben sich blaugrün infolge der Einw. der Oxydasen des arab. Gummis auf die Tinktur bzw. einen Bestandteil derselben. Hält man durch Zusatz von Säuren oder kohlen-sauren Alkalien oder  $\text{NH}_3$  das  $\text{pH}$  unter 3,7 oder über 8,4, so tritt keine Verfärbung ein, desgleichen, wenn man durch  $\frac{1}{4}$ -std. Kochen der Gummilsg. die Oxydasen inaktiviert. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 18. 1153—55. Nov. 1929. Pharm. Forsch.-Lab. Sharp & Dohme.)

HERTER.

**Milford Harris** und **Edward D. Davy**, *Bemerkungen über Cascara Sagrada*. Vff. versuchen durch Anwendung von verschiedenen Lösungsmm. Cascara Sagrada Extrakte in Fraktionen verschiedener Aktivität zu zerlegen. A) Extraktion mit W., Behandeln des Trockenrückstandes mit A., Filtration, Verd. des Filtrats mit W. zur Fluidextraktkonz. Aus diesem wss.-alkoh. Extrakt kann mit Ä. das Emodin ausgezogen werden. B) Die Droge wurde mit A. extrahiert, hierauf mit W. Der wss. Extrakt enthielt kein Emodin, reduzierte aber stark FEHLINGSche Lsg. Aromat. Fluidextrakt der U. S. P. IX wurde nach A) behandelt. Die wss. alkoh. Lsg. gab an Ä. kein Emodin ab. Durch  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  kann das Emodin aus der Lsg. niedergeschlagen werden.  $\text{H}_2\text{O}_2$  erhöht den bitteren Geschmack der wss. Extrakte,  $\text{H}_2\text{O}_2$  +  $\text{NaOH}$  entbittern sie vollständig. Der in A. unl. Teil von A u. ebenso der in W. unl. Teil von B waren inaktiv. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 19. 28—31. Jan. 1930.) SCHÖNF.

**S. H. Culter**, *Die anorganischen Bestandteile von Echinacea*. Es werden die Ergebnisse der Aschenanalyse der Droge mitgeteilt. Die Pflanze enthält im Durchschnitt 7,74% Asche u. zwar 1,85% in W. l., 5,89% in W. unl. Asche. Der K-Geh. beträgt 0,314%. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 19. 120—21. Febr. 1930.) SCHÖNFELD.

**J. Kabay**, *Die Erzeugung des Morphins nach ungarischem Verfahren*. Nach einem neuen, rationellen Verf. zur Gewinnung der Opiumalkaloide werden die Mohnköpfe direkt nach dem Mähen in einem fahrbaren Extraktionsapp. bei Ggw. von Bisulfit u.  $\text{SO}_2$  extrahiert, das fl. Extrakt dann in Fabriken auf Alkaloide u. Chlorophyll verarbeitet. Man gewinnt von der gleichen Fläche auf einfachere u. billigere Weise 3—4-mal mehr Alkaloide als bei der Gewinnung u. Aufarbeitung von Opium. (Pharmaz. Monatshefte 11. 73—74. Magyar gyógyszerészstudományi Társaság Ertesítője 6. 226 bis 234. April 1930.)

HERTER.

**E. E. Swanson** und **C. C. Hargreaves**, *Die Standardisierung und Stabilisierung von Veratrumpräparaten und die Rolle der Wasserstoffionenkonzentration*. Die chem. Prüfung von Veratrum-Fluidextrakten u. Tinkturen ist unzuverlässig; die Prüfung soll biolog. erfolgen. Bei der Prüfung der Toxizität sollen wss., nicht alkoh. Lsgg. verwendet werden. Die Beständigkeit der Veratrumpräpp. nimmt bei abnehmendem  $\text{pH}$  sehr schnell ab. Zers. der Veratrumpräpp. wird am ehesten bei  $\text{pH} = 4,5$  verhindert. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 19. 122—27. Febr. 1930.)

SCHÖNFELD.

**Frank Wokes** und **G. K. Elphick**, *Beständigkeit der Salze von Ergotoxin und Ergotamin*. Ergotoxinphosphat verliert, selbst wenn es im Vakuum über  $\text{P}_2\text{O}_5$  aufbewahrt wird, jährlich etwa 10% seiner spezif. physiolog. Aktivität; größer ist der



Aktivitätsverlust beim Aufbewahren unter Luftzutritt. Beständiger ist *Ergotoxin-äthylsulfonat*, der jährliche Aktivitätsverlust betrug nur 5%. In wss. Lsg. ist das Phosphat viel unbeständiger als in trockenem Zustande. Eine 0,01%ig. Lsg. verlor in 6 Monaten (im Eisschrank aufbewahrt) über 50% ihrer Aktivität. Konzentriertere Lsgg. wurden anfänglich noch schneller zersetzt. Bei 37° geht die Aktivitätsabnahme noch schneller vor sich. Handelspräpp. u. Ampullen mit wss. Lsgg. (0,05—0,1%) von *Ergotoxinphosphat* u. *Ergotamin*tartrat verlieren die Hälfte ihrer Aktivität in den ersten 6 Monaten. (Quarterly Journ. Pharmac. Pharmacol. 3. 59—72. Jan.—März 1930.)

SCHÖNFELD.

**Frank Wokes** und **G. K. Elphick**, *Beständigkeit von Digitalisinfusionen der B. P.* In Ggw. von 0,3% Chlf. oder 0,064% Thymol erleidet eine Digitalisinfusion in den ersten 3 Wochen keinen Aktivitätsverlust. (Quarterly Journ. Pharmac. Pharmacol. 3. 73—75. Jan.—März. 1930.)

SCHÖNFELD.

**John C. Krantz, jr.** und **C. Jelleff Carr**, *Einfluß des Lichts auf die Wasserstoffionenkonzentration einiger galenischer Präparate.* Die Acidität von Pepsin-Essenz nimmt bei Belichtung in Blau- oder Flintglas etwas ab, zugleich sinkt die proteolyt. Aktivität. *Digitalis*-Tinktur ändert die Acidität nur wenig, wird aber bei längerem Aufbewahren etwas sauer; ebenso verhält sich *Cascara-Fluidextrakt*. *Eisen-Chinin*- u. *Strychnin-Elixier* zeigt nach Belichtung in Flint- oder Blauglas eine Zunahme des pH, bei gleichzeitiger Zers. des Elixiers. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 19. 32—35. Jan. 1930.)

SCHÖNFELD.

**C. M. Smith** und **E. H. Hamilton**, „*Aromatic sulphuric acid*“. Sie wird hergestellt durch Versetzen von 700 ccm A. mit 109 ccm konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 50 ccm Ingwertinktur, 1 ccm Zimtöl u. Verd. mit A. zu 1 Liter. Die Analyse nach der U. S. P. ergibt genaue Werte für die Gesamt-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Der Geh. an freier H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hängt weitgehend davon ab, wie hoch das Gemisch bei der Herst. erwärmt wurde. Der Geh. an freier H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sinkt mit der Zeit bis zu 5 1/3% (bei 25°). (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 19. 145—50. Febr. 1930.)

SCHÖNFELD.

**Ralph B. Smith, A. E. Jurist** und **W. G. Christiansen**, *pH-Studien an Neosalvarsan*. Mit der von ELVOVE u. CLARK (Hygienic Laboratory-Bulletin No. 135) bei der Unters. von Salvarsan gebrauchten Anordnung wurde das pH von wss. Lsgg. einer größeren Reihe Proben von *Neosalvarsan* untersucht. Es lag bei Laboratoriumspräparaten zwischen 6,31 u. 8,74, bei Handelsproben zwischen 5,80 u. 8,48 bei einer Konz. von 20%. Mit der Verd. stieg das pH, wofür Gründe diskutiert werden. Bei den Verss. zeigte sich, daß *Neosalvarsan*lsgg. in H<sub>2</sub>-Atmosphäre weniger der Zers. unterliegen als in N<sub>2</sub>-Atmosphäre. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 18. 1142—45. Nov. 1929. Brooklyn, N. Y., E. R. Squibb & Sons.)

HERTER.

**H. Schwarz**, *Mundwassertabletten*. Als gut geeignete Bestandteile sind *Nabenzoat*, *Saponin* MERCK u. *Pfefferminzöl* beschrieben. (Österr. Seifen-Fachbl. 11. 177—78. 15/7. 1930. Ebenhausen b. München.)

H. HELLER.

**H. Schwarz**, *Mückenschutz*. Die Wirksamkeit der empfohlenen Mittel scheidet zum Teil an ihrer Flüchtigkeit, zum Teil an ihrer fetten Konsistenz (Lebertran, gepreßtes Lorbeeröl). Vf. regt an, die betreffenden Mittel in Stearateremes zu verarbeiten. Es werden eine Anzahl mückenabwehrender Stoffe u. Rezepte besprochen. (Dtsch. Parfümerieztg. 16. 271—72. 25/6. 1930.)

ELLMER.

**F. Konrich**, *Entwicklung und Stand der Desinfektion und Sterilisation*. Abhandlung über die einzelnen Arten der Desinfektion u. Sterilisation u. ihre Anwendungsmöglichkeiten. (Ztschr. Desinfektion 22. 375—95. Mai 1930. Berlin.)

SPLITTGERBER.

**Werner Greiff**, *Zur Frage der Sterilität von fabrikmäßig hergestellten sterilisierten Verbandstoffen*. Vf. hat eine größere Anzahl sterilisierter u. nicht sterilisierter Verbandpäckchen zwecks Feststellung des Keimgeh. untersucht. Das Vakuumsterilisationssystem ergibt die Abtötung aller nichtsporenbildenden Bakterien. Die Farbstoffbildg. der Sporenbildner im *Asparagin-Glucosenährboden* erlaubt keine Trennung der *Mesentericus*- u. *Mycoides*arten. Der Nährboden läßt die Farbstoffbildg. des *Bact. pyocyaneum* u. *B. fluorescens* stark hervortreten; er kann zur Differentialdiagnose zwischen den beiden Bakterien benutzt werden. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. I. Abt. 117. 146—54. 3/6. 1930. Hamburg. Hygien. Staatsinst.)

SCHÖNFELD.

**J. Thomann**, *Über die Sterilisation von Urotropin- und Hexamethylentetraminlösungen*. 40%ig. Lsgg. von Urotropin SCHERING bzw. Hexamethylentetramin der Ph. Helv. V. können im strömenden Dampf (Dampftopf) während 30 Minuten ohne wesentliche Zers. sterilisiert werden. Bei schwächeren Lsgg. tritt Zers. ein unter Bldg.



von  $\text{NH}_3$  u.  $\text{CH}_2\text{O}$ . Eine Wiedervereinigung der bei der Sterilisation gebildeten Spaltprodd.  $\text{NH}_3$  u.  $\text{CH}_2\text{O}$  konnte während einer Lagerung von  $2 \times 24$  St. nicht beobachtet werden. Bei der Sterilisation im Autoklaven ( $115-120^\circ$ ) zers. sich auch die  $40\%$ ig. Lsg. Bei schwächeren Lsgg. wird besser ein anderes Verf. zur keimfreien Herst., z. B. das asept. Verf., wie es in der Ph. H. V. beschrieben ist, gewählt. (Pharmac. Acta Helv. 5. 30—33. 26/4. 1930.) SCHÖNFELD.

**Pharmazeutische Industrie Akt.-Ges. und Susi Glaubach, Wien, Darstellung therapeutisch wertvoller Derivate des Cholins.** Zu dem Ref. nach Oe. P. 109 407; C. 1929. I. 808 ist folgendes nachzutragen: Die *Komplexverb.* aus *Chloracetylcholinchlorid* u. *Harnstoff* der Zus.  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}^+(\text{Cl})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Cl}]\cdot\text{NH}_2\text{CO}\cdot\text{NH}_2$  zeigt bei der pharmakolog. Prüfung am Kaninchen Darm u. im Blutdruckvers. an Katzen ca. eine 10 fach stärkere Wirkung als Cholin, während ihre Toxizität etwa gleich der von Cholinchlorid ist. — *Komplexverb.* aus *Chloracetylcholinchlorid* u. *Thioharnstoff* Kristalle, II. in W. swl. in k., zl. in h. a. (D. R. P. 499 950 Kl. 12 o vom 22/6. 1926, ausg. 26/6. 1930. Oe. Prior. 12/8. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

**Schering-Kahlbaum Akt.-Ges., Berlin, Darstellung des Hypophysenvorderlappenhormons** aus Harn schwangerer Warmblütler. — Der Harn wird filtriert u. dann mit Na-Oxalatlg. zwecks Fällung des Ca versetzt. Nach Abtrennen des Nd. wird die Fl. mit A. gefällt; das ausfallende Prod. ist in W. völlig l., während bei unmittelbarem Ausfällen des Harns mit einem Lösungsm. ein nur teilweise l. Prod. anfällt. Das erhaltene *Rohhormon* wird in bekannter Weise weiter gereinigt. (E. P. 329 605 vom 14/10. 1929, Auszug veröff. 12/6. 1930. D. Prior. 13/10. 1928.) ALTPETER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Hans Langer, Berlin-Charlottenburg), Herstellung von Tuberkuloseschutz- und -heilmitteln**, dad. gek., daß man echte, säugetierpathogene Tuberkelbazillen vom Typus humanus u. Typus bovinus in oder auf Nährböden unter Zusatz von Bakteriengiften in Konz., in denen sie das Wachstum der Bakterien nicht unterdrücken, züchtet, die erhaltenen Bakterienkulturen auf giftärmere oder giftfreie Nährböden überträgt u. die so weitergezüchteten Kulturen allein oder in Verb. mit Bazillen, die auf bakteriengifthaltenen Nährböden gewachsen sind, in der üblichen Weise, nach Abtötung, auf therapeut. wirksame Präparate verarbeitet. Hierzu vgl. A. P. 1 617 060 usw.; C. 1927. II. 463. (D. R. P. 501 693 Kl. 30 h vom 22/8. 1924, ausg. 4/7. 1930.) ALTPETER.

**Johnson & Johnson (Gt. Britain) Ltd., London, Klebmittel für chirurgische Verbandstoffe**, bestehend aus Latex, einer Lsg. von Tragant, Karagheennosen, Agar Agar u. indischem Gummi, die zu einer Paste verrührt werden. Die erhaltene Paste wird auf  $70^\circ$  erwärmt, worauf eine Lsg. von  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{PO}_4$  oder  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , sowie ein Desinfektionsmittel, wie  $\text{HCHO}$ , Thymol, Phenol oder Kresol, zugesetzt wird. (E. P. 286 527 vom 15/6. 1927, ausg. 29/3. 1928.) M. F. MÜLLER.

Joaquin Mas y Guindal, Tratado de farmacoteria. Madrid: Bruno del Amo 1930. (320 S.) 4<sup>o</sup>. M. 20.—

## G. Analyse. Laboratorium.

**B. A. Ellis und J. J. Fox, Analytische Chemie.** Fortschrittsbericht für 1929. (Annual Reports Progress Chem. 26. 185—204. 1930.) BEHRLE.

**Fr. Janák, Neue Laboratoriumsapparate.** Neue App. zur Best. des  $\text{pH}$ , opt. Geräte, Öfen, Temp.-Meßinstrumente u. ä. werden kurz erwähnt. (Chemie Listy 24. 134 bis 135. 25/3. 1930.) MAUTNER.

**Walter Grundmann, Untersuchungen über Unterkühlungs- und Veränderungserscheinungen an verschiedenen Thermometerflüssigkeiten.** Beim Abkühlen von Hg-Thermometern verschiedener Herstellungsfirmer in einem A.-Temp.-Bad konnte festgestellt werden, daß sich das Hg um  $2-3^\circ$  unterkühlen läßt. In einem Fall betrug die Unterkühlung sogar über  $3^\circ$ , das Hg erstarrte also erst unter  $-42^\circ$ . Dabei betrug die Abkühlungsgeschwindigkeit im krit. Temp.-Bereich im Mittel  $0,15^\circ$  pro Minute. Verglichen wurde mit Toluolthermometern der Physikal.-Techn. Reichsanstalt. — Ferner geht Vf. der Beobachtung nach, daß die Thermometer Sixscher Konstruktion, die als Indicatorfl. Kreosot enthalten, im Febr. 1929 bei den tiefen Temp. bis etwa  $-33^\circ$  mehr oder minder große Gasblasen aufwiesen u. unbrauchbar wurden. Experimentell wird gezeigt, daß weitaus die meisten Kreosotöle, wie sie von den Firmen zur Herst. von Thermometern benutzt werden, bei Temp. unter  $-30^\circ$



Gasabscheidungen (wahrscheinlich noch vom Gewinnungsprozeß her gel. Gase) liefern. Die Viscositätskonstanten einiger Kreosote mit u. ohne A.-Zusatz in Abhängigkeit von der Temp. werden bestimmt. Dabei wird festgestellt, daß die Kreosote ohne Zusatz von Temp. —20° bzw. —30° wegen der großen inneren Reibung nicht mehr als Indicatorfl. zu verwenden sind. Vf. weist darauf hin, daß durch genügend langes Ausfrieren der Kreosote vor dem Füllen der Thermometer eine Gasabscheidung vermieden werden kann, u. daß die hohen Viscositätswerte der Kreosote am besten durch Methylalkohol herabgesetzt werden. (Ztschr. Instrumentenkunde 50. 363—70. Juni 1930. Breslau-Krietern, Mitt. a. d. Meteorolog. Observatorium.)

DÜSING.

**Philip F. Weatherill**, *Eichung von Gewichten*. Es wird eine neue Eichmethode für Gewichte mittels Transposition angegeben, welche gegenüber der Arbeitsweise nach T. W. RICHARD (Journ. Amer. chem. Soc. 22 [1900]. 144) mittels Substitution erlaubt, die Genauigkeit zu verdoppeln. Diese letztere Methode macht den Gebrauch eines Satzes von Tara-Gewichten unnötig u. verlangt nicht mehr Zeit u. Schwierigkeit als die RICHARDSche Eichung. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 1938. Mai 1930. Ann Arbor, Chem. Dep. of the Univ. of Michigan.)

SCHUSTERUS.

**Wojciech Świątosławski**, *Neue Destillationsapparate*. Es wird ein modifizierter Engler-Destillationskolben, ein Dest.-Kolben mit Dephlegmator u. ein Kugeldephlegmator beschrieben. Die App. unterscheiden sich von den gebräuchlichen Geräten durch Anwendung eines Rückflußkühlers; das Abflußrohr ist mit einem Tropfenzähler u. einen Dreiweghahn bzw. anderen Vorr. versehen, die ein Rückleiten des Kondensats in den Dest.-Kolben ermöglichen. Dadurch kann in jedem Augenblick das Auffangen des Destillats unterbrochen u. die Kondensationstemp. der Dämpfe genau ermittelt werden. Eine ähnliche Vorr. wurde für Dephlegmatoren angewandt, wodurch der Grad der Dephlegmation genau bestimmt u. seine Regulierung ermöglicht wird. An die Dest.-Kolben u. Dephlegmatoren wurden mit Hg gefüllte Reagensgläser eingeschmolzen, in die die Thermometer befestigt wurden; auf diese Weise wurde die Anwendung von Korken vermieden. (Roczniki Chemji 10. 472—79. 1930. Warschau, Techn. Hochschule.)

SCHÖNFELD.

**C. T. Zahn**, *Ein einfaches Hg-Manometer, verbunden mit einem Apparat zur Erzeugung von heißen Dämpfen*. Es wird ein App. aus Pyrexglas beschrieben zur bequemen Herst. von Fl.-Dämpfen von erhöhter Temp. Im Prinzip besteht der App. aus einem U-Rohr, das mittels einer Hg-Pumpe evakuiert werden kann, u. in das nach dem Evakuieren aus einem angeschlossenen Vorratsgefäß die zu verdampfende Fl. überdest. wird. Befindet sich genügend Fl. in dem U-Rohr, so wird durch Einlassen von Luft in den einen Schenkel der Druck über der Fl. einseitig erhöht, so daß diese in dem anderen Schenkel emporsteigt, wobei sie in eine Zone erhöhter Temp. (elektr. Heizung dieses App.-Teiles) gelangt u. verdampft. Der Fl.-Spiegel auf dieser Seite des U-Rohres sucht sich einen Temp.-Punkt aus, bei dem der Dampfdruck dem Gesamtdruck (Luft + Fl.-Dampf) auf der anderen Seite des U-Rohres entspricht. Da diese Seite kühl bleibt, kann der Druck hier statt mit einem Quarzmanometer, mit einem gewöhnlichen Hg-Manometer gemessen werden. Genaue Maße u. Zeichnung der Apparatur im Original! (Rev. scient. Instruments 1. 299—301. Mai 1930. Princeton, N. I., PALMER Physical Lab. Princeton Univ.)

DÜSING.

**M. T. Carlisle und Rheba Usher**, *Ein Volummeter mit direkter Ablesung*. App. für Vol.-Best. fester Körper durch W.-Verdrängung; Vol. wird an 5 mm weiter, in ccm/50 geteilter Glasröhre abgelesen. (Journ. chem. Education 7. 1562. Juli 1930. Hartsville, Süd-Carolina, Coker College.)

SKALIKS.

**E. Butterworth und D. A. Derrett-Smith**, *Eine Modifikation der Normalform des Ostwaldschen elektrischen Thermoregulators*. Es wird eine Modifikation des OSTWALDSchen Thermoregulators beschrieben, bei welcher die beiden seitlichen Ansatzstücke fortfallen. (Journ. scient. Instruments 7. 233. Juli 1930.)

JUNG.

**Alfred Monsch**, *Elektrisch geheizter Schmelzpunktsapparat*. Vf. modifiziert den F.-Best.-App. von BERL u. KULLMANN (C. 1927. I. 2450) durch regulierbare elektr. Beheizung des Cu-Blocks mittels einer Heizwicklung aus asbestisoliertem Chromdraht (Abbildung im Original). (Helv. chim. Acta 13. 509—11. 1/7. 1930. Zürich, Techn. Hochsch., Organ.-techn. Lab.)

R. K. MÜLLER.

**G. Kuerner**, *Ein automatischer Apparat für Korrosionsbestimmungen*. Die zu untersuchende Substanz befindet sich auf einer Goochtiiegelplatte u. kann durch eine Rückflußeinrichtung bei den Siedepunkten verschiedener Fl. untersucht werden. (Chemist-Analyst 19. No. 3. 18. Mai 1930.)

BRISKE.



**L. F. Curtiss**, *Die empfindliche Oberfläche des Geiger-Zählers*. Bei Zählern mit zentrischer Drahtelektrode ist eine Formierung der Elektrode überflüssig. Als wirksame Elektrode kann *Cu*, *Stahl*, *lackierter Stahl*, *oxydiertes Wolfram*, *oxydiertes Nichrom* verwendet werden. Durch  $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $H_2O$ ,  $C_2H_4$  werden die Elektroden vergiftet. Vf. vermutet, daß die Wirksamkeit der Elektroden durch adsorbierten Sauerstoff bedingt ist. (Bureau Standards Journ. Res. 4. 601—08. Mai 1930. Washington.) EITZ.

**Lauriston S. Taylor** und **G. Singer**, *Kalibrierung der Fingerhut-Ionisationskammer*. Ausführliche Unters. über die absol. Intensitätsmessung von Röntgenstrahlung mit Hilfe der Fingerhut-Ionisationskammer. (Bureau Standards Journ. Res. 4. 631 bis 644. Mai 1930. Washington.) EISENSCHITZ.

**A. Thiel** und **G. Schulz**, *Über Wasserstoffelektroden, die auf einfache Weise gegen kolloide Potentialgifte geschützt sind*. Um dem Kolloid den Zutritt zur Elektrode zu verwehren, wird die Elektrode selbst mit einer ultrafiltrierenden Hülle überzogen, u. zwar durch Eintauchen der in Glas eingeschmolzenen Drähte bis über die Einschmelzstelle in eine 8%ig. Eg.-Kollodiumlg. u. Ausflocken des Kollodiums durch Eintauchen in W. mit nachfolgendem mehrmaligem Auswaschen mit W., verd. NaOH u. schließlich wieder mit W. Als Elektrodenmaterial eignet sich mattiertes Ir besser als platinertes Pt, da sich die Potentiale besser u. zuverlässiger einstellen. Die mit Kollodiumfilter geschützte  $H_2$ -Elektrode ist gut brauchbar, um in Ggw. von Kolloiden, die als Potentialgifte wirken, Säurestufen nach der potentiometr. Methode zu messen. Gegen molekulardispers gel. Potentialgifte bietet das Verf. keinen Schutz. (Ztschr. Elektrochem. 36. 408—10. Juni 1930. Marburg, Univ., Physikal.-chem. Inst.) ASCHERMANN.

**V. Richard Damerell**, *Gleichzeitige Präparation mehrerer Wasserstoffelektroden*. Es wird ein App. beschrieben, welcher gestattet, an 6 Elektroden gleichzeitig alle vorbereitenden Operationen auszuführen (Reinigen, Platinieren, Sättigen mit Wasserstoff). (Journ. chem. Education 7. 1664—67. Juli 1930. Cleveland, Ohio, Western Reserve Univ.) SKALIKS.

**M. F. Malikow**, *Eine neue Form einer normalen Westonzele*. Es wird eine neue Form einer WESTON-Zelle beschrieben, die gegenüber der ursprünglichen H-Form den Vorteil geringerer Zerbrechlichkeit besitzt, da die Röhre weniger Verbindungsstücke hat. Das Kathodenstück ist innerhalb der Anode angeordnet, so daß nur der untere Teil sich außen befindet. (Journ. scient. Instruments 7. 225—28. Juli 1930. Leningrad.) JUNG.

**E. Newton Harvey** und **Alfred L. Loomis**, *Ein Zentrifugenmikroskop*. Es wird eine Vorr. (schemat. Zeichnung) beschrieben, welche das Mikroskopieren (z. B. lebender Zellen) während Rotation des Objektes in einer Zentrifuge erlaubt. Das Objektiv ist unterhalb des Präparates 10 cm von der Achse in der Zentrifuge eingebaut, während das Okular senkrecht über der Achse liegt; den Strahlengang vermitteln 2 total reflektierende Prismen. Zur Beleuchtung dient eine mit 2000 V betriebene Hg-Entladungsröhre, die immer in dem Moment eingeschaltet wird, wenn das rotierende Objekt sich gerade über dem Objektiv befindet (rotierender Kontakt). Vf. konnten Bilder von Bakterien u. Chromosomen in sich teilenden Zellen erhalten, bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 2000—3000 Umdrehungen pro Min., welche schwer von solchen ruhender Zellen zu unterscheiden waren. (Science 72. 42—44. 11/7. 1930.) SKALIKS.

**W. Busse**, *Ausdehnung und Intensität von DebyeLinien oder Ringen in Abhängigkeit von Röhrenfokus-, Kamera- und Präparatdimensionen*. Vf. leitet eine Formel zur Berechnung der Breite einer DEBYE-Linie aus Präparat- u. Fokusdimensionen, Präparat-Fokusbildanz u. Filmzylinderradius ab. Für absorbierende Präparate wird der Ringdurchmesser unter Berücksichtigung der Divergenz des Primärstrahlenbündels korrigiert. — Ferner wird die Intensität in Abhängigkeit von den Dimensionen der Apparatur berechnet. Das absol. Intensitätsmaximum wird mit der Fokusbreite erreicht, die die natürliche Linienbreite verdoppelt. Das Intensitätsmaximum in speziellen Fällen wird berechnet. Als günstigste Form für den Brennfleck findet Vf. das langgestreckte Rechteck. (Ztschr. Physik 63. 227—44. 14/7. 1930. Hamburg, Röntgenlab. der C. H. F. MÜLLER A. G.) EISENSCHITZ.

**K. W. Wassiljew**, *Eine Röntgenröhre mit regulierbarem Vakuum und verstellbaren Teilen*. Der App. besteht aus einem Mittelteil u. zwei Seitenteilen. Die Seitenteile, von denen der eine die Kathode, der andere die Kupferantikathode enthalten, werden mit dem Mittelteil mittels kon. mit einer plast. M. beschmierter Schiffe verbunden, so daß die Seitenteile beliebig verstellbar sind. Die Kühlung wird durch einen W.-Strom bewirkt. Die Röhre ist mit einer PFEFFER-Pumpe u. einer LANGMUIR-



Pumpe verbunden. Die Verb. sind mit Regulierungshähnen versehen, die es gestatten, ein konstantes Vakuum zu erzielen. (U. S. S. R. Scient.-techn. Dpt. Supreme Council National Economy Nr. 138. Transact. Inst. applied Mineralogy Metallurgy Nr. 25. 14 bis 21.1926.) GURIAN.

L. Grebe und W. Schmitz, *Photographische Härte- und Absorptionsmessungen an Röntgenstrahlen*. Es wird eine einfache Methode angegeben, um auf photograph. Wege für prakt., besonders medicin. Zwecke für die inhomogene Strahlung einer Röntgenröhre einen die Härte charakterisierenden mittleren Absorptionskoeffizienten zu bestimmen. Es wird einerseits eine Skala hinter einer Filtertreppe aus Al, andererseits eine Zeitskala aufgenommen u. mit Hilfe der letzteren die erstere ausgewertet. Die Methode läßt sich umgekehrt benutzen, um bei bekannter Strahlungsqualität die Schwächung von Röntgenstrahlen in einem gegebenen Material zu bestimmen, u. so entweder einen Schluß auf das Material bei gegebener Dicke, oder auf die Dicke bei bekanntem Material zu ziehen. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 29. 129—33. 1930. Bonn, Röntgen-Forsch.-Inst.) LESZYNSKI.

Lawrence J. Heidt und Farrington Daniels, *Capillar-Hg-Dampf Lampe*. Die Lampe besteht aus einem  $\text{SiO}_2$ -Rohr von 10 cm Länge, mit einem inneren Durchmesser von 1,5 mm u. einem äußeren von 4 mm, welches durch drei Kugeln von verschiedenem Durchmesser unterbrochen ist. Als Elektroden dienen dünne W-Drähte, welche mit  $\text{AgCl}$  u. Zement eingekittet sind. Das Rohr ist nicht ganz mit Hg gefüllt, so daß der obere Luftraum zur Expansion dienen kann. Die Lampe wird mit W. betrieben u. zwischen der zweiten u. dritten Kugel durch lokale Überhitzung gezündet. Man arbeitet mit 60—300 V u. 3—5 Amp. Die obere Elektrode ist positiv. Die Lampe hat sich gut bewährt u. die Intensität ist bis zu ca. 10 Stdn. konstant. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 2151—52. Mai 1930. Wisconsin, Lab. of Phys.-chem. of the Univ.) SCHUSTERIUS.

J. Plotnikow, *Über manche Nachteile der Anwendung der Quarzlampe für Fluoreszenzanalyse*. Magnesium- u. Quecksilberbogenlicht als Lichtquellen zur Erregung von Fluorescenz haben den Nachteil, daß sie im Strahlungsgebiet der Fluorescenz 400—300  $\mu$  nur je eine Linie besitzen, d. h. daß man nur Fluorescenz erhält, wenn diese Linien absorbiert werden. Liegen aber die erregenden Linien links oder rechts davon, so tritt keine Fluorescenz ein. Weitere Nachteile sind die kurze Brenndauer des Mg-Bandes u. die relativ schwache Lichtintensität u. Zerbrechlichkeit der Quarzlampe. (Chem.-Ztg. 54. 582. 26/7. 1930.) JUNG.

G. Bruhat, *Ellipsenpolarimeter zum Studium des Zirkulardichroismus*. Vgl. beschreibt einen App. zur Unters. des Zirkulardichroismus. Er besteht aus einem gewöhnlichen Polarimeter, bei dem hinter dem Polarisor eine  $\lambda/4$ -Platte eingeschaltet ist. (Bull. Soc. chim. France [4] 47. 251—61. März 1930. Laboratoire de Physique de l'Ecole normale supérieure.) DÜSING.

R. Suhrmann, *Über eine zum Photometrieren besonders geeignete lichtelektrische Zelle*. Die beschriebene Zelle ist vollkommen frei von elektrostat. Störungen, besitzt eine schon bei 2 V gesätt. Stromspannungscharakteristik, weist kein selektives Maximum auf u. spricht auf beide Lichtvektoren gleich stark an. Die Zelle enthält Cs in monatomarer Schicht auf Pt-Mohr. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 29. 156—59. 1930. Breslau, Physikal.-chem. Inst. d. Techn. Hochsch.) LESZYNSKI.

Lothar Hoek und Hans-Joachim Müller, *Colorimetrie ohne Vergleichslösung mittels des Blochschen Leukometers*. Beschreibung der Arbeitsweise des im wesentlichen aus dem Photometerkopfe des MARTENSSchen Schwärzungsmesser, verbunden mit einem Rot-, Grün-, Blaufiltersatz bestehenden BLOCHSchen Leukometers (vgl. BLOCH u. FRÜHLING, C. 1928. II. 796). Aufnahme der Eichkurven für  $\text{NiSO}_4$ -,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ - u.  $\text{CuSO}_4$ -Lsgg. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 29. 262—66. 1930. Gießen, Physikal.-Chem. Inst. d. Univ.) LESZYNSKI.

J. F. Mc Clendon, *Wasserstoffionenbestimmung*. Beschreibung der verschiedenen physikal. u. colorimetr. Methoden. (Amer. Naturalist 64. 289—99. Juli/Aug. 1930. Des Moines [Jowa].) GRIMME.

#### Elemente und anorganische Verbindungen.

Paul Sors, *Nasse Verbrennung des Niederschlages*. Wenn man feuchte Filter nicht andrückt, sondern sie so wie sie im Trichter liegen, in Porzellantiegeln verbrennt, können die Tiegel mit hochgeschraubter Flamme erhitzt werden, ohne zu springen. (Chem.-Ztg. 54. 582. 26/7. 1930. Simontornya.) JUNG.



**K. Küchler**, *Methode zur schnellen Bestimmung freier Salzsäure neben Ferri- und Aluminiumchlorid*. Die zu untersuchende Lsg. wird mit einem großen Überschuß an NaF versetzt unter Zufügung von NaCl zur Verringerung der Löslichkeit der sich bildenden komplexen Salze. Nach den Gleichungen  $\text{AlCl}_3 + 6 \text{NaF} = \text{Na}_3\text{AlF}_6 + 3 \text{NaCl}$  u.  $\text{FeCl}_3 + 6 \text{NaF} = \text{Na}_3\text{FeF}_6 + 3 \text{NaCl}$  werden die störenden Eisen- u. Aluminiumchloride beseitigt, u. man kann die freie Säure mit NaOH u. Phenolphthalein als Indicator titrieren. (Chem.-Ztg. 54. 582. 26/7. 1930. Jena.) JUNG.

**S. W. Gorbatschew** und **I. A. Kassatkina**, *Die Bestimmung von Jodiden bei Vorhandensein anderer Halogene*. Es wird darauf hingewiesen, daß die Best. von kleinen Mengen von  $\text{J}^-$  mit der Nitrosomethode nach FRESenius zu Fehlern führen kann. Nachdem Vff. die anderen in neuerer Zeit zur Best. der Halogene nebeneinander vorgeschlagenen Methoden kurz kritisiert haben, beschreiben sie eigene Verss. Die beste Methode besteht in der Oxydation durch  $\text{KMnO}_4$  in saurer Lsg. bei Ggw. von viel Cl<sup>-</sup>. Zugesetztes Chlf. färbt sich dabei zuerst braun (freies Jod) u. wird dann wieder farblos (JCl). Auch elektrometr. läßt sich  $\text{J}^-$  bei Ggw. anderer Halogene mit  $\text{KMnO}_4$  titrieren. — Will man  $\text{J}^-$  zu  $\text{J}_2$  oxydieren, dieses mit Chlf. extrahieren u. dann mit Thiosulfat titrieren, so benutzt man als Oxydationsmittel am besten Ferrisalz. — Bei Abwesenheit von  $\text{Br}^-$  kann man auch mit  $\text{MnO}_2$  oxydieren. Man erhält dann JCl, das mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  zurücktitriert werden kann. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 191. 104—12. 7/7. 1930. Moskau, Chemopharmazeut. Forschungsinst.) KLEMM.

**Iw. Tananajew**, *Einwirkung von Oxalsäure auf Metallfluoride*. (Vgl. N. TANANAJEW, C. 1929. II. 1435.) Sämtliche Fluoride werden beim Abrauchen mit Oxalsäure quantitativ zers. Die Zers. erfolgt um so leichter, je leichter l. das betreffende Fluorid ist. Im allgemeinen genügt (je nach der Löslichkeit) 2—6-maliges Abrauchen u. nur bei  $\text{PbF}_2$  ist achtmaliges Abrauchen notwendig. Man gibt in eine Pt-Schale von 100 ccm mindestens 20 ccm k. gesätt. Oxalsäurelsg. auf 25 ccm der  $1/10$ -n. Metallfluoridlsg. Jedes Abrauchen soll 25—30 Min. dauern. Längste Dauer der Zers. (z. B. von  $\text{CaF}_2$  u. *Kryolith*) demnach 3 Stdn. Die Zers. der Fluoride mittels Oxalsäure kann nicht nur für die rasche Trennung der Alkalimetalle in Silicaten u. Gläsern, sondern auf alle Fälle angewandt werden, bei denen die zu analysierende Substanz F enthält u. in einen für die Analyse leicht zugänglichen Zustand gebracht werden soll. Für die F-Best. kann die Methode nicht angewandt werden. (Ukrain. chem. Journ. [ukrain.: Ukrainskī chemitschni Shurnal] 5. 87—111. 1930. Kiev, Polytech. Inst.) SCHÖNF.

**Jar. Voříšek**, *Bemerkung zur Titration von Antimon(III)-Verbindungen mit Permanganat*. Der Umschlag wird schärfer, wenn möglichst wenig HCl zugegeben wird. (Chemická Listy 24. 250—51. 10/6. 1930.) MAUTNER.

**P. S. Ssergejenko**, *Quantitative Kaliumbestimmung mit Hilfe von Blei enthaltenden Komplexverbindungen. Bestimmung von Kalium mit dem  $\text{NaPbCo}(\text{NO}_2)_6$ -Reagens*. Im Anschluß an die Methode von CUTTICA (C. 1924. IV. 184) hat TANANAJEW (Tropfmethoden der quantitativen chem. Analyse) für den Nachweis von K das Reagens  $\text{NaPbCo}(\text{NO}_2)_6$ , hergestellt durch Einw. von Essigsäure auf ein Gemisch von  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  u.  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , vorgeschlagen. Vff. hat die Methode zu einer quantitativen K-Best.-Methode ausgearbeitet. Das Reagens gibt mit KCl die Verb.  $\text{KPbCo}(\text{NO}_2)_6$ ; gelbes Pulver; wird bei längerem Erhitzen auf  $120^\circ$  zers. Permanganatitration der durch Kochen mit W. in das Gemisch der Nitrite zersetzten Komplexverb. ergab, daß die Zers. im Sinne:  $2 \text{KPbCo}(\text{NO}_2)_6 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KNO}_2 + \text{KNO}_3 + 2 \text{Pb}(\text{NO}_2)_2 + 2 \text{Co}(\text{NO}_2)_2 + 2 \text{HNO}_2$  verläuft. 2 Moll.  $\text{HNO}_2$  werden beim Kochen mit W. zers., das dritte wird oxydiert, während  $\text{Co}^{+++}$  in  $\text{Co}^{++}$  übergeht; der Permanganatoxydation unterliegen also nur 9  $\text{NO}_2$  oder  $3/4$  der Gesamtmenge. Hieraus ergibt sich: 1 ccm  $1/10$ -n.  $\text{KMnO}_4 = 0,000\ 444\ 3$  g K. Bei Einw. von KOH auf  $\text{KPbCo}(\text{NO}_2)_6$  verläuft die Rk. nach der Formel:  $\text{KPbCo}(\text{NO}_2)_6 + 3 \text{KOH} = \text{Co}(\text{OH})_3 + 4 \text{KNO}_2 + \text{Pb}(\text{NO}_2)_2$ ; 1 ccm  $1/10$ -n.  $\text{KMnO}_4$  entspricht bei der alkal. Zers. des Nd. 0,000 326 K. Diese theoret. berechneten Werte entsprachen vollständig den im Versuch gefundenen. Der Nd. der Komplexverb. kann auch direkt mit  $\text{KMnO}_4$  oxydiert werden ( $10 \text{KPbCo}(\text{NO}_2)_6 + 22 \text{KMnO}_4 + 28 \text{H}_2\text{SO}_4 = 10 \text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 10 \text{PbSO}_4 + 32 \text{KNO}_3 + 18 \text{MnSO}_4 + 4 \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 27 \text{H}_2\text{O}$ ). 1 ccm  $1/10$ -n.  $\text{KMnO}_4 = 0,000\ 355\ 5$  K. Die K-Best. kann auch indirekt, durch die Co-Best. in der Komplexverb., vor sich gehen. Der  $\text{KPbCo}(\text{NO}_2)_6$ -Nd. wird mit h. verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zers., das Filtrat zur Trockne verdampft u. ausgeglüht, mit W. verrührt u. filtriert. Im Filtrat wird das Co nach GIBBMS durch Überführen in Co-Oxalat, Lösen in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. Titration mit  $\text{KMnO}_4$  bestimmt. (Ukrain. chem. Journ. [ukrain.: Ukrainskī chemitschni Shurnal] 5. 113—28. 1930.) SCHÖNFELD.



**Ant. Jilek und Jan Lukas**, *Über elektrolytische Abscheidung von Thallium als Thalliumoxyd*. Tl kann als  $Tl_2O_3$  durch schnelle Elektrolyse einer salpetersauren Lsg. bei Anwesenheit von  $H_2F_2$  u.  $H_2O_2$  abgeschieden werden. Der abgeschiedene Überzug hat eine ungefähre Zus. von  $Tl_2O_3 \cdot HF$  u. enthält 84,44% Tl (theoret. Menge wäre 85,73% Tl). Der Überzug ist rötlich, glänzend bei Abwesenheit von Alkalisalzen u. haftet gut. (Chemické Listy 24. 223—26. 245—50. 10/6. 1930. Prag, Inst. f. anal. u. Nahrungsmittelchem. d. tschech. Techn. Hochsch.) MAUTNER.

**Charles M. Craighead**, *Die Bestimmung von Aluminium und Magnesium in Spritzgußlegierungen mit Zinkbasis*. Die verschiedenen im Schrifttum empfohlenen oder angewandten Verff. zur Trennung des Al u. Zn in diesen Legierungen werden krit. besprochen. Danach hat eine elektrolyt. Methode mit Hg als Kathode die größte Aussicht, gute Ergebnisse zu liefern, was eingehender geprüft wird. Die schließlich ausgearbeitete Methode ist wie folgt: 2 g der Legierung werden in 20 cem  $H_2SO_4$  1:1 u. 100 cem W. gel. u. nach dem Aufhören der Einw. die Lsg., die das ungel. Cu enthält, in das Becherglas für die Elektrolyse übergeführt. Das Cu legiert sich mit dem Hg. Die Lsg. wird dann 5 Stdn. mit 1 Amp./6,25 qcm elektrolysiert, wobei gerührt wird. Danach wird der Elektrolyt abgehoben, Glas u. Elektrode 3-mal ohne den Strom zu unterbrechen, gewaschen u. das Hg mit 25 cem W. nach der Stromunterbrechung geschüttelt. Zu dieser Lsg. werden 10 cem konz. HCl zugegeben u. das Al nach der Methode von BLUM (C. 1917. I. 532) durch eine doppelte Fällung abgeschieden. Das Mg wird im Filtrat durch eine einfache Fällung als Phosphat ermittelt. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 2. 188—90. 15/4. 1930. Pennsylvania State College [Pa.].) WILKE.

**W. D. Treadwell**, *Versuche zur elektrometrischen Titration von Aluminium- und Magnesiumion nebeneinander*. Nach Vers. von Ed. Bernasconi. Bei der potentiometr. Titration von  $Al^{+++}$  u.  $Mg^{++}$  mit 0,2-n. NaOH unter  $N_2$ -Atmosphäre verwenden Vf. als Indicator ein Sb-Stäbchen, das durch Erhitzen mit einer dünnen Oxydschicht bedeckt wurde. Der erste Potentialsprung, der der vollendeten  $Al(OH)_3$ -Fällung entspricht, ist sehr scharf ausgebildet, der zweite, der der  $Mg(OH)_2$ -Bldg. entspricht, ist flacher u. tritt oft etwas zu früh auf. Der Potentialsprung aus der Aluminatbldg., der nach Vers. ohne  $Mg^{++}$  nach der Fällung des  $Mg(OH)_2$  eintreten müßte, bleibt in Ggw. von  $Mg^{++}$  aus. — Eine zweite Methode besteht in der potentiometr. Titration mit NaF (0,5-n.) in einer mit NaCl gesätt. wss. Lsg., die mit A. auf das doppelte Vol. verd. wird; als Indicator wird eine  $Fe^{++}$ - $Fe^{+++}$ -Elektrode verwendet. Die Titration muß wegen der langsamen Bldg. der entstehenden Komplexe langsam ausgeführt werden. Nach einem ersten noch unaufgeklärten Potentialsprung, der nur in Ggw. von  $Mg^{++}$  auftritt, folgt der der Bldg. von  $AlF_6^{3-}$  zugehörige, dann der dem Komplex  $MgF_2'$  entsprechende Potentialsprung. Nach dieser Methode lassen sich  $Al^{+++}$  u.  $Mg^{++}$  in Mengenverhältnissen von 1:10 bis 10:1 nebeneinander bestimmen. (Helv. chim. Acta 13. 500—09. 1/7. 1930. Zürich, Techn. Hochsch., Lab. f. allg. u. analyt. Chem.) R. K. MÜLLER.

**Emil Schiffer und Paul Klinger**, *Die Bestimmung des Chroms in Sonderstählen*. Von den aus Literatur u. Laboratoriumspraxis bekannt gewordenen Verff. der Cr-Best. im Stahl werden folgende Verff. auf Grund gemeinschaftlicher Unterrs. von sechs Laboratorien krit. geprüft: I. Direkter  $Na_2O_2$ -Aufschluß mit anschließender gewichtsanalyt., oxydimetr. u. jodometr. Best.; II.  $Na_2O_2$ -Aufschluß des Eindampfrückstandes einer Lsg., Best. wie bei I; III.  $Na_2O_2$ -Aufschluß einer  $NH_3$ -Fällung nach Ausätherung des Fe, Best. wie bei I; IV. Permanganatoxydation in alkal. Nitratslg. mit gewichtsanalyt. Best.; V. Perманганатоxydation in alkal. Chloridlg. mit oxydimetr. u. jodometr. Best.; VI.  $KClO_3$ -Oxydation in  $HNO_3$ -Lsg. mit oxydimetr. Best.; VII. Permanganatoxydation in  $H_2SO_4$ -Lsg. mit oxydimetr. Best.; VIII. Persulfatoxydation in  $H_2SO_4$ -Lsg. mit oxydimetr. Best.; IX. Persulfat-AgNO<sub>3</sub>-Oxydation in  $H_2SO_4$ -Lsg. mit oxydimetr. Best. Anschließend wird der Einfluß der üblichen Legierungselemente (Ni, Co, V, Mo u. W) u. einiger anderer Begleitbestandteile auf die Methoden der Cr-Best. behandelt. Als Ergebnis dieser Unterrs. werden folgende Verff. empfohlen: Für reine Cr-Stähle mit niedrigem C-Geh.: von den Aufschlußmethoden Verf. III mit anschließender jodometr. Best. (bei Verf. I ist der Aufschluß nicht immer vollständig, Verf. II erfordert gewisse Geschicklichkeit, die gewichtsanalyt. Best. über  $Hg_2CrO_4$  ist sicher, aber zeitraubend, die oxydimetr. Best. liefert oft infolge teilweiser Red. der w. Chromatlg. nach der Ansäuerung zu niedrige Werte); von den Oxydationsmethoden in alkal. Lsg. Verf. V mit anschließender jodometr. Best. (Titration mit  $KMnO_4$  gibt zu niedrige Werte, da der



bei dieser Best. verwendete A. Aldehyd enthält); von den Oxydationsmethoden in saurer Lsg. Verf. IX, das als sicherstes u. schnellstes Verf. für alle Cr-Bestst. befunden wurde (vgl. PHILIPS, Stahl u. Eisen 27 [1907]. 1164). Für Stähle mit hohem Cr- u. Co-Geh.: Verf. I mit jodometr. Best. — Ni, Co, V, Mo u. W üben im allgemeinen auf die Cr-Best. keinen Einfluß aus. Bei größeren Ni-Mengen jedoch u. für Co-haltige Stähle sind die Verf. IV. u. V nicht anwendbar, da gewisse Mengen Cr von der Ni-Fällung festgehalten werden. Bei den V-Stählen ist die jodometr. Best. nur bei den Verf. IV u. V anwendbar, weil hier eine Trennung des V von Cr erfolgt. Die anderen jodometr. Verf. geben zu hohe Werte. Schließlich wurde festgestellt, daß Cu, B, Al, Ti, Zr, Ta u. U die Cr-Best. nicht beeinflussen. Die Ergebnisse sind mit ausführlichen Zahlentafeln belegt. (Arch. Eisenhüttenwesen 4. 7—15. Juli 1930. Essen.)

ROSEN.

**N. A. Tananajew, Tropfreaktion auf Hg<sup>+</sup>-Ionen.** Mittels NaNO<sub>2</sub> können Hg<sup>+</sup>-Ionen in Ggw. aller anderen Kationen nachgewiesen werden. Die Rk. (Bldg. von Hg) ist für Hg<sup>+</sup> spezif. Man gibt auf Papier einen Tropfen gesätt. NaNO<sub>2</sub>-Lsg. u. in die Mitte des gebildeten feuchten Flecks einen Tropfen der Hg-Lsg. Je nach der Hg-Konz. entsteht ein hell- bis dunkelbrauner Fleck. Sind in der Lsg. gefärbte Kationen (Cr, Fe, Co usw.) vorhanden, so sinkt die Empfindlichkeit des Hg-Nachweises. Bringt man aber auf die Mitte des Flecks eine mit W. gefüllte Capillare, so verschwindet allmählich die von diesen Kationen herkommende Färbung, u. es bleibt in Ggw. von Hg ein schwarzer Fleck zurück. Empfindlichkeitsgrenze 0,0002 mg Hg in 0,002 ccm Tropfenolv. In Ggw. von Cr<sup>+++</sup> usw. sinkt die Empfindlichkeit auf 0,001 mg im Tropfen von 0,001 ccm. Gibt man auf Papier erst einen Tropfen HCl oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. dann einen Tropfen HgNO<sub>3</sub>-Lsg., so wird das Hg als Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bzw. Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fixiert. Dieses scheidet mit NaNO<sub>2</sub> ebenfalls Hg aus, aber die Rk.-Empfindlichkeit sinkt dann auf 0,01 mg in 0,01 ccm. (Ukrain. chem. Journ. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal] 5. 63—65. 1930. Kiew, Polytechn. Inst.)

SCHÖNFELD.

**N. A. Tananajew und G. I. Ostroshinskaja, Untersuchung der Reaktion zwischen Hg- und NO<sub>2</sub>-Ionen.** (Vgl. vorst. Ref.) Die Rk. zwischen Hg<sup>+</sup> u. NO<sub>2</sub><sup>-</sup> verläuft nach der Formel:  $2\text{Hg}^+ = \text{Hg} + \text{Hg}^{++}$ . Bei Einw. von HgNO<sub>3</sub> auf NaNO<sub>2</sub> (vgl. LANG, Journ. prakt. Chem. 86 [1862]. 302) erhält man weniger als die theoret. Menge Hg, was auf die lösende Wrkg. der freien HNO<sub>3</sub> auf Hg zurückzuführen ist. Setzt man aber überschüssiges Na-Acetat zu, so verläuft die Rk. glatt nach der Formel:  $2\text{HgNO}_3 + 2\text{NaNO}_2 = \text{Hg} + \text{Hg}(\text{NO}_2)_2 + 2\text{NaNO}_3$ . Ebenso reagiert HgCO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> u. Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Die Rk. von NaNO<sub>2</sub> mit Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> konnte noch nicht quantitativ verfolgt werden. (Ukrain. chem. Journ. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal] 5. 67—69. 1930. Kiew, Techn. Hochsch., Inst. analyt. Chem.)

SCHÖNFELD.

**Panta S. Tutundžić, Galvanoelektrische quantitative Metallbestimmung.** Vf. führt quantitative Bestst. von Cu folgendermaßen aus: In ein Batterieglass wird eine Zn-Elektrode in ZnSO<sub>4</sub>-Lsg. gehängt u. in diese eine Tonzelle gestellt, die am oberen Rande paraffiniert ist. Sobald sich der Ton ganz mit der Zn-Salzlsg. vollgesaugt hat, wird die zu analysierende schwefel- u. salpetersaure CuSO<sub>4</sub>-Lsg. in die Tonzelle gefüllt, eine gewogene Cu-Elektrode, die rotiert werden kann, eingesetzt u. über ein Ampere-meter kurz geschlossen. Bei 0,5 g Cu ist die Abscheidung in 90 Min. beendet. Die Stromstärke sinkt von 0,5 auf 0,3 Amp. Die Ergebnisse sind gut. Cu läßt sich so leicht von Cd, Zn, Co u. Ni trennen. — Ähnlich läßt sich auch Ag bestimmen. Als Gegenelektrode empfiehlt sich hier Ni, als Elektrolyt NiSO<sub>4</sub>. Mit Zn ist die Stromstärke zu groß, der Nd. wird unbrauchbar. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 190. 59—64. 23/5. 1930. Belgrad, Univ.)

KLEMM.

**Erich Müller und Wilhelm Stein, Die potentiometrische Bestimmung des Goldes mit Titan- und mit Stannochlorid (auch neben Platin).** (Vgl. C. 1930. II. 428.) Die potentiometr. Best. von Au-Lsgg. mit TiCl<sub>3</sub>-Lsg. gibt etwas zu hohe Werte wegen geringer Selbstzers. der TiCl<sub>3</sub>-Lsg. Einstellung der TiCl<sub>3</sub>-Lsg. gegen eine bekannte Au-Lsg. unter den Titrationsverhältnissen verringert den Fehler. Die potentiometr. Best. mit SnCl<sub>2</sub>-Lsgg. ist genau. Die Red. des Aurigoldes erfolgt in jedem Falle in den beiden Stufen Au<sup>+++</sup> → Au<sup>+</sup> u. Au<sup>+</sup> → Au. Au u. Pt lassen sich in gemeinsamer Lsg. nur mit einem Fehler von etwa 2% mit TiCl<sub>3</sub> bestimmen. Unter Einhaltung bestimmter Bedingungen ist die Einstellung von SnCl<sub>2</sub>-Lsgg. mit Bichromatlg. in verd. Lsgg. genau. (Ztschr. Elektrochem. 36. 376—83. Juni 1930. Dresden, Techn. Hochsch., Inst. f. Elektrochemie u. physikal. Chemie.)

ASCHERMANN.



## Organische Substanzen.

**Jos. Štastný**, *Alkoholanalysen*. Die gegenwärtigen Methoden sind unzulänglich, insbesondere bei Gemischen aus verschiedenen Rohstoffen. (Věstník Československé Akad. Zemědělské 6. 608—11. Juli 1930.) MAUTNER.

**E. D. G. Frahm** und **H. L. Boogaert**, *Die quantitative Bestimmung von Diphenylchlorarsin und Diphenylarsinoxyd*. Während die jodometr. Best. von Diphenylchlorarsin (I) (F. 38,5—39°) u. Diphenylarsinoxyd (II) (F. 94°) nach FLEURY (vgl. C. 1920. IV. 597) in alkoh. Lsg. in Bestätigung der Verss. von FLEURY zu niedrige Werte gab, ließ sich die Titration von I in Chlf. oder Bzl. u. von II in Bzl. mit genauen Ergebnissen bewerkstelligen. Ebenso führte die Best. von I durch Zers. mit NaOH u. Titrierung des gebildeten NaCl nach der Methode von VOLHARD zu genauen Resultaten, die mit denen der jodometr. Best. übereinstimmten. Vergleichsverss. zur Best. des As in I u. II nach MEULEN-HESLINGA gaben zu hohe Werte, wenn das As durch Wägung bestimmt wurde. — Für jodometr. Best. wurden ca. 400 mg Substanz in 25 ccm des Lösungsm. gel., mit 25 ccm einer 40/100ig. Na-Bicarbonatlsg. versetzt u. mit etwa 0,1-n. J-Lsg. bei Zimmertemp. unter Umschütteln titriert, bis das Lösungsm. sich schwach färbte. — Zur Cl-Best. in I wurden 600 mg Substanz in 25 ccm A. gel. u. 5 ccm NaOH zugesetzt. Nach kurzem Erhitzen wurde mit W. verd., mit reiner HNO<sub>3</sub> angesäuert u. nach VOLHARD titriert. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 49. 623—26. 15/5. 1930. Hembrug, Chem. Lab. d. Artillerie-Inrichtungen.) POETSCH.

**H. Armin Pagel** und **Oliver C. Ames**, *Die volumetrische Bestimmung von Thiocyanat mit Jod und Jodat*. Thiocyanat wird in neutraler oder saurer Lsg. durch Jod außerordentlich langsam oxydiert; in schwach alkal. Lsg. verläuft indessen die Rk.

(A)  $\text{NCS}' + 3 \text{J}_2 + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4'' + \text{CN}' + 8 \text{H}' + 6 \text{J}'$   
ziemlich rasch; auf diese folgt  $\text{J}_2 + \text{CN}' \rightarrow \text{JCN} + \text{J}'$ , als quantitative Gesamtbeziehung ergibt sich

(B)  $\text{NCS}' + 4 \text{J}_2 + 8 \text{OH}' \rightarrow \text{SO}_4'' + 7 \text{J}' + \text{JCN} + 4 \text{H}_2\text{O}$ .

JCN gibt mit Jodiden beim Ansäuern freies Jod u. Cyanid. In Ggw. von Borax als Puffer kann man die zur Beziehung (B) führenden Rkk. mit einem mäßigen Jodüberschuß zum vollständigen Ablauf bringen; nach dem Ansäuern kann man das in bezug auf Rk. (A) überschüss. Jod mit Thiosulfat u. Stärke zurücktitrieren. Vgl. die Tabellen des Originals. (Journ. Americ. chem. Soc. 52. 2698—2702. Juli 1930. Lincoln [Nebraska]. Univ.) OSTERTAG.

## Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

**Paul Reckendorfer**, *Das Fluor und seine Beziehung zur Pflanze. Eine mikrochemische Studie*. Mit Hilfe der Molybdat-Benzidindr. lassen sich ganz geringe Mengen Fluor in der Pflanze mit Sicherheit nachweisen. (Fortschr. d. Landwirtsch. 5. 481—84. 15/7. 1930. Wien.) GRIMME.

**Earl R. Norris** und **W. E. Gibb**, *Vergleich von vier Blutzuckerbestimmungsmethoden*. Es werden verglichen Mikromethode nach FOLIN-WU u. ihre Modifikation nach GIBSON, Makromethode nach FOLIN-WU u. MYERS-BAILEYS Modifikation von LEWIS-BENEDICT-Methode. Die Modifikation nach GIBSON gibt meist zu hohe u. unsichere Werte. (Journ. Lab. clin. Med. 15. 281—84. Dez. 1929. Seattle, Div. of Biologic. Univ. of Washington.) MEIER.

**Henry Tauber** und **Boris Kwartin**, *Eie Mikromodifikation von B. Gruskins Harnstoffbestimmung im Blut*. Zerlegung des Harnstoffs in 0,2 ccm Blut mit Urease, Enteiweißung mit Wolframat-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, nach Zentrifugieren Abhebern der klaren Lsg., Versetzen mit NESZLER-Reagens, Vergleich mit Standardlsg. im Colorimeter, Genauigkeit ca. 2—3%. (Journ. Lab. clin. Med. 15. 260—61. Dez. 1929. Brooklyn [N. Y.], Biochem. Labor. Beth Mores Hospital.) MEIER.

**G. D. Elsdon** und **J. R. Stubbs**, *Der Nachweis und die Bestimmung von Oxalsäure und Oxalaten im Mageninhalt*. Vff. besprechen die einzelnen, in den toxikolog. Werken vorgeschlagenen Methoden. 1. Eindampfen zur Trockne u. Ausziehen mit A. gibt vollkommen unzuverlässige Resultate, da der Rückstand nach der Extraktion noch Oxalat enthält. 2. Fällung mit Pb-Acetat, Filtration, Zers. des Nd. mit H<sub>2</sub>S, Filtration u. Ausfällung des Oxalats mit CaCl<sub>2</sub>. Die Methode ist sehr genau, aber langwierig. 3. Digerieren mit HCl, Filtrieren u. Fällung der Oxalate mit NH<sub>3</sub> u. CaCl<sub>2</sub>. Dies ist die einfachste u. beste Methode. (Genauere Arbeitsvorschrift im Original!) 4. Dialyse eignet sich mehr für den qualitativen Nachweis. 5. Extraktion mit Ä.



ist ungeeignet, da organ. Stoffe mitgelöst werden. (Analyst 55. 321—22. Mai 1930. Liverpool, Lancashire County Council Lab.) DÜSING.

**Garnett Cheney**, *Der Wert von Bilirubinbestimmungen im Blut für die Differentialdiagnose von Gehirngefäßschäden.* (Amer. Journ. med. Sciences 180. 24—30. Juli 1930. San Francisco, San Francisco County Hospital.) STERN.

**R. Fridli**, *Über die jodometrische Bestimmung des Thalliums auch in Gegenwart von Ferriessen. Seine Bestimmung in Leichteilen.* (Vgl. dazu C. 1930. I. 3470.) Vf. beschreibt eingehend seine analyt. Arbeitsweise. Außerdem schildert er ausführlicher den letalen Verlauf einer Vergiftung mit Tl durch Einnehmen einer Lsg. von Thalliumacetat (100 g, 2,5<sup>o</sup>/ig.). In 100 g Leber fand er 3,3 mg, in 98 g Nieren 1,6 mg u. in 100 g Urin 5,0 mg Tl. (Dtsch. Ztschr. ges. gerichtl. Med. 15. 478—88. 10/7. 1930. Budapest, Staatl. Gerichtl.-chem. Inst.) MAHN.

**Herbert C. Kassner**, *Erläuterungen zu den Analysen- und Prüfmethode der U. S. P. X. Krit. Bemerkungen zu den Angaben der U. S. P. X. über Acetylsalicylsäure, A., Benzaldehyd, Chloralhydrat, Colchicin usw.* (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 19. 135—41. Febr. 1930.) SCHÖNFELD.

**F. E. Willson**, *Kritische Bemerkungen zur Pankreatinprobe der U. S. P.* Es wird auf Unzulänglichkeit der U. S. P.-Methode hingewiesen u. vor allem verlangt, daß die Temp. der Jodlsg. bei der Titration definitiv festgelegt wird; als solche empfiehlt Vf. 23°. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 19. 128—29. Febr. 1930. Detroit, Mich., Parke, Davis & Co.) SCHÖNFELD.

**F. E. Willson**, *Die Pankreatinprobe.* (Vgl. vorst. Ref.) Die von SORENSON vorgeschlagene u. von A. R. SMITH (Pharmac. Journ. 137 [1912]) modifizierte Methode liefert bessere Resultate als die Methode der U. S. P. Für die Titration ist  $\frac{1}{5}$ -n. NaOH u. nicht  $\frac{1}{10}$ -n. anzuwenden. Die pH der Caseinlsg. ist von Einfluß u. soll 7,5 betragen. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 19. 129—32. Febr. 1930. Detroit, Mich., Parke, Davis & Co.) SCHÖNFELD.

**Darrell V. Sickman** und **Robert P. Fischelis**, *Medizinisches Holzteercreosot. I. Methoxylgehalt als Kriterium für die Zusammensetzung von Creosot.* Die Unters. von 16 Proben von Creosot, die im großen u. ganzen den Anforderungen der U. S. P. X. genügten, ergab einen Methoxylgeh. von 10,98—16,30%, entsprechend 43,9—65,2% Guajacol oder 48,9—72,6% Creosol. Vf. regen die Aufnahme einer Methoxylbest. in die Arzneibücher an. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 18. 1145—49. Nov. 1929.) HERTER.

**George E. Èwe**, *Unsicherheit der Chloroform-Endextraktion bei der Alkaloiduntersuchung.* Bei der Alkaloidbest. in Drogen werden gewöhnlich die Alkaloide in ammoniakal., größere Mengen (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthaltenden wss. Lsgg. mit Chlf. ausgeschüttelt. Diese Chlf.-Extrakte sind häufig sehr trübe, was auf die kolloidale Suspension einer gewissen Menge der wss. Fl. zurückzuführen ist. Unter n. Umständen hat dies nur einen ganz geringen Einfluß auf die Ergebnisse der Alkaloidtitration. In Ggw. überschüssigen W. führt dies aber zu zu niedrigen Resultaten, was auf das Freiwerden von NH<sub>3</sub> aus (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durch die Einw. des Alkaloids während der Verdampfung u. teilweise Neutralisation des Alkaloids durch das Sulfatradikal hervorgerufen wird. Um die Wrkg. des (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auszuschalten, empfiehlt es sich, die Chlf.-Lsg. nach einigem Stehenlassen zu filtrieren, event. nach Zusatz von etwas Traganthpulver. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 19. 23—28. Jan. 1930.) SCHÖNFELD.

**Berta Saiko-Pittner**, *Über die Wertbestimmung des Theobrominum-Natrium salicylicum.* (Vgl. C. 1930. I. 1982.) Da Papierfilter J absorbieren, ist es wichtig, die ersten 25 ccm Filtrat zu verwerfen. Filter aus Ton, Asbest u. Watte absorbieren kein J, hier ist diese Maßnahme überflüssig. (Pharmaz. Monatshefte 11. 73. April 1930.) HERTER.

**Walther Eißner**, *Die quantitative colorimetrische Bestimmung des Novocains und Anästhesins mit  $\beta$ -Naphthol.* In Lsgg. von Novocain u. Anästhesin erzeugt  $\beta$ -Naphthol nach Zusatz von Säure u. Nitrit rote Ndd. bzw. Rotfärbung der Lsg.; die Rk. wurde zu einer quantitativen Best.-Methode ausgearbeitet. Die 6,2% oder weniger Novocain oder Anästhesin entsprechende Substanzmenge wird gel. Der Reihe nach werden 0,05—1 ccm der zu untersuchenden Lsg. mit 0,1 ccm 2-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,5 ccm 1%ig. NaNO<sub>2</sub>, 0,1 ccm 2-n. NaOH u. 0,2 ccm 4%ig.  $\beta$ -Naphthollsg. tropfenweise versetzt unter Eiskühlung. Nach 1 Stde. wird zu 5 ccm mit W. aufgefüllt u. im Colorimeter mit Standardlsgg. verglichen. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 268. 322—23. Mai 1930. Leipzig, Univ.-Frauenklinik.) SCHÖNFELD.



**Marvin R. Thompson**, *Die Pharmakologie des Mutterkorns mit besonderer Berücksichtigung seiner biologischen Prüfung und Standardisierung*. Mitt. I. *Gegenwärtiger Stand der Secaleforschung*. Kurzer einleitender Bericht über die Prüfung u. Normung von Mutterkornpräparaten. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 18. 1106—11. Nov. 1929. Washington, Landw.-Dept.) SCHÖNFELD.

**Marvin R. Thompson**, *Die Pharmakologie des Mutterkorns mit besonderer Berücksichtigung seiner biologischen Prüfung und Standardisierung*. II. Mitt. *Eine biologische Methode für die Bestimmung der nicht spezifischen Aminaktivität von Mutterkorn und Mutterkornpräparaten*. (I. vgl. vorst. Ref.) Es wird ein Meerschweinchen-Uterus-typ beschrieben, der unter bestimmten Bedingungen durch die nicht spezif. Amine des Mutterkorns zu direkter Kontraktion angeregt wird, während die spezif. Alkaloide eine schwächere Wrkg. haben. Die Alkaloide erhöhen den Tonus der rhythm. Muskelkontraktionen, die ton. Kontraktionen werden aber nicht direkt erregt. Die Mutterkornalkaloide verhindern die Rk. des Meerschweinchenuterus auf *Histamin* in analoger Weise wie die bekannte vasomotor. Umkehrungsrk. zwischen Mutterkornalkaloiden u. Epinephrin bei verschiedenen Geweben. Es wird eine Methode für die Best. der nicht spezif. Aminaktivität von Mutterkorn beschrieben, bei der das Dazwischentreten der Alkaloidwrkg. weitgehend ausgeschlossen wird. Als Vergleichsstandard dient *Histamin*, das hauptsächlich die Aminaktivität des Mutterkorns verursacht. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 18. 1111—18. Nov. 1929.) SCHÖNFELD.

**Marvin R. Thompson**, *Die Pharmakologie des Mutterkorns mit besonderer Berücksichtigung seiner biologischen Prüfung und Standardisierung*. III. Mitt. *Eine Methode zur Bestimmung der spezifischen Alkaloidaktivität von Mutterkornpräparaten am isolierten Meerschweinchenuterus*. (II. vgl. vorst. Ref.) Auf den isolierten Uterus des erwachsenen, nicht trächtigen Meerschweinchens wirken die spezif. Alkaloide u. die nicht spezif. Amine des Mutterkorns grundverschieden. Die reinen Alkaloide erhöhen den Tonus der rhythm. Kontraktionen u. sind verhältnismäßig unwirksam als Erreger ton. Kontraktionen. Die nicht spezif. Alkaloide (*Histamin* u. wss. Mutterkornextrakte, die im wesentlichen *Histamin*, *Thyramin* usw. enthalten) sind starke Erreger der rein ton. Kontraktionen. Die durch *Histamin* oder Gemische der nicht spezif. Amine erzeugten ton. Kontraktionen können durch Einw. der Mutterkornalkaloide auf den Muskel verhindert werden. Diese Verhinderung bzw. Herabsetzung der Aminrk. auf den isolierten Meerschweinchenuterus steht in direkter Beziehung zur Konz. u. Einw.-Zeit der Alkaloide. Diese Beziehungen dienen zur Ausarbeitung einer Methode zur Best. der Alkaloidaktivität. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 18. 1118—24. Nov. 1929.) SCHÖNFELD.

**H. H. Rusby**, *Zur Mitteilung Marvin R. Thompsons über den biologischen Mutterkornstandard*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Hahnenkammethode zur biolog. Prüfung von Mutterkorn u. Mutterkornfluidextrakt liefert keine reproduzierbaren Werte. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 18. 1125—26. Nov. 1929.) SCHÖNFELD.

**Edward E. Swanson**, *Standardisierung und Stabilisierung von Mutterkorn-Präparaten*. Vorl. Mitt. *Untersuchung über die biologischen Methoden zur Prüfung der Präparate und Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Hahnenkammethode, die Methoden von CLARK u. BROOM ergaben bei Mutterkornpräparaten analoge Werte. Die Mutterkornlsgg. für hypoderm. Gebrauch der U. S. P. werden sehr rasch zerstört. Die H-Ionenkonz. scheint auf die Stabilität der Fluidextrakte einen gewissen Einfluß zu haben. *Ergotoxin* wirkt erheblich stärker als *Ergotamin*. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 18. 1127—37. Nov. 1929. Indianapolis, Indiana, Lilly Res. Lab.) SCHÖNFELD.

**Marvin R. Thompson**, *Die Pharmakologie des Mutterkorns mit besonderer Berücksichtigung seiner biologischen Prüfung und Standardisierung*. IV. Mitt. *Untersuchung wäßriger Mutterkornextrakte*. (III. vgl. drittvorst. Ref.) Bei Anwendung von W. oder alkal. W. als Extraktionsmittel erhält man Extrakte mit hoher Aminaktivität, die aber prakt. keine spezif. Alkaloide enthalten. Der Amingeh. des rohen Mutterkorns schwankt in sehr weiten Grenzen, u. manche Muster waren völlig aminfrei. Die Aminaktivität ist offenbar vom Alkaloidgeh. der Droge völlig unabhängig. Wss. Präparate, deren Gärung verhindert wurde, enthielten sämtliche Amine (*Histamin*, *Thyramin* usw.) der Droge. Nach Fermentation hatten sie eine viel höhere Aminaktivität als die Droge selbst. Bei der Gärung bilden sich Säuren, welche das Lösungsvermögen für die spezif. Mutterkornalkaloide erhöhen. Ansäuern erhöht ebenfalls das Lösungsvermögen von W. für die Alkaloide; auch die Amine sind in saurem Medium



restlos l. Schwach alkal. W. extrahiert die Amine, nicht aber die Alkaloide. Die Methode des isolierten Meerschweinchenuterus (vgl. vorst. Ref.) ergibt bei der Best. der Aminaktivität wss. Mutterkornextrakte genaue Resultate. Nach Blutdruckunterss. scheint *Histamin* die wichtigste Komponente des wss. Extrakts zu sein, aber auch *Thyramin*, *Choline* usw. sind darin enthalten. Histamin ist synerget. mit Thyramin u. *Acetylcholin* in der Wrkg. auf den isolierten Meerschweinchenuterus, aber antagonist. zu Thyramin u. den Alkaloiden bei der Einw. auf den Carotidenblutdruck anästhesierter Hunde. Für die Best. der kleinen Alkaloidmengen der wss. Mutterkornpräparate war die Methode des isolierten Meerschweinchenuterus nicht empfindlich genug; bei sauren Extrakten konnte die Methode angewandt werden. Die bei der Hahnenkamm-methode erhaltenen Resultate, die im allgemeinen nur zur Prüfung der Alkaloidaktivität verwendet wird, waren völlig unerwartet; sie ergaben bei alkaloidfreien Extrakten erhebliche Aktivität, u. Präparate mit höherem Alkaloidgeh. ergaben häufig niedrigere Aktivität als alkaloidfreie Extrakte. Die Hahnenkammethode ist also für die Unters. wss. Mutterkornextrakte ungeeignet. Die BROOM-CLARK-Methode des isolierten Kaninchenuterus liefert übereinstimmende Resultate selbst bei sehr niedrigem Alkaloidgeh. der Extrakte. Die Amine werden durch schwach alkal. oder saure Medien vollständig extrahiert; die Alkaloide werden durch W., Chf.-W. u. schwach alkal. W. nicht merklich extrahiert. Schwach saures W. u. starke Alkali-hydroxydlsgg. extrahieren größere Alkaloidmengen. Konz. der wss. Extrakte u. Fällung mit A. hat keine Abnahme der Amin- u. Alkaloidaktivität zur Folge, da beide Stoffe in A. l. sind. Konz. bis zur halbfesten Konsistenz bedingt eine Abnahme der Amin- u. Alkaloidaktivität. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 19. 11—23. Jan. 1930. Washington.) SCHÖNFELD.

**Marvin R. Thompson**, *Die Pharmakologie des Mutterkorns mit besonderer Berücksichtigung seiner biologischen Prüfung und Standardisierung*. Mitt. V. *Pharmakologische Untersuchung der Mutterkornfluidextrakte der U. S. P. X.* (IV. vgl. vorst. Ref.) Vf. berichtet über die biolog. Unters. einer größeren Anzahl Mutterkornfluidextrakte nach der Hahnenkamm-Methode, der Methode von BROOM u. CLARK usw., untersucht hierauf die Aktivität der einzelnen akt. Komponenten des Mutterkorns (*Ergotamin*, *Ergotoxin*, *Histamin*). Einzelheiten sind im Original nachzusehen. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 19. 104—17. Febr. 1930. Washington.) SCHÖNFELD.

**L. W. Rowe**, *Standards zur Digitalisuntersuchung*. Die hauptsächlichsten Methoden zur Wertbest. von *Digitalis*-Präparaten, nämlich 1. Frosch, mindeste tödliche Dosis, 2. Frosch, 1 Stde. (U. S. P.), 3. Frosch, 4 Stdn. (internationaler Standard), 4. Katze, 5. Meerschweinchen, wurden vergleichend untersucht. Die Ergebnisse waren bei 2. u. 3. etwa gleich, bei 1. um 10% niedriger, bei 4. um 10% höher. Bei 5. wurden nur wenige Verss. ausgeführt, die Methode scheint den gleichen Faktor wie 2. u. 3. zu ergeben. Als Vergleichssubstanz ist Ouabain nicht geeignet, da es viel schneller resorbiert wird als Digitalis, am besten benutzt man das internationale Standardpräparat von Digitalisblättern. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 18. 1138—41. Nov. 1929. Detroit [Michigan], Forschungs-lab. von Parke, Davis & Co.) HERTER.

**Cuny**, *Le dosage des sels biliaries dans la bile et le liquide duodénal*. Paris: Masson et Cie. 1930. (222 S.) Br.: 30 fr.

**Charles Morris Johnson**, *Rapid methods for the chemical analysis of special steels, steel-making alloys, their ores, graphites and bearing metals*; 4th ed. New York: Wiley 1930. (729 S.) 8°. \$ 7.50.

## H. Angewandte Chemie.

### I. Allgemeine chemische Technologie.

**H. P. Brinkhaus**, *Untersuchung von Füllmaterialien*. Vf. gibt eine Übersicht über die heute mit Filtermaterialien vorgenommenen Unterss. u. die diesbezüglichen Unters.-Methoden. (Gesundheitsing. 53. 410—12. 28/6. 1930. Essen.) SPLITTGERBER.

**A. Foulon**, *Die Adsorption von Gasen und Dämpfen mittels aktiver Kohle und die Isolierung der adsorbierten Produkte aus derselben*. Eingehende Übersicht über die verschiedenen Verff. zur Wiedergewinnung von Gasen u. Dämpfen, ihre Trennung aus Gemischen mit akt. Kohle, an Hand in- u. ausländ. Patentliteratur zusammengestellt. (Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 25. 235—37. 281—83. Juni 1930. Darmstadt.) F. BECKER.



**G. Weiß**, *Die Rückgewinnung flüchtiger Lösungsmittel*. Nach Ausführungen von H. MOLINARI wird die Zurückgewinnung von Lösungsmitteln aus dampfförmigen Gemischen mit Luft oder anderen Gasen nach 4 Verff. durchgeführt: 1. Abkühlung, 2. Kompression u. Abkühlung, so daß die Partialtension des zurückzugewinnenden Gases die Sättigungsgrenze erreicht, 3. physikal. Auflösung oder chem. Absorption der Dämpfe in Lösungsmitteln, die sie vorübergehend aufnehmen u. bei Erwärmung wieder abgeben, 4. Absorption der Dämpfe durch feste Substanzen. — Besonders eingehend wird die Rückgewinnung mit akt. C u. dessen Regenerierung beschrieben. (Petroleum 26. 820—22. 30/7. 1930.) NAPHTALI.

**Contact Filtration Co.**, San Francisco, übert. von: **Franklin A. Bent**, Berkeley, Californien, *Regenerieren von Adsorptionsstoffen*. Mit KW-stoffölen verunreinigte Filter- oder Entfärbungsmittel werden mit einem mit W. mischbaren Lösungsmittel, dessen Kp. oberhalb 100° liegt, behandelt. Geeignet sind: Äthylenglykol, Äthylenglykoldiacetat, Äthylenglykolmonoäthyläther u. a. (A. P. 1770166 vom 10/3. 1928, ausg. 8/7. 1930.) DREWS.

**G. Siebert Ges. m. b. H.**, Hanau a. M., *Katalysator*. Der für die Durchführung von in der Gas- bzw. Dampfphase sich abspielenden durch Rh katalyt. beeinflussbaren Rkkn. geeignete Katalysator besteht aus Netzen, Geweben, Geflechtem o. dgl. von gut verarbeitbaren Metallen, insbesondere Pt, die mit einer dünnen Rh-Auflage versehen sind. Letztere ist so beschaffen, daß die Rkkn.-Gase u. Dämpfe auch mit dem Grundmetall in Berührung kommen können. (Oe. P. 118228 vom 7/6. 1929, ausg. 25/6. 1930.) DREWS.

**A. I. Korenblit**, Nemecko-russkij techničeskij slovar. 3. značitel'no dopolnennoe i izmenennoe izdanie. 8 t. T. 4. Leningrad 14, Pr. Volodarskogo, 53a: (Kniznyi magazin) naučnogo Chimiko-techničeskogo Izdatel'stva 1930. 4<sup>o</sup>. Subskr.-Pr. je Rbl. 3.85.

[Innen-Umschlag:] Korenblit: Deutsch-russisches techn. Wörterbuch. 4. Hahnsteuerung-Kyrsei. (S. 961—1268.)

Enzyklopädie der technischen Chemie. Hrsg. von Fritz Ullmann. 2. Aufl. Lfg. 26. Bd. 6, S. 1—160. Berlin, Wien: Urban u. Schwarzenberg 1930. 4<sup>o</sup>. M. 8.—

## II. Gewerbehygiene; Rettungswesen.

**Thomas Oliver**, *Arbeiter aus Kokereien und Nebenproduktengewinnungsanlagen, ihre Beschwerden und Krankheiten*. Beschreibung der möglichen Krankheiten u. ihrer Verhütung. (Brit. med. Journ. 1930. I. 992—94. 31/5. New-Castle-Upon-Tyne.) SPL.

**L. R. Thompson** und **Rollo H. Britten**, *Die Silicinstaubgefahr in der Granitindustrie*. Durch zahlreiche Tabellen u. Diagramme erläuterte Zusammenstellung der einzelnen in oben genannten Betrieben vorkommenden Krankheiten, ihre hauptsächlichsten Merkmale u. Verhütungsmaßnahmen. (Journ. ind. Hygiene 12. 123—47. April 1930.) SPLITTGERBER.

**E. Hesse**, *Kalkstickstoff-(Cyanamid-)Überempfindlichkeit der Haut*. Auftreten von Hautentzündungen beim Arbeiten im Laboratorium mit Kalkstickstoff u. mit chem. reinem Cyanamid. Eine Gewöhnung an die Stoffe trat nicht ein. Die oft beobachtete Kalkstickstoffvergiftung — Ätzwirkg. u. flüchtiges Exanthem — hängt mit einer Überempfindlichkeit für Cyanamid nicht zusammen. (Sammlg. Vergiftungsfällen 1. 51—52. Beilage zu Arch. exp. Pathol. Pharmakol. April 1930. Breslau.) FRANK.

**C. L. Karrenberg**, *Nicotin-Überempfindlichkeit der Haut bei einer Tabakarbeiterin*. Hochgradige Überempfindlichkeit gegen Nicotin bei einer 48-jährigen, als Löserin in einer Zigarettenfabrik tätigen Frau. (Sammlg. Vergiftungsfällen 1. 55—56. Beilage zu Arch. exp. Pathol. Pharmakol. April 1930. Bonn, Univ.) FRANK.

**Fr. Bangert**, *Wie verhält sich der Dräger-CO-Filter gegen andere Gase?* Verss. über die Wirksamkeit der DRAEGER-CO-Filter u. über ihre Aufnahmefähigkeit von Giftgasen. (Draeger-Hefte 1930. 1817—18. Juni.) SPLITTGERBER.

**G. Langbeck**, *Die Zusammensetzung von Brandstellgasen*. Mitteilung von prakt. Verss. der Feuerwehr zur Feststellung der CO-Gefahrgrenze mittels DRAEGER-Kohlenoxydmessern. (Draeger-Hefte 1930. 1807—08. Juni. Lübeck.) SPLITTGERBER.

**Minimax-Perkeo Akt.-Ges.**, Berlin (Erfinder: **Hans Burmeister**), *Verfahren zur Erzeugung von Schaum für Feuerlöschzwecke*, wobei feste, z. B. pulverförmige Chemikalien durch einen Wasserstrom aufgelöst werden, dad. gek., daß als Säurekompo-



nente  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  in fester Form verwendet wird mit einem Zusatz von Schleimbldg. verhütenden festen Chemikalien, wie Wein-, Citronen- oder Oxalsäure. Z. B. werden auf 80 Teile  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  20 Teile Oxalsäure verwendet. (D. R. P. 502 227 Kl. 61b vom 25/4. 1924, ausg. 5/7. 1930.)  
M. F. MÜLLER.

W. Payman and I. C. F. Statham, Mine atmospheres. London: Methuen 1930. (336 S.) 8°. 10 s. 6 d. net.

Home office, Silicosis amongst granite workers, report on occurrence. London: H. M. S. O. 8 d. net.

### III. Elektrotechnik.

Robert R. Williams, *Chemie in der Telephonindustrie*. Vf. gibt in großen Zügen einen Bericht über die Aufgaben u. Probleme des in der Telephonindustrie beschäftigten Chemikers. (Ind. engin. Chem. 22. 316—22. April 1930. New York, N. Y., BELL Telephone Lab., Inc.)  
DÜSING.

M. Volmer, *Bildreproduktion mittels Elektroosmose*. Es wird ein neues Empfangsverf. für die Bildtelegraphie angegeben, das — bei guter Ausbildung der Methoden — über den ursprünglichen Rahmen der Fernübertragung hinaus von Bedeutung sein kann. Die Methode beruht darauf, daß eine geeignete Farbstofflg. durch die Stromimpulse elektroosmot. aus einer Schreibspitze getrieben u. auf einer Papierunterlage aufgefangen wird. Es wird eine einfache Anordnung beschrieben, die hinreichend trägeheitslos arbeitet. Es ergab sich, daß die Grenze, bis zu der der getrennte Punkt erhalten werden konnte, nicht von der osmot. Zelle, sondern von der Sauggeschwindigkeit des Papiers abhängt. Die besten Resultate — wenig über 100 Punkte pro sec — wurden mit Löschpapier in Verbindung mit methylalkoh. Lsg. als Zellenfüllung erhalten. Durch Aufspritzen der aus der Zelle tretenden Fl.-Mengen (entweder durch einen vorbeigeführten Luftstrom, oder durch ein starkes elektrost. Feld) gelang es, bis auf 500 Bildelemente pro sec zu kommen. Die Nachteile des Verf. gegenüber den bekannten bildtelegraph. Verff. liegen zur Zeit noch in der Unschärfe, u. damit Größe der Bildpunkte (0,5—0,3 mm); hier ist durch Blenden dicht vor der Aufnahmeplatte eine Verbesserung zu erzielen. Die Vorteile liegen in der guten Wiedergabe von Halbtönen u. in der Möglichkeit der Verwendung gewöhnlicher trockener Papiere. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 29. 160—62. 1930. Berlin, Inst. f. physikal. Chem. u. Elektrochem. d. Techn. Hochsch.)  
LESZYNSKI.

Herbert J. Reich, *Eine Natrium-Argon-Glimmlichtöhre*. Es wird die Herst. einer Na-Ar-Glimmlichtöhre beschrieben, deren Licht infolge der großen Intensität der D-Linien prakt. monochromat. ist, die aber doch noch Licht anderer Wellenlängen mit genügender Intensität aussendet, um sie zur Eichung eines Spektrometers benutzen zu können. Das Na wird elektrolyt. in die aus Natronglas gefertigte Röhre gebracht, indem die Röhre vorsichtig in eine  $\text{NaNO}_3$ -Schmelze getaucht wird, wobei gleichzeitig der aus Metall bestehende Schmelztiegel über einen Widerstand von 8000  $\Omega$  mit dem positiven Pol u. eine oder beide Elektroden der Röhre mit dem negativen Pol einer 300-V-Batterie verbunden werden. Während im Innern der Röhre eine Glimmentladung einsetzt, scheidet sich in ihr metall. Na ab. (Rev. scient. Instruments 1. 289—91. Mai 1930. Urbana, Illinois, Univ.)  
DÜSING.

Viktor Bausch, Berlin, und Felix Schoeller & Bausch, Neu Kaliß, Mecklenburg-Schwerin, *Verfahren zur Herstellung von Aufzeichnungsunterlagen zur Sichtbarmachung der Zeichen bei elektrochemischen Schrift- und Bildgeräten*, dad. gek., daß als Elektrolyt eine Verb. des Jods mit einem mehrwertigen Element verwendet wird, z. B. Cd-Jodid, Zn-Jodid, insbesondere Schwermetalljodide. Eine sehr starke anodische Jodabscheidung ergibt sich bei Papieren, die z. B. mit  $\text{CdJ}_2$  getränkt sind. (D. R. P. 502 394 Kl. 55f vom 17/3. 1929, ausg. 10/7. 1930.)  
M. F. MÜLLER.

Telefunken Gesellschaft für drahtlose Telegraphie m. b. H., Berlin, *Herstellung von elektrischen Isoliermitteln*. Die Erfindung beruht auf folgender Erkenntnis: Die Moleküle oder Molekülgruppen der Isoliermaterialien sind polarer Natur. Diese Eig. läßt sich kenntlich machen, wenn man das Material in einem Zustand, der eine Bewegung der einzelnen Teile zuläßt, z. B. im fl. Zustand einer richtenden Kraft, z. B. einem elektr. Feld unterwirft, indem man das Material in ein elektr. Feld bringt, u. in diesem erstarren läßt. Die polaren Achsen der Teilchen werden in die Richtung des elektr. Feldes gebracht, u. behalten nach der Erstarrung diese Lage bei. Der er-



haltene Gegenstand besitzt dann piezoelekt. Eigg. Als Beispiel ist die Behandlung von Körpern aus Quarz genannt. Man kann aber auch Isoliermittel behandeln, die aus Mischungen bestehen, z. B. Paraffin mit Quarz, natürliche oder künstliche Harze mit inerten Materialien oder Mischungen von Asphalt mit Ölen, Wachs usw. (F. P. 683 541 vom 19/10. 1929, ausg. 13/6. 1930. D. Prior. 13/11. 1928.) GEISZLER.

**Siemens & Halske Akt.-Ges.**, Berlin, *Elektrisches Isoliermaterial*. Die Verdichtung oder Agglomeration von Körpern aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , insbesondere von Zündkerzen, wird im Vakuum oder einer Atmosphäre vorgenommen, die frei von C-haltigen Gasen ist. Als besonders geeignet hat sich eine Mischung von 3 Teilen  $\text{N}_2$  u. 1 Teil  $\text{H}_2$  erwiesen. Die Bldg. von  $\text{Al}_2\text{C}_3$  u. die damit verbundene Verringerung des elektr. Widerstandes des Materials soll vermieden werden. (F. P. 683 367 vom 16/10. 1929, ausg. 11/6. 1930. D. Prior. 17/10. 1928.) GEISZLER.

**J. E. G. Lahousse**, Lyons, Frankreich, *Isoliermaterial für elektrische Kondensatoren etc.*, die aus Papier o. dgl. hergestellt sind, bestehend aus einer Lsg. von Wachs, Harz oder Resinaten, Acetanilid, p-Toluolsulfamid oder Harnstoff in Diphenyloxyl. (E. P. 329 604 vom 10/10. 1929, ausg. 12/6. 1930. Prior. 22/10. 1928.) M. F. MÜLLER.

**Siemens & Halske Akt.-Ges.**, Berlin-Siemensstadt, Erfinder: **Fritz Evers**, Berlin-Wilmersdorf, *Verfahren zur Herstellung von Isolierschichten unter 0,01 mm Dicke*. Verfahren zur Herst. von mehreren übereinanderliegenden Isolierschichten von verschiedener Beschaffenheit u. vorzugsweise weniger als 0,01 mm Dicke durch Abscheiden des Schichtmaterials mit Hilfe des elektr. Feldes, dad. gek., daß aus einer Fl., die mindestens zwei Stoffe in feiner Verteilung enthält u. bei der das Verhältnis der Mengen der abgeschiedenen Stoffe von der Feldstärke abhängt, durch abwechselndes Senken u. Erhöhen der Feldstärke Schichten verschiedener Beschaffenheit aufeinander niedergeschlagen werden. — Die Niederschlagung der verschiedenartigen Schichten erfolgt zur Erhöhung der Durchschlagsfestigkeit der Isolierschicht. Nach einem Beispiel wird eine geeignete Lsg. hergestellt, indem ein Sol aus Äthylcellulose mit einem Sol von Kopal gemischt wird. (D. R. P. 500 414 Kl. 21c vom 27/3. 1928, ausg. 20/6. 1930.) GEISZLER.

**André Mouillefarine**, Paris, *Verfahren zur Herstellung von elektrischen Isolierkörpern aus Holz*. (D. R. P. 500 828 Kl. 21c vom 18/2. 1927, ausg. 25/6. 1930. F. Prior. 18/2. 1926. — C. 1928. II. 2391 [Schw. P. 125 808].) GEISZLER.

**Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft**, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Mikantgegenständen* nach Patent 401 485, dad. gek., daß dem Ausgangsstoff Faserstoffträger als Einlagen zugegeben werden. — Als Einlagestoffe werden Asbestpapier oder -gewebe oder auch organ. Faserstoffe, z. B. Papier, Textilgewebe empfohlen. Die erhaltenen Gegenstände sollen hohe Biegsamkeit aufweisen. (D. R. P. 500 694 Kl. 21c vom 31/7. 1927, ausg. 24/6. 1930. Zus. zu D. R. P. 401 485; C. 1924. II. 2416.) GEISZ.

**Siegmond Loewe**, Berlin-Steglitz, *Verfahren zur Herstellung hochohmiger Vakuumwiderstände, deren Widerstandsschicht durch Verdampfung von Metallen gebildet wird*, dad. gek., daß das Metall in dem isolierenden evakuierten Gehäuse durch von außen zur Wrkg. gebrachte Wirbelströme verdampft wird. — Als Träger für die Widerstandsschicht wird Glas verwendet, als Widerstandsmaterial eine Ni-Mg-Legierung, die in dem Vakuumraum zur Verdampfung gebracht wird. Der Widerstandskörper soll hauptsächlich in der drahtlosen Telegraphie Anwendung finden. (D. R. P. 500 794 Kl. 21c vom 31/8. 1924, ausg. 25/6. 1930.) GEISZLER.

**Comp. Lorraine de Charbons pour l'Electricité**, Paris, *Formen von plastischem Material*, insbesondere von Kohleelektroden. Um Lufträume in den Formkörpern zu vermeiden, erfolgt die Formung zwischen 2 luftdichten Stempeln, von denen der eine ausgekehlt u. mit einer Vakuumapparatur verbunden ist. (E. P. 319 002 vom 29/8. 1929, Auszug veröff. 6/11. 1929. Prior. 14/9. 1928.) SARRE.

**Standard Telephones & Cables Ltd.**, London, übert. von: **Western Electric Co., Inc.**, New York, *Kohlekörner in Kugelform*. C-haltige Prodd. werden in fl. oder plast. Form solchen Bedingungen ausgesetzt, daß sich unter dem Einfluß der Oberflächenspannung eine kugelige Form bildet. Es folgt dann Härten u. Verkohlen. — Beispiel: In  $\text{ZnCl}_2$  gel. Cellulose wird mittels verdichteter Luft durch eine Düse gedrückt. Hierbei wird die austretende Fl. durch eine besondere Vorr. in einzelne Tropfen geteilt, die durch einen hohen mit A. gefüllten Behälter fallen u. dabei erhärten. Anschließend erfolgt Erhitzen in inerte Atmosphäre. (E. P. 329 652 vom 21/2. 1929, ausg. 19/6. 1930.) DREWS.



**Comp. Generale de Signalisation Lumineuse (Soc. An.)**, Belgien, *Elektrode für Leuchtröhren und -lampen*, bestehend aus einem Metall, das als Überzug auf der Innenseite der Glasröhre angebracht ist. Alkalimetalle oder Legierungen von Alkali- mit Erdalkalimetallen werden als Elektrodenmaterial vorgeschlagen. Es kommen aber auch andere Metalle oder Legierungen in Frage, deren F. unter 800° liegt. Ein Spannungsabfall an den Elektroden durch Ausweichen der Elektronen soll vermieden werden. (F. P. 681 556 vom 10/9. 1929, ausg. 16/5. 1930. Belg. Prior. 4/6. 1929.) GEISZLER.

**Arthur G. Owens**, England, *Elektrode für Sammler*. Die akt. M. der Elektroden ist in horizontal angeordneten flachen Kästen untergebracht, die durch ein Gerippe von flachen Stäben voneinander isoliert sind. Die Kästen bestehen aus einer Sb-Legierung mit geringen Gehalten an Pb, die akt. M. der positiven Elektrode aus PbO<sub>2</sub>, die der negativen Elektrode aus Bleiglätte. Der Sammler soll gegen Stoß u. schnelles Laden u. Entladen unempfindlicher sein, als dies bei bekannten Einrichtungen der Fall ist. (F. P. 683 226 vom 12/10. 1929, ausg. 10/6. 1930.) GEISZLER.

**Soc. Anon. des Accumulateurs Monoplaque** (Erfinder: Orlandi-Simon), Frankreich, *Elektrolyt für Sammler* mit Zink oder Blei als negativer Elektrode, bestehend aus H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (5 Teile) u. H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (4 Teile), sowie geringen Mengen von H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, die als Depolarisator bei der Aufladung dienen sollen. Dem Elektrolyten wird außerdem eine Lsg. von HgSO<sub>4</sub> u. Bi<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> zur Herabsetzung der Ladespannung zugesetzt. (F. P. 682 997 vom 19/1. 1929, ausg. 4/6. 1930.) GEISZLER.

**Albert Louis Camille Nodon**, Frankreich, *Sammler*. Eine neutrale konz. Lsg. von Kaliumborozinkat wird elektrolysiert. Die Kathode besteht aus einem Metall, die Anode aus einem leicht reduzierbarem Metalloxyd, z. B. aus Pb-, Ni- oder Mn-Oxyd. Man erhält auf der Kathode einen gleichmäßigen, gut haftenden Nd. von Zn, auf der Anode einen solchen von Metallperoxyd. Der Sekundärstromkreis wird durch das Elektrolytzink u. das Metallperoxyd gebildet. Der Sammler besitzt geringen inneren Widerstand. (Hierzu vgl. auch C. 1929. I. 2565.) (F. P. 683 166 vom 10/1. 1929, ausg. 6/6. 1930.) GEISZLER.

**Carl Hilding Ossian Lübeck**, Islinge, Schweden, *Elektrisch alkalischer Sammler*, dessen quellbare akt. M. in perforierten flachen Blechtaschen untergebracht ist, welche in geeigneten Trägern aneinandergereiht, die positiven u. negativen Platten bilden, die voneinander durch die Taschen berührende Isolierungen getrennt sind, dad. gek., daß die so gebildeten Plattensätze entweder von besonderen in den Behältern einzusetzenden kräftigen rechteckigen Hüllen oder von den senkrechten geeignet versteiften Behälterwänden selbst so eng umschlossen sind, daß die bei der Einfüllung des Elektrolyten oder bei elektrolyt. Vorgängen auftretende Quellung der M. zwar einen starken Druck auf die Hüllen oder auf die Behälterwand ausüben, jedoch eine wesentliche Deformierung der Massetaschen sowohl als auch der Hüllenwänden nicht eintreten kann. — Die wirksame M. der positiven Elektrode besteht aus Sauerstoffverb. von Ni in Mischung mit metall. Ni oder anderen guten elektr. Leitern, z. B. Graphit. Diese erleidet durch die während der Ladung u. Entladung vor sich gehenden Rkk. eine Volumenveränderung, die, wenn nicht die obigen Vorkehrungen getroffen würden, zu einer Zerstörung der Zellen führen würde. (D. R. P. 500 985 Kl. 21b vom 27/10. 1925, ausg. 28/6. 1930. Schwed. Prior. 31/10. 1924.) GEISZLER.

**C. H. F. Müller Akt.-Ges.**, Hamburg, *Verfahren und Einrichtung zum Entgasen von Metallkörpern in elektrischen Entladungsgefäßen*, bei welchen während des Pumpvorganges die Erhitzung des Metallkörpers von innen erfolgt, dad. gek., daß in dem zu entgasenden Metallhohlkörper während des Pumpvorganges ein Lichtbogen erzeugt wird. — Bei der Erhitzung des Metallkörpers ist es nicht notwendig, während des Pumpvorganges Hochspannung an die Röhre zu legen. Das Verf. soll billiger u. ungefährlicher sein, als dies bei bekannten Einrichtungen der Fall ist. (Oe. P. 118 023 vom 23/6. 1928, ausg. 10/6. 1930. D. Prior. 30/9. 1927.) GEISZLER.

**Erich F. Huüh G. m. b. H.**, Berlin, *Verfahren zum Austreiben von Gasen aus Metallteilen elektrischer Entladungsgefäße, die Kathoden mit unselbständiger Entladung enthalten*, durch Anlegen hoher Spannungen, dad. gek., daß durch Einleiten hochgespannter Wechselströme eine Glimmentladung so lange erzeugt u. die Metallmassen hierdurch soweit erhitzt werden, bis die an u. in ihnen enthaltenen Gase frei werden. — Größere Metallmassen sollen sich in kurzer Zeit bei Anwendung geringer Vakuen entgasen lassen. (D. R. P. 500 798 Kl. 21g vom 3/10. 1919, ausg. 25/6. 1930.) GEISZLER.

**Hanns Stammreich**, Berlin-Charlottenburg, *Verfahren zum Betriebe von Metalldampflampen mit Dämpfen solcher Metalle, welche schwerer verdampfen als Quecksilber*,



dad. gek., daß Legierungen von Metallen verschiedenen Kp. bzw. Dampfdruckes, welche bei Zimmertemp. fl., breiig oder weich sind, in der Lampe einer fraktionierten Dest. unterworfen werden, bis aus der Legierung der leichter siedende Bestandteil bzw. die leichter siedenden Bestandteile aus der Lampe heraus in eine mit dieser in Verb. stehende Vorlage überdest. sind u. im Lichtbogenraum der Lampe nur noch der Dampf des oder der schwerer siedenden Bestandteile vorhanden ist u. daß dann die Lampe mit diesem Dampf betrieben wird. — Als Beispiel für die Lampenfüllung wird Cd-Amalgam genannt. Der Fassungsraum der Vorlage wird so groß gehalten, daß er nur das zunächst verdampfende Hg aufnimmt, während das später verdampfende Cd in die Lampe zurückfließt. Beim Ausschalten des Stromes läßt man das Hg in die Lampe zurückfließen. (D. R. P. 499 845 Kl. 21f vom 20/7. 1927, ausg. 17/6. 1930.)

GEISZLER.

**Phönix Röntgenröhrenfabriken Akt.-Ges.**, Rudolstadt, Thür., *Dem Elektronenaufprall in Vakuumröhren ausgesetzte Körper*, die keine schädlichen Röntgenstrahlen aussenden sollen, dad. gek., daß sie mindestens zum Teil aus Be bestehen. Das Be soll das Aussenden schädlicher Röntgenstrahlen beim Auftreffen von Elektronen verhindern, so daß die Einrichtung sich besonders zum Herstellen von Röntgenbildern eignet. (D. R. P. 500 102 Kl. 21g vom 5/8. 1925, ausg. 19/6. 1930.)

GEISZLER.

**Siemens-Reiniger-Veifa Gesellschaft für medizinische Technik m. b. H.**, Berlin, *Röntgenröhre* mit einer die Elektroden im Vakuumraum umgebenden zylinderförmigen, die Röntgenstrahlen absorbierenden Hülle und mit einem oder mehreren das Nachaußengelangen von Röntgenstrahlen in der Achsenrichtung der Röntgenröhre verhindernden Schirmen, dad. gek., daß der oder die Schirme außerhalb des Vakuumraumes in den axialen Einstülpungen des gläsernen Röhrenkörpers angebracht sind. — Eine Entgasung des Schirmes in der Röhre soll vermieden werden. Man kann auch an Stelle der Anbringung von Schirmen zur Verhinderung des Austretens der Nebenstrahlung die axiale Einstülpung des Röntgenröhrenkörpers mit einer die Röntgenstrahlen absorbierenden, nicht leitenden M., z. B. Bleiglätte oder einer Verb. eines anderen Schwermetalles ausfüllen. (D. R. P. 500 103 Kl. 21g vom 4/4. 1926, ausg. 27/6. 1930.)

GEISZLER.

**N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken**, Eindhoven, Holland, *Elektrische Entladungsröhre*, die beim Betriebe Metalldämpfe enthält. Die Glühkathode befindet sich in nächster Nähe des zu verdampfenden Metalles, z. B. Cd. Bei Inbetriebnahme der Röhre verdampfte unter dem Einfluß der von der Glühkathode entwickelten Wärme eine geringe Menge von dem Metall, welche genügt, um die Entladung in Gang zu bringen. Die Ggw. von Ar in der Röhre beschleunigt den Beginn der Entladung. Die Vorr. eignet sich besonders zur Erzeugung ultravioletter Strahlen. (F. P. 683 222 vom 12/10. 1929, ausg. 10/6. 1930.)

GEISZLER.

**N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken**, Eindhoven, Holland (Erfinder: **Johannes Gysbertus Wilhelm Mulder** und **Engbert Harmen Reerink**, Eindhoven, *Gasgefüllte Entladungsröhre*. Zum Gleichrichten von Wechselströmen geeignete gasgefüllte Entladungsröhre, die mit einer Heizkathode versehen ist, die aus einem schraubenförmig gewundenen Draht besteht u. wenigstens an ihrer Oberfläche einen stark elektronenemittierenden Stoff enthält, dad. gek., daß der Durchmesser der Schraubenwindungen dieses Drahtes oder der Abstand zwischen ihnen oder diese beiden Abmessungen so groß sind, daß sich beim Betrieb der Entladungsröhren Innen- u. Außenoberfläche der Heizkathode, prakt. beide, an der Elektronenemission beteiligen können. — Die Heizkathoden können an ihrer Oberfläche stark elektronenemittierende Stoffe enthalten. Es können aber auch solche verwendet werden, die ganz aus dem wirksamen Material, z. B. Hf bestehen. Der Entladestrom wird bei einer bestimmten Kathodentemp. gesteigert. (Oe. P. 118 030 vom 28/12. 1927, ausg. 10/6. 1930. Holl. Prior. 12/2. 1927.)

GEISZLER.

**P. R. Mallory & Co., Inc.**, New York, *Trockne Gleichrichterzelle*, welche sich besonders für hohe Spannungen eignet, dad. gek., daß ihre elektropositive Elektrode aus einem elektropositiven Metallamalgam besteht oder ein solches enthält, welches mit einem den Strom in der einen Richtung sperrenden Überzug bedeckt ist, u. daß ihre negative Elektrode aus einem oder mehreren Metalloxyden, insbesondere aus oxyd. Verb. von Cu, Fe, V, Mg oder Pb besteht oder sie enthält. — Als besonders vorteilhaft hat sich eine elektropositive Elektrode erwiesen, die aus Aluminiumamalgam besteht, das mit einem dünnen Überzug von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> versehen ist. Die Gleichrichterzelle gibt einen Gleichrichtereffekt, ohne daß es erforderlich ist, zunächst einen For-



mierungsstrom in umgekehrter Richtung hindurchzuschicken. Ferner soll eine Funkenbildung zwischen den Elektroden beim Anlegen des Wechselstromes vermieden werden. (D. R. P. 500 172 Kl. 21g vom 10/12. 1925, ausg. 18/6. 1930. A. Prior. 10/12. 1924.)

GEISZLER.

**P. R. Mallory & Co., Inc.**, New York, *Trockne Gleichrichterzelle*, bestehend aus einem asymm. Elektrodenpaar von verhältnismäßig großem Abstand in der elektrochem. Reihe, dad. gek., daß als elektropositive Elektrode ein massiver Körper aus einem Metall der Antimongruppe u. als negative Elektrode gepulvertes PbO<sub>2</sub> verwendet ist, das unter hohem Druck in innigem Kontakt mit der positiven Elektrode gehalten wird. — Als elektropositives Metall wird Ta empfohlen. Das elektronegative Metall-oxid wird mit einem chem. indifferenten Bindemittel angepastet auf die elektropositive Elektrode aufgetragen u. darauf einer Erhitzung zur Austreibung des nicht leitenden Bindemittels unterworfen. Die Lebensdauer der Zelle soll erhöht werden, außerdem soll die Gleichrichterwrkg. dauernd konstant bleiben. (D. R. P. 500 533 Kl. 21g vom 10/12. 1925, ausg. 21/6. 1930.)

GEISZLER.

**Arcturus Radio Tube Comp.**, V. St. A., *Lichtelektrische Zelle*. Eine Anode aus Cu, das einen Überzug aus Cu<sub>2</sub>O besitzt, u. eine Kathode aus einem elektropositiven Metall oder eine Metallegierung, z. B. aus Zn-Amalgam, befindet sich in einer Lsg. von NH<sub>4</sub>Cl oder ZnCl<sub>2</sub>, der viscose Fll., z. B. Glycerin oder Lsgg. von Gummi arabicum oder Tragantgummi, zugesetzt werden können. Der innere Widerstand des Elementes bleibt konstant, so daß der Widerstand der Zelle, wenn die Belichtung aufhört, auf seine ursprüngliche Größe zurückgeht. (F. P. 681 623 vom 11/9. 1929, ausg. 16/5. 1930. A. Prior. 17/9. 1928.)

GEISZLER.

**Arcturus Radio Tube Co.**, V. St. A., *Lichtelektrische Zelle*. In einer Röhre, die soweit ausgepumpt ist, daß in ihr keine Ionisation eintritt, befinden sich 3 Elektroden; Anode, Kathode u. Gitter. Das Gitter besteht aus Cu, das mit einer lichtempfindlichen kristallinen Schicht einer Cu-Verb., z. B. von Cu<sub>2</sub>O, überzogen ist. Die Zelle besitzt hohe Lichtempfindlichkeit. (F. P. 683 107 vom 11/10. 1929, ausg. 6/6. 1930. A. Prior. 18/10. 1928.)

GEISZLER.

#### IV. Wasser; Abwasser.

**R. Klein**, *Salzgehalt in Speisewasser. Sein Einfluß auf den Laugenablaß am Kessel*. Die Enthärtung von carbonat- u. sulfatreichem Rohwasser wird nach 4 verschiedenen Verff. beispielsweise durchgeführt. Die hierbei eintretenden Laugen- u. Wärmeverluste werden erläutert. (Wärme 53. 377—82. 398—402. 31/5. 1930 Bochum.)

SPLITTGERBER.

**Heinrich Günther**, *Bariumaluminat, ein neues Enthärtungsmittel für Kesselspeisewasser*. Vf. empfiehlt für die Wasserenthärtung den Zusatz von Bariumaluminat als vorteilhaft, wenn auch der Preis zurzeit noch sehr hoch ist. (Feuerungstechnik 18. 138—39. 15/7. 1930.)

SPLITTGERBER.

—, *Wasserenthärtung*. Empfehlung des Permutitverf. für den Färbereibetrieb. (Ztschr. ges. Textilind. 33. 455. 25/6. 1930.)

SPLITTGERBER.

**Paul Hansen**, *Entwicklung in der Wasserreinigungspraxis*. Zusammenstellung der letzten Verbesserungen in der Wasserreinigung (Absitzen, Ausflocken, chem. Vorbehandlung, Filtrieren, Chlorieren, Geruchs- u. Geschmacksbeseitigung). (Engin. News-Record 104. 839—43. 22/5. 1930. Chicago.)

SPLITTGERBER.

**Charles P. Hoover**, *Fortschritte und Aussichten in der Wasserreinigung*. Vf. behandelt die W.-Reinigung mit Kalk u. Fortnahme des Überschusses durch Carbonisieren, sowie die Kombination dieser Verff. mit der Enthärtung durch Basenaustausch. (Engin. News-Record 104. 843—46. 22/5. 1930. Columbus [Ohio].)

SPLITTGERBER.

**George R. Spalding**, *Aktivierete Kohle zur Geruchsbeseitigung in Wasserreinigungsanlagen*. Geringe Mengen aktivierter Kohle, fein verteilt, sind in Verbindung mit dem üblichen Alaunflockungsprozeß ein gutes Mittel zur Beseitigung des von Mikroorganismen, Phenolen usw. herrührenden Geruches. (Journ. Amer. Water Works Assoc. 22. 646—48. Mai 1930. New Milford [N. J. Hackensack Water Company].)

SPL.

**L. O. Williams**, *Betriebsstörung durch Rotfärbung des Wassers und Abhilfe in West Palm Beach*. Die auf Fe-Lsg. zurückzuführende Trübung wurde durch Kalkdosierung beseitigt. (Journ. Amer. Water Works Assoc. 22. 791—95. Juni 1930. West Palm Beach.)

SPLITTGERBER.

**J. H. Bechhold**, *Über ein natürliches Mineralwasser und dessen Nachahmung*. Vf. erörtert an Hand eines besonderen Falles die Frage, ob ein künstliches Mineral-



wasser die gleiche physiol. Wrkg. auf den Organismus haben könne wie ein natürliches der Quelle entnommenes W. u. kommt zu dem Ergebnis, daß die Grundbedingung hierfür vollkommene Übereinstimmung der chem. wie physikal. Eigg. beider sei, was jedoch in Hinsicht auf viele, natürlichem W. eigentümliche Faktoren (z. B. stets gleiches Ionenverhältnis, Aktivität der im natürlichen W. gel. Ferrosalze, physiol. Wrkg. geringst vorhandener Bestandteile, katalyt. Wrkg. natürlichen Mineralwassers etc.) einem künstlichen W. zu erreichen mit solcher Präzision unmöglich ist. Selbst das auf Flaschen gefüllte natürliche Mineralwasser zeigt nach längerem Lagern nicht mehr in allen Punkten die gleiche Zus. wie das der Quelle direkt entnommene W. (durch Ausflocken des Eisens u. anderer Bestandteile). Dem auf Flaschen gefüllten u. gelagerten natürlichen W. war das künstliche jedoch in mancher Hinsicht überlegen durch größere Ähnlichkeit seiner Zus. mit dem natürlichen W. der Quelle. (Ztschr. ges. physikal. Therapie Abt. A. 37. 223—36. 1929. Sep.) STOCK.

**Luigi Gabbano**, *Über Desinfektion der künstlichen Mineralwässer mittels Natrium-superoxyd*. Vf. teilt das Ergebnis erfolgreicher Verss. mit Natriumsuperoxyd (30 mg/l) zur Desinfektion von künstlichen Mineralwässern unter Befügung erläuternder Tabellen mit. (Ztschr. Hyg., Infekt.-Krankh. 111. 372—79. 24/6. 1930. Genua.) SPLITTGERBER.

**E. F. Eldridge**, *Studien über biochemischen Sauerstoffbedarf von gewerblichen Abwässern*. Verss. in Papiermühlen, Molkereien u. Rübenzuckerfabriken zeigen, daß eine allgemeine Kurve für die Abwasseroxydation unmöglich ist. (Engin. News-Record 105. 12—13. 3/7. 1930. East Lansing, Mich.) SPLITTGERBER.

**R. Köhler**, *Untersuchungen über den Jodgehalt des Abwassers*. Unterss. über den Jodgeh. der städt. Abwässer u. etwaige Ausnutzung des durch die Abwässer mitgeführten Jods für die Landwirtschaft mit besonderer Berücksichtigung der Abwässer der Stadt Berlin. (Ztschr. angew. Chem. 43. 503—07. 14/6. 1930. Berlin.) SPL.

**Karl Buchner**, *Abwasserreinigung und Schlammverrieselung (Dreistöckige Kläranlage)*. Ergebnis eines Verss., durch Einschalten eines Ausscheiderraumes mit Fettsammelbecken die Klärwrkg. der Emscherbrunnen zu verbessern. Darlegung der Vorteile der Schlammverrieselung gegenüber der Trockenschlammdüngung in den alten Rieselferff. (Gesundheitsing. 53. 361—64. 7/6. 1930.) SPLITTGERBER.

**Bützler**, *Die Reinigung der Abwässer von Schlacht- und Viehhöfen*. Nach kurzer Beschreibung der mechan. Abwasserreinigung im Schlachthof zu Köln bespricht Vf. ganz allgemein die chem. u. biolog. Klärung. (Gesundheitsing. 53. 391—92. 21/6. 1930. Köln.) SPLITTGERBER.

**J. Westford Cutler** und **Frank W. Green**, *Betriebserfahrungen mit einem neuen automatischen Registrier- und Kontrollapparat zur Messung des Chlorüberschusses*. Beschreibung des App. u. Mitteilung der erfolgreichen Arbeitsweise im Betriebe. (Journ. Amer. Water Works Assoc. 22. 755—66. Juni 1930. Newark [N. Y.] bzw. Little Falls.) SPLITTGERBER.

**G. W. Burke**, **Max Levine** und **G. H. Nelson**, *Bemerkungen zur Bestimmung von Nitraten*. Die Reduktionsmethode schließt Nitrate u. Nitrite ein. Nitrite werden durch Kochen in stark alkal. Lsg., selbst bei Ammoniaküberschuß, nicht zerstört. (Journ. Amer. Water Works Assoc. 22. 679—84. Mai 1930. Ames [Iowa].) SPL.

**Gustav Friedrich**, **Allstedt**, **Helme**, *Verfahren zum Reinigen von Gegenständen aller Art von Kessel- oder Wasserstein u. dgl.*, bestehend in deren Behandlung mit gärender, aus Melasse hergestellter Zuckerlsg. von etwa 0,5—1% Zuckergeh. — Z. B. wird ein Dampfkessel, nachdem er außer Betrieb gesetzt worden ist, entschlämmt, dann wieder mit W. gefüllt, bis zu einem Fehllaß von etwa 25 cm von oben. Hierzu gibt man Melasse, so daß der fl. Inhalt etwa 1% Zucker enthält. Darauf wird der Kesselinhalt auf 30—40° erwärmt u. der Gärung überlassen. Nach 2—4 Wochen ist der Kessel und Wasserstein durch die Gärungsprodd. gelöst worden. (D. R. P. 502 315 Kl. 85b vom 12/6. 1929, ausg. 12/7. 1930.) M. F. MÜLLER.

**George Lucas Adamopoulos** und **Gregory Dimitri Michal**, *Sydney, Australien, Herstellung von Mineralwasser durch Auflösen einer Vielzahl von anorgan. Salzen in W. u. durch Zugabe von NaHCO<sub>3</sub> u. HCl, sowie von freier CO<sub>2</sub>*. Von den Salzen seien insbesondere genannt, NaCl, MgCl<sub>2</sub>, LiCl, KCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sowie Jodide, Bromide, Nitrate, Phosphate u. a. (Aust. P. 17 157/28 vom 3/12. 1928, ausg. 31/12. 1929.) M. F. MÜLLER.

**La Destillation**, **Frankreich**, *Apparatur zur Gewinnung von destilliertem Wasser unter Ausnutzung der Sonnenenergie als Wärmequelle u. unter Anwendung eines par-*



tiellen Vakuums, das durch Auslaufen der höher gelegenen Kondensations- u. Vorlagegefäße u. Rohrleitungen eventuell unter Zuhilfenahme einer Handpumpe erzeugt wird. Die Verdampfung findet in Lamellenradiatoren statt, durch die das W. in ununterbrochenem, je nach der Tagestemp. geregeltm Strome hindurchgeleitet wird. An Hand einer Zeichnung ist die Apparatur beschrieben. (F. P. 681 193 vom 4/1. 1929, ausg. 9/5. 1930.) M. F. MÜLLER.

**Friedrich Sierp und Franz Fries**, Essen, *Verfahren zum Reinigen von Abwasser mit belebtem Schlamm* in einer zwei- oder mehrstufigen Anlage gemäß Patent 486 071, bei dem der Schlamm im Gegenstrom von Stufe zu Stufe fortbewegt wird, so daß der wirksamste Schlamm zuerst an der Abflußseite arbeitet u. dann dem Zufluß zuwandert, dad. gek., daß der im Gegenstrom fortbewegte belebte Schlamm in an sich bekannter Weise mit Sieben gewonnen wird. An Hand einer Zeichnung ist die Apparatur u. der Gang des Verf. beschrieben. (D. R. P. 501 530 Kl. 85c vom 11/12. 1926, ausg. 3/7. 1930. Zus. zu D. R. P. 486 071; C. 1930. I. 723.) M. F. MÜLLER.

**C. R. Farrer**, Birmingham, *Apparatur zur Reinigung von Abwässern*, insbesondere von Garagenabwässern, zwecks Abtrennung von Bzn., Öl, Teer, bestehend aus einem Behälter, der durch versetzte Überlaufentrennwände in mehrere Abteilungen unterteilt ist, die mit Koks gefüllt sind, um die abzutrennenden Prodd. zurückzubehalten. An Hand einer Zeichnung ist die Apparatur u. der Gang des Verf. beschrieben. (E. P. 328 910 vom 5/11. 1928, ausg. 5/6. 1930.) M. F. MÜLLER.

## V. Anorganische Industrie.

**I. E. Adadurow und R. J. Wajnschenker**, *Kein Platin enthaltender Katalysator für die Salpetersäurefabrikation*. Es wurde versucht, einen gegen Gifte unempfindlichen Katalysator für die  $\text{NH}_3$ -Oxydation zu  $\text{HNO}_3$  herzustellen. Der 2,7 Moll.  $\text{SnO}_2$ , 2,7 Moll.  $\text{CaO}$  u. 1 Mol.  $\text{SiO}_2$  enthaltende Katalysator wurde folgendermaßen hergestellt:  $\text{SnCl}_4$ -Lsg. wurde mit  $\text{KOH}$  behandelt. Der Nd. wurde nach Auswaschen in  $\text{K}_2\text{SnO}_3$  übergeführt, dessen wss. Lsg. portionsweise in eine  $\text{CaCl}_2$ - u. Wasserglaslsg. eingetragen wurde. Der Nd. wurde nach Waschen u. Trocknen zu  $1\frac{2}{3}$ —2 mm  $\times$  3—3,5 mm-Zylindern geformt; er besaß große mechan. Widerstandsfähigkeit. Bei Durchleiten von 6—7,5 l Gas/Stde. u. einem  $\text{NH}_3$ -Geh. des Gases von ca. 7% über eine Katalysatorschicht von 55 mm wurden folgende Resultate erzielt: 535°, Umwandlung 18,5%, 600° 26,5%, 637° 47,0%, 650° 60,2%, 680° 81,5%, 700° 47,0%, 710° 41,45%, 730° 34,8%, 740° 43,0%, 760° 65,2%, 780° 50,9%, 790° 38,0% Umwandlung. Zwischen 500—535° bilden sich größere Mengen  $\text{HNO}_2$ ; zwischen 650—710° bildet sich dagegen ausschließlich  $\text{HNO}_3$ . Oberhalb 710° findet wiederum Nitritbdg. statt. Zwischen der  $\text{NH}_3$ -Konz. des Gases u. der Gasdurchleitungsgeschwindigkeit einerseits u. der Umwandlung in  $\text{HNO}_3$  andererseits herrschen folgende Beziehungen: Jedem Katalysator ist ein ganz bestimmtes Umwandlungsvermögen eigen. Für jeden Katalysator bestehen ganz bestimmte optimale Bedingungen des Druckes, der Temp., der Geschwindigkeit u. Konz. des Gasgemisches, unter denen die Aktivität des Katalysator u. somit die Größe der Umwandlung unverändert bleiben, graph. also eine Gerade ergeben. Bei 680—700°, einer Gasgeschwindigkeit von 10 l/Stde. u. 7%  $\text{NH}_3$ -Geh. wurden mit dem untersuchten Sn-Katalysator folgende Ergebnisse erzielt: Bei einer Länge der Katalysatorschicht von 200 mm 44,0%, bei 150 mm 47,0%, bei 115 mm 47,0%, bei 55 mm 81,5% u. bei einer Katalysatorschicht von 30 mm 10,0% Umwandlung. Unter sonst gleichen Bedingungen folgt aus den bei 700—710° ausgeführten Verss., daß die Erhöhung der Gasgeschwindigkeit zur Erniedrigung der Ausbeute an  $\text{HNO}_3$  führt; das Optimum wird gleichzeitig nach der Richtung höherer  $\text{NH}_3$ -Konz. des Gasgemisches verschoben. (Ukrain. chem. Journ. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal] 5. Techn. Teil. 1—26. 1930. Odessa, Chem.-Radiol. Inst.) SCHÖNFELD.

**N. D. Pelich**, *Chemisches Gleichgewicht: Calciumphosphat, Ammoniak und Ammoniumcarbonat*. Vf. untersuchte im Hinblick auf die Bedeutung der Bldg. von  $\text{NH}_4$ -Phosphat aus Superphosphaten („Amphos“) die Bedingungen der Umsetzung von  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{CaHPO}_4$ ,  $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  u.  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  mit  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  u.  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{HCO}_3$ , auch in Ggw. von  $\text{CO}_2$  u. überschüssigem  $\text{NH}_3$ . Vorläufig wird nur über die mit  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  u.  $\text{CaHPO}_4$  erzielten Ergebnisse berichtet.  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  setzt sich mit  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  leichter zu  $\text{NH}_4$ -Phosphat um als  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , u. letzteres reagiert leichter mit dem Phosphat in Abwesenheit freier  $\text{CO}_2$ . In Ggw. von  $\text{NH}_3$  reagiert  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  schwieriger mit  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  als ohne  $\text{NH}_3$ . Die Ausbeute an  $\text{NH}_4$ -Phosphaten



steigt nicht proportional der  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Konz.; jedoch wird die maximale  $\text{NH}_4$ -Phosphatausbeute um so schneller erreicht, je höher die  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Konz. ist. Hierauf nimmt die Ausbeute an gel.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  wieder ab, wahrscheinlich infolge Ausscheidung von  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ . Die Umsetzung zwischen  $\text{CaHPO}_4$  u.  $\text{NH}_4\text{OH}$  erfolgt mit dreifacher Ausbeute im Vergleich zu  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .  $\text{NH}_4\text{OH}$  reagiert mit  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  besser als  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , aber weniger gut als  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Selbst konz. Lsgg. von  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  bilden in Lsgg. von 0,97 Mol.  $\text{NH}_3$ -Konz. kein  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ , bei höheren  $\text{NH}_3$ -Konz. fällt  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$  aus. (Journ. angew. Chem. [russ.: Shurnal prikladnoi Khimii] 3. 351—60. 1930.)

SCHÖNFELD.

**G. Jakowkin**, Löslichkeit von Natriumsulfat in wässrigen Ammoniaklösungen. Es wurde die Löslichkeit von wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in Lsgg. von 5—35 g  $\text{NH}_3$  in 100 g W. bei 25—50° untersucht. Bei einem  $\text{NH}_3$ -Geh. von 15 g in 100 g W. ist der Einfluß der Temp. auf die Löslichkeit des  $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0$ . In 0—15°/g. Lsgg. nimmt die Löslichkeit bei zunehmender Temp. etwas ab. In Lsgg. von 15—35 g  $\text{NH}_3$  in 100 g W. nimmt die Löslichkeit des Sulfats mit der Temp. zu, etwa um 15,5% bei einer Temp.-Erhöhung von 30 auf 50°. Im allgemeinen ist also der Einfluß der Temp. auf die Löslichkeit des  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  gering; viel größer ist der Einfluß der  $\text{NH}_3$ -Konz. Bei einer Erhöhung der  $\text{NH}_3$ -Konz. um 5 g in 100 g sinkt, bei 30°, die Löslichkeit um 35—41,5%, u. in einer Lsg. von 35 g  $\text{NH}_3$  in 100 W. ist  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  nur zu 2% l. Für die Entwässerung des  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{NH}_3$ -Dämpfen ist 25—30° die günstigste Temp., auf Zusatz von 12,5—15%  $\text{NH}_3$  fällt wasserfreies Sulfat aus, während die Löslichkeit 8,5—12,9 g in 100 g beträgt. Die geringe Löslichkeit des  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bei relativ geringer  $\text{NH}_3$ -Konz. läßt die Entwässerung des Glaubersalzes mittels  $\text{NH}_3$  als das prakt. geeignetste Verf. erscheinen. (U. S. S. R. Scient.-techn. Dpt. Supreme Council National Economy Nr. 214. Transact. Inst. Appl. Chem. Nr. 8. 5—13. 1927. Moskau.)

SCHÖNFELD.

**I. Lilejew**, Gewinnung von reinem Aluminiumoxyd aus Tichwiner Bauxiten. Vf. hat die verschiedenen Verf. zur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Herst. bei Tichwiner Bauxit nachgeprüft. Die angewandten Bauxite enthielten  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u.  $\text{SiO}_2$  im Verhältnis 3,31, 2,32 u. 8,4. Die besten Resultate wurden bei Anwendung der von JAKOWKIN modifizierten Methode von MÜLLER (D. R. P. 12 947) erhalten. Sie besteht in folgendem: Der Bauxit wird mit Soda im Verhältnis 1 Mol.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 1 Mol.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  u. 1 Mol.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 1 Mol.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  u. mit Kreide im Verhältnis  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :  $\text{CaCO}_3 = 1,5$ —2 vermischt. Das Glühen wird bei 875—925° in der Oxydationsflamme vorgenommen. Das Auslaugen erfolgt bei 90°; bei Zimmertemp. erhält man ein durch  $\text{SiO}_2$  stark verunreinigtes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Die Ausscheidung des  $\text{Al}(\text{OH})_3$  aus der Aluminatlg. erfolgt durch fraktionierte Sättigung mit  $\text{CO}_2$ . Es gelingt so, aus dem Bauxit 85—90% des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu gewinnen. Das gewonnene  $\text{Al}_2\text{O}_3$  enthält zu  $\frac{1}{3}$  0,1%, das zweite Drittel enthält 0,3, das letzte über 0,3%  $\text{SiO}_2$ . (U. S. S. R. Scient.-techn. Dpt. Supreme Council National Economy Nr. 214. Transact. Inst. Appl. Chem. Nr. 8. 14—38. 1927. Moskau.)

SCHÖNFELD.

**National Laboratories Corp.**, Pendleton, Indiana, übert. von: **Dean W. Davis** und **Thomas M. Hardy**, Pendleton, *Ozon*. Der Ozonisator besteht aus einer geschlossenen mit primären u. sekundären Wicklungen versehenen Transformatorspule, aus zwei Gruppen voneinander isolierter Kondensatorplatten, die vertikal angeordnet u. zwischen dem oberen u. unteren Ende mit Löchern versehen sind. Beide Gruppen sind mit der Sekundärwicklung in zweckentsprechender Weise verbunden u. mit einer isolierenden Wandung umgeben. (A. P. 1 768 891 vom 26/6. 1929, ausg. 1/7. 1930.)

DREWS.

**Raymond F. Bacon**, Bronxville, *Gewinnung von Schwefel aus Pyriten*. Man läßt auf Pyrite bei Temp. von 400—700° abwechselnd mit O angereicherte Luft u. W.-Dampf einwirken. Der in den entweichenden Gasen enthaltene S wird kondensiert; die aus der Kondensationsanlage entweichenden Gase werden in den Prozeß zurückgeführt. (A. P. 1 769 819 vom 2/6. 1927, ausg. 1/7. 1930.)

DREWS.

**A. S. Malmindustri**, *Konzentrierte bzw. flüssige schweflige Säure*. Bei der Herst. von konz. u. fl.  $\text{SO}_2$  aus  $\text{SO}_2$ -haltigen Gasgemischen durch Absorption in Fl. unter Druck u. Verflüchtigen aus den Fl. durch Druckverminderung oder Erhöhung der Temp. werden derartige Bedingungen der Absorption, namentlich der Temp. u. des Druckes innegehalten, daß das Verhältnis: Vol.-%-Geh.  $\text{SO}_2$  im Gasgemisch zu dem von der Fl. absorbierten Gew.-%-Geh.  $\text{SO}_2$  mindestens 2:3 beträgt, so daß wenn das Gasgemisch 18 Vol.-%  $\text{SO}_2$  enthält, die  $\text{SO}_2$ -Lsg. mindestens 12 g  $\text{SO}_2$  in 100 g



Lsg. enthält. (Poln. P. 10 471 vom 19/4. 1928, ausg. 25/9. 1929. D. Prior. 22/4. 1927.) SCHÖNFELD.

**Du Pont Ammonia Corp.**, Wilmington, Delaware, übert. von: **Roger Williams**, Wilmington, Delaware, *Apparat zur Durchführung exothermischer Gasreaktionen*. Die gasförmigen Rk.-Prodd. werden durch die Kontaktmasse geleitet, jedoch in indirekter Berührung damit. Die abziehenden Gase stehen im Wärmeaustausch mit den Frischgasen. Der App. eignet sich zur Durchführung der  $NH_3$ -Synthese. (A. P. 1 769 873 vom 6/11. 1925, ausg. 1/7. 1930.) DREWS.

**General Chemical Co.**, New York, übert. von: **Raymond C. Benner**, Bayside, und **Arthur H. Henninger**, Flushing, *Ammoniumsulfat*. Man erhitzt eine  $(NH_4)_2SO_4$  u.  $NH_4HSO_4$  enthaltende Lsg. auf ca.  $200^\circ$  unter einem Druck von ca. 50 at. (A. P. 1 769 938 vom 30/6. 1926, ausg. 8/7. 1930.) DREWS.

**Gesellschaft für Kohlentechnik m. b. H.**, Dortmund, *Reinigen von Ammoniumcarbonat*, dad. gek., daß nach Zers. u. Reinigung des festen, rohen Salzes die zuerst entstehenden kohlensäurereichen Gase in einer  $NH_3$  oder  $NH_4 \cdot H \cdot CO_3$  enthaltenden Lsg. aufgefangen werden, die zweckmäßig durch Aufnahme der bei der vorangegangenen Zers. zuletzt entwickelten ammoniakreichen Anteile hergestellt wurde. — Es werden von Verunreinigungen freie Erzeugnisse gewonnen. (D. R. P. 502 675 Kl. 12k vom 28/5. 1926, ausg. 14/7. 1930.) KÜHLING.

**Chemieverfahren-Ges.**, Bochum, *Behandeln von Phosphaten*. Man zersetzt Rohphosphate mit  $HNO_3$  u.  $K_2SO_4$ . Zu der vom ausgefallten  $CaSO_4$  befreiten Lsg. gibt man  $MgCO_3$  oder  $Mg(OH)_2$  oder  $MgO$  oder auch Mischungen dieser in solcher Menge, daß die Hauptmenge des Phosphates als reines krystallin.  $MgHPO_4$  abgeschieden wird. Die Mutterlauge wird mit weiteren Mengen  $MgCO_3$  behandelt, um die restliche  $H_3PO_4$  als  $Mg_3(PO_4)_2$  abzutrennen. Letzteres kann zur Fällung des  $MgHPO_4$  Verwendung finden. Aus der Restlauge kann durch Konz. oder Köhlen  $KNO_3$  gewonnen werden. (E. P. 329 939 vom 11/10. 1929, ausg. 19/6. 1930. Prior. 28/11. 1928.) DREWS.

**T. A. Goskar**, Somerset, *Aktive Kohle*. Nicht dest. C-haltiges Material, z. B. Torf, wird zu Kügelchen geformt u. in eine vertikal angeordnete Kammer gefüllt. Hier erfolgt zunächst die Trocknung durch h. Luft oder andere geeignete Gase. Die trockne Dest. geschieht durch unmittelbare Berührung mit den h. aus der Aktivierungsstufe stammenden Gasen. Die Aktivierung selbst erfolgt durch h. Gase, wie O. (E. P. 329 630 vom 19/2. 1929, ausg. 19/6. 1930.) DREWS.

**Holzverkohlungs-Industrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Durchführung katalytischer Reaktionen*. Die gasförmigen Rk.-Komponenten werden in mit Kontaktmasse gefüllte Behälter geleitet, die im Innern durch zwei parallele oder fast parallele Wände unterteilt sind. Der Abstand dieser Wände voneinander ist gering im Vergleich zum Durchmesser des Gefäßes. Der auf diese Weise innerhalb der Kontaktm. geschaffene Durchgang dient zum Wärmeaustausch. Die Vorr. eignet sich sowohl für die Durchführung exothermer als auch endothermer Rkk. Erwähnt ist die Herst. von  $H_2$  aus CO u. W.-Dampf. (F. P. 683 352 vom 15/10. 1929, ausg. 11/6. 1930. D. Prior. 28/11. 1928.) DREWS.

**L'Air Liquide, S. A. pour L'Étude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude**, Paris, *Gewinnung von Wasserstoff*. Zu E. P. 175 605; C. 1922. II. 1207 ist noch nachzutragen, daß dem verdichteten  $H_2$  vor seiner Entspannung ein verdichtetes, k., leichter verflüssigbares Gas, z. B.  $N_2$ , zugesetzt wird. (Oe. P. 118 317 vom 15/2. 1922, ausg. 10/7. 1930. F. Prior. 17/2. 1921.) DREWS.

**Österreichische Chemische Werke G. m. b. H.**, Wien, *Herstellung von Natrium- und Kaliumhydrid*. Die Alkalimetalle werden in Ggw. von festen u. bei der Rk. fest bleibenden Verteilungs- u. Verdünnungsmitteln, wie z. B. Alkalichlorid, -carbonat o. dgl., bei Temp. von  $200$ — $250^\circ$  der Einw. von H unterworfen. KH selbst kann als Verdünnungsmittel für das Alkalimetall dienen. Die Rk. kann kontinuierlich in einem Drehrohr durchgeführt werden. (Oe. P. 118 212 vom 13/9. 1926, ausg. 25/6. 1930.) DREWS.

**Hans Müller**, Berlin-Ruhleben, *Verfahren zur Herstellung von Hydriden der Alkali- und Erdalkalimetalle für Glühkathoden*, dad. gek., daß Oxyde der Alkali- oder Erdalkalimetalle unter Zumischung von stark sauerstoffaffinen Substanzen, z. B. Mg oder Al in Ggw. von  $H_2$  erhitzt werden. — Die Stoffe sollen eine günstige Einw. auf die spez. Elektronenemission besitzen. (D. R. P. 499 847 Kl. 21g vom 29/6. 1926, ausg. 17/6. 1930.) GEISZLER.



Dow Chemical Co., Midland, Michigan, übert. von: Albert Kelvin Smith, Midland, und Carl F. Prutton, East Cleveland, Ohio, *Reinigen von Magnesiumchlorid*. Geringe Mengen  $\text{CaCl}_2$  enthaltendes  $\text{MgCl}_2$  wird gereinigt, indem man die entsprechende Lsg. der Chloride unter vermindertem Druck bei ca.  $120^\circ$  konz., bis die Lsg. in bezug auf  $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  annähernd gesätt. ist. Die erhaltenen Krystalle von Tachydrit,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , werden von der  $\text{MgCl}_2$  enthaltenden Lauge getrennt. (A. P. 1 768 797 vom 13/10. 1923, ausg. 1/7. 1930.) DREWS.

Mathieson Alkali Works, New York, übert. von: R. B. Mac Mullin und M. C. Taylor, Niagara Falls, *Hypochlorite*. Das für Bleichzwecke verwendbare Tripelsalz  $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot \text{NaOCl} \cdot \text{NaCl} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  wird erhalten, indem man zu einer chlorierten Kalklsg., die also  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  u.  $\text{CaCl}_2$  enthält,  $\text{NaCl}$  gibt, u. zwar bei unterhalb  $0^\circ$  liegenden Temp., vorzugsweise bei  $-10^\circ$ . Das Tripelsalz ist unterhalb  $22^\circ$  stabil. (E. P. 329 896 vom 12/7. 1929, ausg. 19/6. 1930. Prior. 29/12. 1928.) DREWS.

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

A. Simon und W. Vetter, *Systematische Untersuchungen über das Verhalten von löslichen Salzen in Tonen, ein Beitrag zur Frage der Ausblühungen*. III. Mitt. *Über die Auswaschbarkeit der einzelnen Salze nach dem Brennen aus dem Ton und über den Einfluß der Brenndauer*. (II. vgl. C. 1930. I. 3821.) Es wurde das Verh. von Gips in verschiedenen hoch gebrannten Ziegeltonen gegen W. untersucht. Es zeigte sich, daß sowohl totgebrannter, wie auch Estrichgips im Ziegelton unter den Bedingungen im Soxhlet genügend leicht l. sind, um die Erscheinung des Ausblühens hervorzurufen, u. deshalb die Auffassung von der Unschädlichkeit des Gipses nicht zutrifft. Auslaugeverss. von Chloriden ( $\text{KCl}$  u.  $\text{NaCl}$ ) u. Sulfaten ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ) aus gebranntem Ziegelton ergaben, daß die Chloride am leichtesten, aber auch die Sulfate so leicht l. sind, daß sie unter der Wechselwrg. von Regen u. Sonne bei genügender Konz. Veranlassung zu Ausblühungen geben können. — Die Unters. des Einflusses der Brenndauer auf das Verh. der Salze ergab, daß sich der Hauptzerfall eines Salzes in den ersten 4 Brennstunden vollzieht u. eine Verlängerung der Brenndauer bei gleicher Temp. meist nur eine sich in geringen Ausmaßen haltende weitere Zers., bzw. Umsetzung, bedingt. (Ber. Dtsch. keram. Ges. 11. 313—24. Juni 1930. Stuttgart, Techn. Hochschule.) KLEVER.

C. R. Platzmann, *Zemente, schädliche Einwirkungen und deren Verhütung*. (Chem. Apparatur 16. Korrosion 4. 37—38. 44—46. 1929. Chem. Apparatur 17. Korrosion 5. 2—3. 1930.) SALMANG.

H. J. van Royen und Hubert Grewe, *Die chemische Untersuchung von feuerfesten Stoffen*. III. (II. vgl. C. 1929. I. 1492.) Die bisher bekannt gewordenen Verff. zur Chromerzsteinunters. sind für Eisenhüttenlaboratorien wenig geeignet, da sie zu zeitraubend u. im allgemeinen unbefriedigend sind. Die Vorschrift von TREADWELL (vgl. Lehrbuch d. anal. Chem. 1923, S. 435): nach dem Aufschließen der Probe u. Abscheiden der  $\text{SiO}_2$  Trennung von Cr, Al u. Fe von Mn nach dem  $\text{BaCO}_3$ -Verf., Lösen der Hydroxyde in  $\text{HCl}$ , Oxydation der stark alkal. Lsg. u. Fällung von Fe u. Al mit  $\text{NH}_3$  in schwach salpetersauer gemachter Lsg., birgt die Gefahr, daß beim Ansäuern etwas Chromat reduziert werden kann, so daß Oxydation u. Fällung mindestens dreimal wiederholt werden müssen, u. daß die Fällung von Al in Ggw. von viel Alkalisalzen nicht vollständig ist. Die Oxydation des Cr in  $\text{NH}_3$ -Lsg. mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Verf. von CARNOT, vgl. LUNGE-BERL, Chem.-techn. Unters.-Methoden, Bd. 2, 1922, S. 150) ist unvollständig u. muß ebenfalls mindestens dreimal wiederholt werden. Ähnlich verhält es sich mit anderen vorgeschlagenen Verff. Der Vers., Cr u. Al als Phosphate zu fällen, mißlang. Nach eingehenden Unters. empfehlen Vff. folgende Arbeitsweise zur Analyse von Chromerzstein. Bei der Einzelbest. des  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Geh.: Aufschluß mit  $\text{Na}_2\text{O}_2$  u. Verarbeitung der Schmelze nach den Richtverff. des Chemikerausschusses für die Cr-Best. in Ferrochrom (vgl. C. 1922. II. 915). Bei der Gesamtanalyse wird die Probe mit Soda im Platintiegel aufgeschlossen (der Aufschluß mit  $\text{Na}_2\text{O}_2$  im Silbertiegel nach DITTLER [vgl. C. 1928. I. 1556]) ist zu verwerfen, da dabei ein Teil des  $\text{SiO}_2$ , bei dem zu fallenden  $\text{AgCl}$  bleibt u. sich so der Best. entzieht, die Schmelze in  $\text{HCl}$  gel.,  $\text{SiO}_2$  abgeschieden u. in bekannter Weise bestimmt, der Rückstand vom Abrauchen des  $\text{SiO}_2$  mit Na-K-Carbonat aufgeschlossen, in verd.  $\text{HCl}$  gel., zur Hauptlsg. gegeben u. durch Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  Pt gefällt u. abfiltriert. In einem Teile des Filtrats werden Cr, Al, Fe u. Mn mit  $\text{NH}_3$  (Filtrat mit Br-W. kochen!) oder  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  zweimal gefällt u. als Oxyde gewogen, in weiteren ali-



quoten Teilen des Filtrats werden dann das Cr nach PHILIPS (vgl. Stahl u. Eisen 27 [1907]. 1164) u. das Fe mit  $TiCl_3$  titrimetr. bestimmt. Zur Mn-Best. wird 1 g der Probe mit HF u.  $H_2SO_4$  abgeraucht, der Rückstand mit  $K_2Na_2CO_3$  aufgeschlössen, in HCl gel. u. Mn nach VOLHARD-WOLFF bestimmt.  $Al_2O_3$  wird aus der Differenz berechnet. Der Kalk wird in bekannter Weise im Filtrat der  $NH_3$ - bzw.  $(NH_4)_2S$ -Fällung als Oxalat gefällt u. titriert, das  $MgO$  als Pyrophosphat bestimmt. — Vff. konnten bei dieser Gelegenheit erneut die Feststellungen des Chemikerausschusses des Ver. d. Eisenhüttenleute bestätigen, daß bei der  $Al_2O_3$ -Best. das Phosphatverf. der  $NH_3$ -Fällung u. bei der  $MgO$ -Best. die Fällung in der Kälte der in der Wärme an Genauigkeit nicht nachstehen. (Arch. Eisenhüttenwesen 4. 17—21. Juli 1930. Dortmund-Hörde.) ROSEN.

**Robert-Paul-Francois-Victor Hamoir**, Frankreich, *Sicherheitsglas*. Die Vereinigung der Glasplatten mit den zwischen ihnen liegenden Folien aus Celluloid oder ähnlichen Stoffen wird unter gleichzeitiger Einw. von Vakuum u. Wärme vorgenommen. Danach wird das Glas wieder abgekühlt u. gegebenenfalls der Einw. von Druckluft oder einer mechan. Pressung ausgesetzt. (F. P. 673711 vom 23/8. 1928, ausg. 18/1. 1930.) ENG.

**British Safety Glass Co., Ltd.**, England, *Verbundglas*, gek. durch eine besondere Art der Verleimung. Man verwendet ein Lösungsm., das auf den Klebstoff u. gleichzeitig auch auf die eingelegte Zwischenfolie lösend wirkt. Man benutzt ferner Glasplatten, deren Oberfläche streifig oder runzelig gemacht worden ist u. schließlich die Einlagefolien im Rohzustand u. nicht etwa poliert. Beispiel: *Celluloseester* als Folie; Leim, Gelatine, Aluminium, Harz als *Klebstoff*;  $HCO_2H$ ,  $CH_3CO_2H$  als Lösungsm. (F. P. 677404 vom 25/6. 1929, ausg. 7/3. 1930. E. Prior. 30/6. 1928.) ENGEROFF.

**British Safety Glass Co., Ltd.**, England, *Verbundglas*, dad. gek., daß man als Zwischenfolie eine strukturlose, farblose, durchscheinende, biegsame Haut aus Cellulose oder ihren Abkömmlingen verwendet. Diese Haut kann mit Härtungsmitteln wie Formaldehyd nachbehandelt werden. Besonders geeignet ist Cellulose, die aus *Viscose*, Mg-Viscose oder Ammoniumviscose regeneriert ist. (F. P. 677674 vom 1/7. 1929 ausg. 13/3. 1930. E. Prior. 16/7. 1928.) ENGEROFF.

**British Safety Glass Co., Ltd.**, England, *Verbundglas* ohne besonderen Fugenverschluß, dad. gek., daß die Klebstoffe prakt. nicht trocknen, nicht flüchtig oder leicht flüchtig sind u. keine lösende Wrkg. auf die Einlagefolie ausüben. Die Klebstoffe können an sich hygroskop. sein. Man kann ihnen aber auch Stoffe wie  $CaCl_2$  oder  $ZnCl_2$  noch hinzufügen. (F. P. 677808 vom 3/7. 1929, ausg. 14/3. 1930. E. Prior. 16/7. 1928.) ENGEROFF.

**Du Pont Viscoloid Co.**, Amerika, *Verbundglas*, dad. gek., daß die Fugen zwischen den Glasplatten u. der Einlagefolie (Celluloseester) durch Aufbringen eines Metalles auf die Fugen selbst vergossen u. verstopft werden. Das Metall wird pulverförmig aufgetragen oder auf die Fugen gespritzt. (F. P. 676365 vom 7/6. 1929, ausg. 21/2. 1930. A. Prior. 16/6. 1928.) ENGEROFF.

**Vereinigte Stahlwerke Akt.-Ges.**, Deutschland, *Enteisenen anorganischer Stoffe*. Rohstoffe der Porzellanbereitung, der Herst. hitzebeständiger Gegenstände, Bauxit usw. werden von Eisenoxyden befreit durch Behandeln mit reduzierenden Gasen u. Umwandlung des entstandenen metall. Fe in  $Fe(CO)_5$  durch Erhitzen der mit den reduzierenden Gasen behandelten Rohstoffe in einem Strom von CO oder CO enthaltenden Gasen bei gewöhnlichem oder verstärktem Druck u. Temp. bis zu 200°. Die Umsetzung des Fe zu  $Fe(CO)_5$  kann durch Katalysatoren beschleunigt werden. (F. P. 682986 vom 9/10. 1929, ausg. 4/6. 1930. D. Prior. 12/10. 1928.) KÜHLING.

**Scheidhauer & Giessing Akt.-Ges.**, Bonn, *Herstellung von tongebundenen Erzeugnissen*. (D. R. P. P. 502777 Kl. 80b vom 5/12. 1925, ausg. 14/7. 1930. Zus. zu D. R. P. 487110; C. 1930. I. 1027; u. 502420 Kl. 80b vom 12/1. 1926, ausg. 10/7. 1930. Zus. zu D. R. P. 493462; C. 1930. I. 3096. — C. 1928. II. 1811 [Schwz. P. 125 658].) KÜH.

**Soc. an. des Chaux et Ciments de Lafarge et du Teil**, Frankreich, *Schmelzzement*. Der durch die Abgabe des Schmelzzementherst.-Verf. geheizten Zuführungsvorr. gemäß dem Hauptpatent sind mehrere Flammöfen angeschlossen, in welchen die Zementmischung geschmolzen wird. (F. P. 36403 vom 14/1. 1929, ausg. 7/6. 1930. Zus. zu F. P. 571329; C. 1924. II. 2080.) KÜHLING.

**Soc. an. des Chaux et Ciments de Lafarge et du Teil und Soc. d'Electro-Chimie, d'Electro-Metallurgie et des Acieries Electriques d'Ugine**, Frankreich, *Zementherstellung*. Die Rohstoffmischung wird einem senkrecht angeordneten Ofen



von oben her zugeführt, der von einem seitlich angeordneten Herd aus mit Feuergasen beheizt wird, welche die Rohmischung vorerhitzen u. entkohlen. Mit dem unteren Ende dieses senkrechten Ofens ist ein horizontal angeordneter elektr. Ofen verbunden, in dem das entkohlte Gut gesintert bzw. geschmolzen wird. (F. P. 683 037 vom 18/10. 1928, ausg. 5/6. 1930. E. Prior. 19/10. 1927.) KÜHLING.

**Louisville Cement Co.**, Louisville, V. St. A., *Betrieb von Drehrohrofenanlagen zum Brennen von Kalk.* (D. R. P. 502 637 Kl. 80c vom 30/10. 1927, ausg. 16/7. 1930. — C. 1929. II. 626 [E. P. 306 856].) KÜHLING.

„**Kolloidchemie**“ **Studiengesellschaft m. b. H.**, Hamburg, und **Joh. Benedict Carpzw.**, Börnsen, *Herstellung hydraulischer Bindemittel, Baustoffe, auch Düngemittelbestandteile, aus natürlich vorkommenden Calciumsulfaten oder techn. Gipsabfällen u. dem Schlick der Salz- u. Süßwässer, unter gleichzeitiger Gewinnung von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, dad. gek., daß ein inniges Gemenge aus den Ausgangsstoffen hergestellt, gegebenenfalls einige Zeit reifen gelassen u. dann erhitzt wird. — Das Erhitzen erfolgt zweckmäßig in Drehöfen bei 800—900°. (D. R. P. 502 894 Kl. 80b vom 10/2. 1927, ausg. 17/7. 1930.)* KÜHLING.

**Karl Friedrich**, Breslau, *Verfahren, um Gegenstände auf kaltem Wege mit einer glasartigen Schicht zu versehen*, 1. dad. gek., daß einem trockenen Zement- oder Kalkmörtelgemisch ein wss. Brei aus 3—10% Zellstoff mit 1/3% zweckmäßig h. gel. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als Anmachwasser zugemischt wird. — 2. dad. gek., daß der Beton nach seiner Erhärtung in bekannter Weise mit Farb-, Asphalt- oder Teerlsgg. getränkt u. gesätt. wird. — Die Erzeugnisse sind wärme- u. schalldicht. (D. R. P. 501 842 Kl. 80b vom 2/12. 1925, ausg. 4/7. 1930.) KÜHLING.

**Oskar von Körner**, Mauer bei Wien, *Plattenförmiger Werkstoff.* Holzplatten, deren Oberfläche durch Behandeln mit Kupferoxydammoniaklsg. klebrig gemacht worden ist u. geklühte u. entzundernde Metallplatten, deren Oberfläche durch Behandeln mit Barytwasser entgast ist, werden mittels eines Gemisches von Casein, Silicaten u. CaO im Verhältnis 8 : 2 : 1, sowie kleineren Mengen von ZnO, CaSO<sub>4</sub>, Alaun u. Glycerin unter einem Druck von 6—8 Atm. u. einer Temp. von mindestens 60° verbunden. (Schwz. P. 138 076 vom 18/6. 1928, ausg. 16/4. 1930. Oe. Prior. 3/4. 1928.) KÜHL.

**J. Muster**, Oberburg, Schweiz, *Bauplatten.* Gemahlene Schlacke, Holzmehl, Zement u. W. werden gemischt, die Mischungen noch feucht in Formen gebracht u. etwa 2 Monate lang in feuchten Kellern gelagert. Die Erzeugnisse sind besonders als Stallbodenplatten geeignet. (Schwz. P. 137 978 vom 1/3. 1929, ausg. 16/4. 1930.) KÜ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Porige Baustoffe.* Hydraul. Bindemittel werden unter Zusatz organ., besonders aromat. Sulfosäuren zu Schaum geschlagen, gegossen u. in bekannter Weise weiter behandelt. (F. P. 36 425 vom 22/1. 1929, ausg. 7/6. 1930. D. Prior. 5/5. 1928. Zus. zu F. P. 667 821; C. 1930. I. 729.) KÜ.

**Asphalteurs Français**, Frankreich, *Straßenbelagmasse.* Die M. besteht aus französisch. u. Trinidad-Asphalt, Mexphalt, Schiefer u. Steinkohlenteer, gepulvertem u. gekörntem Sandstein von 3 verschiedenen Korngrößen. Nach dem Aufbringen auf den Straßenboden wird die Oberfläche mit einer Lage von gekörntem Sandstein verschiedener Korngröße bedeckt. (F. P. 683 872 vom 24/10. 1929, ausg. 18/6. 1930.) KÜHLING.

**Hermann Heinrich Schröder**, Rijswijk, Holland, *Stampsasphaltartige Masse.* Ein lockerer Kalkmergel von hohem Gehalt an CaCO<sub>3</sub>, dessen D. etwa gleich der Hälfte der D. von dichtem Kalkstein ist, wird in zerkleinerter Form mit so viel Bitumen, welches nach amerikan. Prüfungsmethode eine Penetration von 50—300 besitzt, gemischt, daß eine lockere M. entsteht, welche k. unter mäßigem Druck zu einem dichten Erzeugnis gepreßt werden kann. (Schwz. P. 137 977 vom 26/1. 1929, ausg. 16/4. 1930.) KÜHLING.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Beseitigung der glatten Oberflächenschichten von Automobilstraßen.* Die Oberflächen werden mit wss. Lsgg. oder Emulsionen von Stoffen behandelt, welche Öle, Fette u. Kautschuk lösen oder erweichen, gegebenenfalls unter Mitverwendung mechan. reinigender Mittel, wie Sand. Hierauf werden die Straßen in bekannter Weise gefegt, gebürstet o. dgl. (F. P. 682 994 vom 10/10. 1929, ausg. 4/6. 1930. D. Prior. 12/10. 1928.) KÜHLING.

## VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

**Raymond Berr**, *Entwicklung der chemischen Düngerindustrie.* Sammelbericht. (Bull. Soc. Encour. Ind. Nationale 129. 483—515. Juni 1930.) GRIMME.



**O. Engels**, *Die Bedeutung der Phosphorsäure als Pflanzennährstoff und die Gewinnung und Anwendung der hauptsächlichsten phosphorsäurehaltigen Düngemittel*. Vf. bespricht die Verteilung des Rohphosphats auf der Erde u. die Herst. des Superphosphats, Thomasmehles u. Rhenaniaphosphats u. die Wrkg. derselben. (Kunstdünger- u. Leim-Ind. 27. 160—64. 20/6. 1930. Speyer a. Rh.) L. WOLF.

**S. D. Conner**, *Die Ausnutzbarkeit von Phosphaten*. Superphosphat erwies sich mit u. ohne CaO-Beidüngung als ausgezeichnete Dünger. (Amer. Fertilizer 72. Nr. 8. 17—18. 12/4. 1930. Purdue.) GRIMME.

**G. Calcagni**, *Nitrophosphate*. (Vgl. C. 1930. I. 3713.) Durch eine wss. Aufschlammung der Phosphate wird unter starkem Rühren ein NO<sub>2</sub>-Strom geleitet. Die Einw. ist in der Wärme weniger energ. als in der Kälte; dies wird erklärt entweder durch die höhere Konz. der in der Kälte entstehenden HNO<sub>3</sub>, oder dadurch, daß in der Kälte neben HNO<sub>3</sub> auch HNO<sub>2</sub> u. niedere N-Oxyde gebildet werden. Durch genügende NO<sub>2</sub>-Behandlung läßt sich prakt. alles P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in l. Form überführen; event. ist wiederholte Behandlung zweckmäßig, die dabei erhaltenen Prodd. enthalten ca. 30—50% N. In techn. Maßstab dürfte Anwendung von erhöhtem Druck vorteilhaft sein. (Annali Chim. appl. 20. 218—22. Mai 1930. Genua, Techn. Inst., Chem. Lab.) R. K. MÜ.

**E. Hoffmann**, *Welches Ergebnis zeigten die Nitrophoska-Versuche?* Die Tatsache, daß nur etwa 5% der deutschen Landwirte durch Feld- u. Topfvers. über das Nährstoffkapital ihres Bodens unterrichtet ist, beweist die Bedeutung von Mischdüngern von der Art des Nitrophoska, bei dessen Verwendung Fehlschläge ausgeschlossen sind. Angestellte Feldvers. mit Nitrophoska lassen gegenüber Einzeldüngern keine Unterschiede im Ertrag erkennen. (Fortschr. d. Landwirtschaft. 5. 397—98. 1/6. 1930. Schwiebus, Vers.-Ring des Kreises Züllichau-Schwiebus.) HEINRICH.

**Ray A. Pendleton**, *Nitratdünger für Hafer in Iowa*. Nitratdüngung erhöht allgemein den Ertrag bei Hafer, frühe Gabe wirkt besser als späte. Superphosphat ohne N-Beigabe ist so gut wie wirkungslos. (Journ. amer. Soc. Agronomy 22. 663—68. Juli 1930. Ames [Jowa].) GRIMME.

**A. Jacob**, *Kalisalpeter als Düngemittel*. Durch Anwendung einer neuen Fabrikationsmethode kann Kalisalpeter zu demselben Preise geliefert werden, wie ein an K. u. N-Geh. ihm entsprechendes Gemenge von 50%ig. Kalidüngesalz u. Natronsalpeter. Der Kalisalpeter hat allen Mischungen von Einzeldüngemitteln voraus, daß er vollständig ballastfrei ist, u. sich die Kosten für seine Anfuhr billiger stellen. Infolge Abwesenheit von Nebenbestandteilen ermöglicht er raschere Aufnahme von K u. N. Er eignet sich als Kopfdüngung u. befördert die Fröheife von Gemüse. Seine Chlorfreiheit macht ihn für die Düngung von Tabak u. Kartoffel geeignet. Auf stark austauschsauren Böden beeinflußt er nicht die Bodenrk. (Fortschr. d. Landwirtschaft. 5. 381—86. 1/6. 1930. Berlin.) HEINRICH.

**Fr. Aumüller**, *Der Einfluß der Kalidüngung auf den Grassamenertrag*. Bei einem Düngungsvers. mit Knaulgras brachte die Kaliphosphatdüngung die größte Steigerung des Samenetrags, erhielt den Grasbestand gesund u. wirkte einer Lagerung u. Qualitätsverminderung entgegen. (Ernährung d. Pflanze 26. 289—91. 1/7. 1930. Kaufbeuren i. Allg.) HEINRICH.

**Maurice Hocquette**, *Einfluß von Kalkgehalt und Acidität des Seesands auf die Vegetation*. Die Unters. einer Sandanschwemmung an der Küste ergab, daß der Kalkgeh. u. damit die Alkalität mit dem Alter der Sandformation abnimmt. Die jüngsten Anschwemmungen enthalten ca. 13% CaCO<sub>3</sub>, solche aus dem X. Jahrhundert ca. 1%. Die in den einzelnen Zonen angetroffenen Pflanzen ordnen sich nach ihrem Kalkbedürfnis an. (Compt. rend. Acad. Sciences 190. 514—16. 14/2. 1930.) HEINRICH.

**Norman Comber**, *Erwägungen über die behauptete Wichtigkeit der Bodennitrifikation*. Sammelbericht. (Fertiliser 15. 419—21. 23/7. 1930. Leeds.) GRIMME.

**Selman A. Waksman**, *Chemische Natur der organischen Bodensubstanz, Analysemethoden und die Rolle der Mikroorganismen in ihrer Bildung und Zersetzung*. Zusammenstellung früherer Arbeiten vgl. C. 1928. II. 283 u. 1706. (Transact. Second Commission Internat. Soc. Soil Science. Part A. 1929. 28 Seiten. Sep.) TRÉNEL.

**H. L. Jensen**, *Zersetzung von Keratin durch Bodenmikroorganismen*. Keratin aus Hornmehl wird in 120 Tagen zu 35—40% durch Bodenmikroorganismen zers. Zur Zers. kommen vor allem *Actinomyces citreus* Krainsky u. *Actinomyces Waksman* Nr. 145 in Frage. (Journ. agricult. Science 20. 390—98. Juli 1930. Harpenden.) GRIMME.

**A. H. Meyer**, *Entdeckung von Phosphorsäure festlegenden Bestandteilen im Boden*. (Vgl. auch C. 1930. II. 447.) Für die Festlegung von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im Boden kommen vor allem



Fe-Verbb. in Frage. Die Fixierung erfolgt als bas. Ferrophosphat, dessen Düngerwrkg. gleich 0 ist. (Amer. Fertilizer 72. Nr. 8. 23. 12/4. 1930.) GRIMME.

**E. Paasch**, *Veränderungen der Bodenacidität unter besonderer Berücksichtigung der Heinrichauer Böden*. Aciditätsveränderungen schwanken nicht willkürlich, sondern sind bei gleichen Boden- u. Witterungsverhältnissen abhängig von der Zuführung von organ. u. anorgan. Dünger. Kalkung führt auf Schlägen ohne Gründung von größerer Erhöhung der Alkalität als auf Gründungsschlägen. Abwechselnd physiolog. alkal. u. saure Düngung läßt nur geringe Versäuerung zu, einseitig saure führt zu stärkerer Versäuerung. Stalldünger wirkt im Gegensatz zu Gründung nicht versäuernd. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung. Abt. B. 9. 309—26. Juli 1930. Heinrichau.) GRI.

**E. Hiltner**, *Feldversuche über die Wirkung verschiedener Beizmittel auf Steinbrandbefall und Ertrag des Weizens*. Germisan, Uspulun, Weizenfusariol erweisen sich in den vom deutschen Pflanzenschutzdienst angegebenen Konz. im Tauch- u. Benetzungsverf. gut zur Bekämpfung des Steinbrandes geeignet. Auch im Kurzaßbeizverf. sind alle drei gut brauchbar. Die Trockenbeizen Abavit u. Tillantin geben gleich gute Erfolge. Die Wrkg. der Beizmittel auf den Ertrag ist nicht eindeutig. Sorte, Boden, Witterung u. Art des Beizverf. scheinen hier von Einfluß zu sein. (Fortschr. d. Landwirtschaft. 5. 447—50. 1/7. 1930. München, Bayer. Landesanst. f. Pflanzenbau u. Pflanzenschutz.) HEINRICH.

**L. Schwarz**, *Die Entwicklung des Blausäureverfahrens in der Schädlingsbekämpfung*. Geschichtliche Darst. der Verwendungsmöglichkeit von Blausäure zur Abtötung von Schädlingen. (Ztschr. Desinfektion 22. 394—95. Mai 1930. Hamburg.) SPLITTGERBER.

**W. Lepper**, *Rasches Aufschließen des Kalkstickstoffs*. Zu 5 g Kalkstickstoff in trockenem 500 ccm-Kolben aus Jenaer Glas gibt man etwa 1 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  + 10 bis 20 g gepulvertem  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , mischt durch Umschwenken, fügt 50 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu, schüttelt kräftig durch, erhitzt  $\frac{1}{4}$  Stde. mit kleiner Flamme, bis das W. entfernt u. die Hauptrk. beendet ist, u. kocht noch  $\frac{1}{4}$  Stde. mit offener Flamme. Nach dem Auffüllen werden 100 ccm mit 1 g NaOH (ohne Sulfidzusatz) wie üblich destilliert. (Ztschr. analyt. Chem. 80. 331—34. 1930. Augustenberg in Baden, Staatl. Landw. Versuchsanstalt.) WINKELMANN.

**Alb.-J.-J. Vande Velde** und **Alfr. Verbelen**, *Biochemische Bodenuntersuchungen*. Zur Best. der Bakterienzahl im Boden benutzten Vff. ein modifiziertes Verf. von SKAR. Sie schüttelten 1 g Boden mit 100 ccm Milch, fügten 40 ccm Formol hinzu u. bestimmten nach Absetzen des Bodens in der überstehenden Fl. die Bakterienzahl. Mit Hilfe dieser Methode stellten sie fest, daß keine Beziehung zwischen Säurestufe des Bodens u. seinem Bakteriengh. besteht. Keimende Pflanzen verringern im allgemeinen die Bakterienzahl im Boden. — Die Azidität des Pflanzensaftes ist durch die Pflanze, nicht durch die Reaktion des Bodens bestimmt. (Compt. rend. Acad. Sciences 190. 977—79. 23/4. 1930.) HEINRICH.

**Ladislav Smolik**, *Die Menge der elektrodialysierbaren Basen in unseren Böden*. Bei Verwendung von 120—146 Volt u. 0,15 Amp. wurde gefunden, daß die elektrodialysierbare Menge prakt. dieselbe ist, wie man sie durch Extraktion mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  erhält. Die durch Elektrodialyse erhaltenen austauschbaren Basen können durch Titration bestimmt werden. (Vestník Československé Akad. Zemedělské 6. 645—46. Juli 1930.) MAUTNER.

**M. Kowalski** und **B. Miklaszewski**, Polen, *Künstliches Phosphorbindungsmittel mit Eigenschaften von Thomasschlacke*. Nach dem Hauptpatent 753 wird ein P-Dünger durch Glühen von Phosphoriten unter Zusatz von Gips u. katalyt. wirkenden Fe-, Mn-Oxyden etc. hergestellt. Um die Rk.-Temp. zu erniedrigen, werden  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$  usw. zugesetzt; auch die bei der Kalisalzkonz. anfallenden Abraumsalze können hierzu verwendet werden. (Poln. P. 10 591 vom 9/6. 1928, ausg. 15/10. 1929.) SCHÖNFELD.

**Eisen- & Stahlwerke Hoesch Akt.-Ges.**, Dortmund, *Herstellung eines Düngemittels mit erhöhter Düngewirkung aus Hochofenschlacke*, 1. dad. gek., daß der Schlacke im Schmelzfluß Stoffe beigemischt werden, welche den Übergang des Düngemittels in kolloide Form erleichtern u. die Löslichkeit der in der Schlacke enthaltenen Pflanzennährstoffe erhöhen, z. B. Alkalien, Gichtstaub, besonders aber Kalisalze. — 2. dad. gek., daß der Hochofenschlacke zur Erhöhung der Düngewrkg. auch solche Düngemittel zugesetzt werden, die auf das physikal. Verh. der Schlacke einfluß haben. — Der Zusatz der Beimengungen erfolgt meist unter Wärmezufuhr. (D. R. P. 502 436 Kl. 16 vom 4/9. 1928, ausg. 11/7. 1930.) KÜHLING.



**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Düngemittel*. Man erhält die Düngemittel durch doppelte Umsetzung von Salzen starker Mineralsäuren in fl.  $\text{NH}_3$  oder durch Behandeln der Salzmischungen mit gasförmigem  $\text{NH}_3$ . — Beispiel: Man behandelt  $\text{NaCl}$  bei ca.  $100^\circ$  im geschlossenen Druckgefäß mit einer Lsg. von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  in fl.  $\text{NH}_3$ . Das Rk.-Prod. wird durch Filtrieren vom überschüssigen  $\text{NaCl}$  getrennt. Das  $\text{NH}_3$  wird verdampft, u. man erhält einen Mischdünger aus  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  u.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . (E. P. 329 641 vom 16/1. 1929, ausg. 19/6. 1930.) DREWS.

„Gesino“ **Gemeinnützige Siedlungs- und Moorgesellschaft m. b. H.**, Bremen, *Behandlung von Torf zu Düngezwecken*, der mit gepulverten Kunstdüngesalzen vermischt ist, dad. gek., daß getrockneter Torfmull während oder nach Mahlen oder Absieben mit einem geringen Prozentsatz trocken gepulverter Düngesalze innig vermischt u. dann die Torfmullmischung in bekannter Weise zu Ballen gepreßt wird, um den Torfmull nicht nur für Anreicherung des Bodens mit Humusstoffen, sondern auch zur Düngung heranzuziehen u. somit auch gleichzeitig eine feine Verteilung der Düngesalze im Boden zu erreichen. — Man verwendet Mischungen, welche 10—15% Düngesalz u. 85—90% Torfmull enthalten. (D. R. P. 501 476 Kl. 16 vom 20/12. 1928, ausg. 2/7. 1930.) KÜHLING.

**Hans Borgstede**, Berlin, *Verwertung der im Hausmüll enthaltenen organischen Bestandteile, insbesondere zur Gewinnung eines Düngemittels*, dad. gek., daß man das Grobmüll mindestens bis zur Vernichtung der Haftfähigkeit seiner organ. Bestandteile an den anorgan. trocknet, worauf eine Abscheidung der spezif. leichteren organ. Bestandteile mittels eines Luftstromes erfolgt. — Das Trocknen mittels Heißluftstromes kann in der Weise erfolgen, daß nur die Oberfläche der organ. Bestandteile entwässert wird. (D. R. P. 501 475 Kl. 16 vom 23/2. 1928, ausg. 2/7. 1930.) KÜHLING.

**Quaker Oats Co.**, Chicago, übert. von: **Charles S. Reddy**, Ames, V. St. A., *Fungizide Mittel für die Saatbehandlung*. Als solche dienen Verb. von *Furfuran-Derivv.* mit *Hg-Verb.*, aus denen unter Verwendung eines festen, pulverförmigen Verdünnungsmittels, wie *Talk*, ein Trockenmittel hergestellt wird, mit dem das zu behandelnde Gut gepudert wird. Beispielsweise werden 10 Teile *Hydrofurfuramid* in 40 Teilen Aceton gel., worauf diese Lsg. mit 100 Teilen *Talk* vermischt wird. Die Mischung wird alsdann mit einer Lsg. von 12 Teilen *Quecksilberchlorid* in 20 Teilen Aceton verrührt. Zuletzt wird bei tiefer Temp. getrocknet u. pulverisiert. (A. P. 1 760 000 vom 17/3. 1928, ausg. 27/5. 1930.) R. HERBST.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., (Erfinder: **Karl Dobmaier**, Leverkusen, und **Hans Kükenthal**, Opladen), *Mittel zur Bekämpfung tierischer Schädlinge* aller Art, 1. bestehend aus den Hydrierungsprod. von Rohalkoholgemischen u. Alkoholdestillationsrückständen aliphat. Alkohole, insbesondere der Isobutylölfabrikation, für sich oder unter Zusatz von anderen insektiziden Stoffen. — 2. gek. durch den Zusatz von Benetzungsmitteln, wie Alkylkohlenwasserstoffsulfosäuren, sulfierte Öle, Seifen usw. — Z. B. vermischt man 75 Gewichtsteile Alkoholrückstand aus der *Butylalkoholdest.* vom Kp.  $125-160^\circ$  mit 25 Gewichtsteilen *butyl-naphthalin-sulfonsaurem  $\text{NH}_4$*  (70%ig. wss. Lsg.). Nach dem Abziehen einer wss. Salzlsg. erhält man eine klare Lsg., die mit W. zu einer haltbaren Emulsion verd. werden kann. (D. R. P. 496 102 Kl. 451 vom 3/7. 1928, ausg. 14/4. 1930.) THIEL.

**Babette Grether**, **Gustav Grether** und **Wilhelmine Grether**, Koblenz, *Verfahren zur Bekämpfung der Reblaus und der Pilze der Kartoffelfäule* (bei eingelagerten Kartoffeln), gek. durch die Anwendung von *Hexachloräthan* in fester Form. (D. R. P. 497 478 Kl. 451 vom 8/6. 1923, ausg. 10/5. 1930.) THIEL.

[russ.] **Alexander Julianowitsch Lewitzki**, *Zur Frage der biochemischen Umsetzungen von Stickstoff und Phosphor im Boden*. Ulianowsk: Komtrust 1930. (49 S.)

## VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

**H. W. Gillett**, *Die metallurgische Forschung vom chemischen Gesichtspunkte aus*. (Ind. engin. Chem. 22. 232—40. März 1930. Columbus [Ohio], Battelle Memorial Institute.) WILKE.

—, *Abhandlung über den augenblicklichen Stand der Flotation*. Der Mechanismus der Flotation wird erörtert, u. es werden Beispiele für die Anwendungen des Verf. in verschiedenen Bergwerksbetrieben besprochen. (Rev. Produits chim. 33. 389—91. 15/7. 1930.) JUNG.



**H. Illies**, *Elektrische Salz- oder Bleibädern*. Es werden die Vorzüge des Härtens von Stahl in Salz- oder Bleibädern u. verschiedene Typen elektr. Öfen u. ihre Verwendung zum Schmelzen von leichtschmelzenden Metallen besprochen. (Feuerungstechnik 18. 81—82. 15/5. 1930. Amberg, Oberpfalz.) JUNGE.

**Charles Me Knight**, *Die Verwendung des Nickels für Gewinnung von Eisenlegierungen*. Eine Zusammenfassung der bisherigen Anwendungsarten des Ni auf dem Fe-Gebiet. Anschließend werden in einem Meinungsaustausch einige Erfahrungen der Praxis mitgeteilt. (Iron Age 75. 1525—27. 22/5. 1930. International Nickel Co.) WILKE.

**Tutom Kasé**, *Über die Graphitbildung während der Erstarrung des Gußeisens*. Nach den Vers. des Vfs. kann die zweistufige therm. Änderung, die nach Ansicht von RUER u. GOERENS das Austenit-Zementit- u. das Austenit-Graphit-Eutektikum anzeigt, nicht als Beweis für diesen Schluß aufgefaßt werden. Sie beruht auf dem Geschwindigkeitsunterschied in der gegenseitigen Lsg. des Zementits u. Austenits resp. des Graphits u. Austenits. Nach Ansicht von TAWARA u. ASAHARA bewirkt ein langsames Abkühlen durch den Erstarrungsbereich des Gußeisens stets Graphitbildung, aber bei den vorliegenden Unterr. enthielt eine Probe, die langsam abgekühlt u. gleich nach dem Erstarren in W. abgeschreckt wurde, kein Graphit; der gesamte C war als Zementit vorhanden. Eine Form der Graphitverteilung im Gußeisen, die oft als „eutekt. Graphit“ bezeichnet u. als ein Beweis angesehen wird, daß der Graphit sich direkt aus der Schmelze bildet, konnte als ein Zersetzungsprod. des eutekt. Zementits sichergestellt werden. Dem entsprechend zeigte die Mikrostruktur eines gleich nach dem Erstarren abgeschreckten Gußeisens keine Graphitisierung des Zementits; beim 1-std. Erwärmen auf 1000° wurde der sich an der Korngrenze des Austenits sammelnde eutekt. Zementit graphitisiert u. erschien als eine eutekt. Mischung. Beim Wiedererwärmen u. Schmelzen dieser Probe zeigte sich keine Erhöhung der eutekt. Temp. entsprechend dem Graphit-Eutektikum. Der gerade dornenähnliche Graphit des übereutekt. Gußeisens hat die charakterist. Form eines primären Krystalles. Die Röntgenstrahlenunters. zeigt aber, daß kein Einkristall vorliegt, sondern ein Aggregat feiner Graphitteilchen mit keiner bestimmten Orientierung. Diese Tatsache begünstigt die Ansicht, daß der Graphit ein Zersetzungsprod. des Zementits ist. Für die Bldg. dieses Graphits wird dementsprechend eine Erklärung gegeben u. diese durch einen Vers. bestätigt. Alle die oben angeführten Tatsachen zusammen mit den Ergebnissen von K. HONDA (C. 1929. II. 2243) zeigen, daß die Annahme des Doppeldiagramms mit 2 horizontalen Linien entsprechend dem Zementit-Austenit- u. Graphit-Austenit-Eutektikum nicht nur unnötig ist, sondern auch ohne Grund gemacht wird. (Science Reports Tôhoku Imp. Univ. 19. 17—35. März 1930. Research Inst. Iron, Steel and Other Metals.) WILKE.

**Richard Moldenke**, *Hochfestes Gußeisen*. Wird eine gewöhnliche Eisenmischung beim Schmelzen einer sehr hohen Überhitzung ausgesetzt, so wird die Festigkeit des Prod. prakt. verdoppelt. Mit Sondermischungen, die einen hohen Geh. an Schrott haben, ist eine Zugfestigkeit von 55000 lbs je Quadrat Zoll u. beim Legieren mit Ni eine solche von 65000 zu erreichen. In einem besonderen Falle steigt die Festigkeit sogar auf 100000. Die Überhitzungstemp. liegt bei 1570—1680° für Kupolofen- u. bei 1400° Flammofenmetall. Durch sie wird ein besonderer feinverteilter Zustand des Graphits im hochfesten Gußeisen erreicht, was eingehend geschildert wird. Die beste Gußeisensorte hat etwa 2,75% C, 2,75% Si (Geh. sehr hoch, muß zugesetzt werden, damit Grau- u. nicht Weißguß entsteht), 1% Mn zur guten Desoxydation des Metalls u. nicht über je 0,08% P u. S. Je nach den gestatteten Herstellungskosten können Ni, Ferrolegierungen usw. zugesetzt werden, am besten in Form von Briketts mit Zement als Bindemittel. — Wird der Si-Geh. in diesem hochfesten Gußeisen bis zu dem Punkt erniedrigt, wo der Guß gerade von grau zu weiß wechselt, so ist er natürlich prakt. maschinell unarbeitbar u. nicht zu fest. Beim 6-std. Erwärmen dieses Gusses auf Rotglut ändert sich die Struktur so, daß das Fe maschinell bearbeitbar wird u. eine große Zugfestigkeit erhält. Überdies haben dann die starken u. schwachen Querschnitte das gleiche Bruchaussehen. Man erhält so eine Art Weichguß, aber mit viel größeren Dimensionen. (Mechan. Engineering 52. 593—95. Juni 1930. Watchung [N. J.]) WILKE.

**Viktor Ehmcke**, *Über den Einfluß von Nickel und Mangan auf die Eigenschaften von Schnelldrehstahl*. Ein Beitrag zur Klärung der Anlaßvorgänge im Schnelldrehstahl sowie seiner Eigenart als warmfester Stahl. Es wird über Härtungs-, Anlaß- u. Aus-



dehnungsverss. mit Schnelldrehstählen n. Zus., aber mit Ni-Zusätzen von 2—15% im Vergleich zu Ni-freiem Schnelldrehstahl sowie reinem 10%ig. Ni-Stahl berichtet. Mit steigendem Ni-Geh. nimmt die Abschreckhärte infolge zunehmender Austenitbildung ab, die Beständigkeit zu. Ein Schnelldrehstahl mit 5—12% Ni erweist sich beim Anlassen bis auf 600° als beständig, bei 700—900° findet Entmischung statt, als deren Folge beim Abkühlen Martensitbildung u. Härtung eintritt; beim Abschrecken wird Entmischung u. Martensitbildung unterdrückt. Bei 3% Ni genügt ein Glühen bei 600°, um bei darauffolgender Abkühlung Martensitbildung u. somit Höchsthärte hervorzurufen. Auch bei einem Ni-freien Schnelldrehstahl üblicher Zus. wird das bekannte Auftreten der Sekundärhärte auf ähnliche Vorgänge zurückgeführt. Es tritt Nachhärtung erst im Verlauf der Abkühlung von der krit. Anlaßtemp. (580—600°) auf Raumtemp. auf. Diese Erfahrungen können, wie an Hand einiger Beispiele gezeigt wird, auch auf Mn übertragen werden. Es wird gefolgert, daß eine Erhöhung der Anlaßbeständigkeit von gehärtetem Schnelldrehstahl durch Hinzugabe von Ni u. Mn nicht erreicht wird. — Die Warmhärte- u. -festigkeit der Ni-legierten Schnelldrehstähle ist bis zu 600 u. 700° niedriger als die eines gehärteten n. Schnelldrehstahls u. um so niedriger, je höher der Ni-Zusatz ist, bei höheren Temp. dagegen deutlich höher mit steigendem Ni-Zusatz. Ähnlich verhält sich ein Mn-legierter austenit. Schnelldrehstahl. An Hand der Ergebnisse der Warmhärte- u. Warmzerreißvers. wird der Schnelldrehstahl als warmfester Stahl besprochen. Im Temp.-Bereich oberhalb 600° sind die höchsten Warmfestigkeitseigg. bei den schnelldrehstahlartigen Legierungen an den austenit. Zustand gebunden. — Es wird auf den hierbei bestehenden Zusammenhang zwischen Warmfestigkeit u. Rekrystallisation hingewiesen. (Arch. Eisenhüttenwesen 4. 23—35. Juli 1930. Essen.) ROSEN.

Edward G. Herbert, *Nitrierter Stahl: das Messen der Härte und der Dicke des Einsatzes*. Vf. hat ein neues Verf. (C. 1929. II. 1202) zur Ermittlung dieser Werte ausgearbeitet, wobei die „Differential“-Zahl der Härte eingeführt wurde. Zur Prüfung dieser Methode bei nitriertem Stahl wurden 8 Proben mit 0,26—0,31% C, 0,20—0,35% Si, 0,50—0,60% Mn, 1,00—1,20% Al u. 0,15—0,25% Mo herangezogen. — Obwohl nitrierter Stahl kaum weiche Stellen oder dünne Flecken oder Brüchigkeit besitzt, können vorkommendenfalls alle diese Fehler durch das „Wolkenbruch“-Verf. (C. 1928. I. 1701) des Vfs. festgestellt werden. Jede Brüchigkeit macht sich bei Anwendung dieses Verf. durch Brechen der nitrierten Schicht bemerkbar, die anderen Fehler ergeben eine gerauhte Oberfläche. Wie bei den anderen Stählen kann das „Wolkenbruch“-Verf. auch zu einer weiteren Erhöhung der Härte des nitrierten Stahles verwendet werden. In vorliegendem Falle konnte aber im Gegensatz zu anderen Stählen keine nachträgliche Altershärtung festgestellt werden. Zum Schluß wird die Härte in der Wärme (bis 613°) bei nitriertem Stahl untersucht. Danach ist die Härte bei 225° bedeutend höher als bei Zimmertemp. Bei 390° befindet sich ein 2. Maximum. Beim Abkühlen steigt die Härte von 43,8 D. bis 66,9 D. (903 Brinell). Diese Eig. des Widergewinnens fast der gesamten ursprünglichen Härte nach einem zeitweisen Erweichen durch Wärmeanwendung ist eine der wichtigsten Eig. des nitrierten Stahles. Bei den vergleichenden Kurven mit anderen Stählen ergibt sich die interessante Tatsache, daß Schnelldrehstahl durch das „Wolkenbruch“-Verf. eine Härte von 1000 Brinell bei 600° u. von 600 Brinell bei 700° erhalten kann. (Mechan. Engineering 52. 597—600. Juni 1930. Manchester, England, Edward G. Herbert, Ltd.) WILKE.

Josef Feilen, *Ein Beitrag zur Frage des Einflusses des Walzens, besonders im kritischen Temperaturgebiet, auf die Kerbzähigkeit von Flußstahl*. Aus Vorvers. ergab sich die Annahme, daß für ein Walzen von C-armem Stabeisen im krit. Temp.-Bereich 700—900° die Gefahr starker Kerbzähigkeitsverminderung besteht, wenn die Größenverhältnisse des Walzwerkes, wie Walzendurchmesser, Walzgeschwindigkeit u. Antrieb, gegenüber dem Querschnitt des Walzgutes nicht hinreichend sind. Es wird über drei große Versuchsreihen unter Beobachtung der Walztemp. u. Anwendung von genügender Verformungsgeschwindigkeit berichtet, die ergaben, daß nach dem Walzen in dem fraglichen Temp.-Gebiet bei Verformungsgraden bis zu 40% die Kerbzähigkeit günstig bleibt. (Arch. Eisenhüttenwesen 4. 37—39. Juli 1930. Düren.) ROSEN.

A. Wallichs und K. Krekeler, *Die Prüfung der Zerspanbarkeit mittels des Leyensetterpendels*. (Vgl. C. 1930. I. 3231.) Es wird Anwendung des von LEYENSETTER erfundenen Pendelgeräts erklärt, das bei der Zerspanbarkeitsprüfung das teure u. zeitraubende Verf. der Standzeitbest. (*T-v*-Kurven) ersetzen soll. Einige Rückdruck-Schnittgeschwindigkeitskurven erläutern die mit dem Pendel erzielbaren Zerspan-



barkeits-Kennzeichnungen der Werkstoffe. Während mit Schneldrehstahl-Werkzeugen keine ausreichende Gleichmäßigkeit der Rückdruckwerte zu erzielen war, hat sich eine legierte Werkzeugstahlsorte (1,4% C, 0,7% Cr, 0,3% V u. 5% W) als Prüfmeißelwerkstoff günstiger erwiesen. (Arch. Eisenhüttenwesen 4. 41—43. Juli 1930. Aachen.)

ROSEN.

N. P. Assejew, W. W. Doliwo-Dobrowolski und B. F. Graschtschenko, *Versuche zur Raffination von Alagirer Destillationszink*. Optimale Liqueurtemp. des Zn 450°. Die Dauer der Liqueur ist vom Grad der Verunreinigung des Zn abhängig. Der Höchst-Pb-Geh. des Zn betrug 0,83%. Die metallograph. Unters. des der Liqueur unterworfenen Zn ergab, daß beginnend mit 0,06% Fe bereits eine Ausscheidung von FeZn<sub>7</sub> stattfindet. Feste Lsgg. von Fe in Zn sind prakt. nicht vorhanden. Die mikrograph. Unters. des Zn nach der Liqueur ergibt charakterist. Ausscheidungen von FeZn<sub>7</sub>-Krystallen u. Pb-Legierungen. Nochmalige Liqueur des bereits gereinigten Zn ist nur bei den unteren, hoch verunreinigten Zn-Schichten zweckmäßig. Bei der Redest. des Alagirer Zn (für die Verss. wurde ein Zn mit 1,04—2,03% Pb, 0,4 bis 0,11% Fe u. Spuren von Cd verwendet), können Prodd. mit 0,03—0,05% Pb erhalten werden, jedoch nur dann, wenn man die Dest. ohne Überhitzen ausführt u. eine Pb-Anhäufung im Rückstand vermeidet. Vom Cd kann das Zn nur durch fraktionierte Dest. befreit werden. Der Pb-Geh. der einzelnen Fraktionen des abdest. Zn ist sehr verschieden. Ist das Zn durch größeren Pb-Geh. verunreinigt, so empfiehlt es sich, vor der Redest. eine Liqueur vorzunehmen. Die elektrolyt. Raffination des Zn wird als unrentabel bezeichnet. (Nichteisenmetalle [russ.: Zwetnye Metally] 1930. Nr. 5. Beilage. 1—40. Leningrad, Berginst.)

SCHÖNFELD.

G. Tammann und K. L. Dreyer, *Über die Zwischensubstanz des Bleis und ihren Einfluss auf das Bleikorn*. Die Zug- u. Biegefestigkeit von Pb nimmt (wie bei anderen Metallen) mit abnehmender Korngröße zu. PATTINSON-Blei enthält mehr Beimengungen als PARKES-Blei. Es wurde durch Dest. im Hochvakuum u. durch Ätzverss. geprüft, welches diese Verunreinigungen sind. Besonders wesentlich erscheint ein Cu-Geh. des PATTINSON-Bleis. Um ein Blei von geringer Korngröße zu erhalten, braucht man nur im fl. Zustande 0,1% Cu zuzusetzen. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 191. 65—68. 7/7. 1930. Göttingen, Inst. f. physikal. Chem.)

KLEMM.

Friedrich Vogel, *Ablaugenverarbeitung durch den Ringprozeß*. Es wird vorgeschlagen, das gesamte Na der Ablaugen der Bleiraffination nach HARRIS nach folgenden Gleichungen im Kreisprozeß wiederzugewinnen:

1.  $2 \text{NaOH} + \text{H}_2\text{SiF}_6 = \text{Na}_2\text{SiF}_6 + 2 \text{H}_2\text{O}$ ,
2.  $\text{Na}_2\text{SiF}_6 + x \text{ cal.} = 2 \text{NaF} + \text{SiF}_4$ ,
3.  $3 \text{SiF}_4 + 4 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{H}_2\text{SiF}_6 + \text{H}_4\text{SiO}_4$ ,
4.  $2 \text{HF} + \text{SiF}_4 = \text{H}_2\text{SiF}_6$ ,
5.  $2 \text{NaF} + \text{Ca(OH)}_2 = 2 \text{NaOH} + \text{CaF}_2$ ,
6.  $\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + 2 \text{HF}$ ,
7.  $2 \text{NaCl} + \text{H}_2\text{SiF}_6 = \text{Na}_2\text{SiF}_6 + 2 \text{HCl}$ ,
8.  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SiF}_6 = \text{Na}_2\text{SiF}_6 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ,
9.  $2 \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{SiF}_6 = \text{Na}_2\text{SiF}_6 + 2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ .

Bei Herst. von HF nach Gleichung 5 u. 6 kann die Bldg. von H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> nach 3. durch direkte Herst. von H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> nach 4. vermieden werden. Der Prozeß ermöglicht eine schnelle Konz. von schwachen NaOH-Lsgg., u. gewinnt in vorliegendem Falle das Na aller Salze gleichzeitig zurück. Die Ablaugen der Blei- oder Zinnraffination mit H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (BETTSSches Verf.) lassen sich sinngemäß in diesen Kreisprozeß einführen, so daß gleichzeitig die Ablaugen zweier Prozesse gereinigt werden. (Metall u. Erz 27.88—91. Febr. 1930.)

GRASSHOFF.

P. Siebe und G. Elsner, *Über die Eigenschaften von Preßstangen aus Elektrolytkupfer, Hüttenkupfer, arsenlegiertem Kupfer, Aluminiumbronze mit 4% As. Abhängigkeit von den Preßbedingungen*. Es wurden vergliehene Preßverss. an Elektrolyt-Cu, an Hütten-Cu, an Elektrolyt-Cu, dem 0,4% As zulegiert waren, u. an Al-Bronze mit 4% Al durchgeführt, u. der Einfluß der Preßtemp., der Probenlage u. der Glühtemp. im gepreßten u. auch im gezogenen Zustande auf die mechan. Eig. festgestellt. Die Ergebnisse sind in Zahlen- u. Kurventafeln u. in Schlibfbildern wiedergegeben. Durch kälteres Verpressen wird die Festigkeit des Werkstoffs gesteigert. Bei darauf folgendem Kaltziehen ist jedoch eine höhere Preßtemp. zu empfehlen. (Ztschr. Metallkunde 22. 203—06. 238—45. Juli 1930. Osnabrück.)

LÜDER.



**M. Tama**, *Ein neues Verfahren zur Herstellung von Kupferdrahtbarren*. An Stelle des bisherigen Verf. zum Umschmelzen von Cu-Kathoden empfiehlt Vf. auf Grund von Verss. die Anwendung des Induktionsofens, wodurch erheblich an Zeit gespart wird. Das Ausgießen erfolgt vorteilhaft in senkrechte Kokillen, statt in die bisher üblichen waagerechten. (Ztschr. Metallkunde 22. 207—09. Juni 1930. Finow i. M.) LÜ.

**S. I. Mitrofanow**, *Entkupfern von Kupferschlacken durch Flotation*. Verss. zur Entziehung des Cu aus Cu-haltigen Schlacken waren erfolgreich. Bei einem Cu-Geh. von 0,6% erscheint das Flotationsverf. prakt. anwendbar. (Nichteisenmetalle [russ.: Zwetnye Metally] 1930. 714—18.) SCHÖNFELD.

**T. J. Martin**, *Die magnetische Konzentration bestimmter natürlicher und künstlicher Mangandioxyde*. Die untersuchten natürlichen Erze waren aus Montana, Colorado, Java, Kaukasus, Afrika, Nord-Karolina u. Brasilien. Gefälltes MnO<sub>2</sub> als Nebenprod. der Saccharinfabrikation u. elektrolyt. hergestelltes MnO<sub>2</sub> waren die beiden geprüften Kunstprod. Die Ergebnisse der Arbeiten lassen sich wie folgt zusammenfassen: Einiges, aber nicht alles MnO<sub>2</sub>, ist schwach magnet. Das magnet. MnO<sub>2</sub>-Erz trennt sich in einem magnet. Scheider besser, wenn es eine Maschengröße von 12 hat, als wenn es weitergehend auf 50 oder 100 zerkleinert worden ist. Wird das Erz auf Maschengröße 12 zerkleinert u. in verschiedene Größenklassen gesiebt, so ist wenig Unterschied zwischen den magnet. Fraktionen der verschiedenen Siebklassen festzustellen, mit der Ausnahme, daß die feineren Grade mehr MnO<sub>2</sub> in den Abfällen enthalten, als die gröberen. Das gefällte MnO<sub>2</sub> ist ganz magnet.; die Abfälle betragen nur 0,9% des Gew. der ursprünglichen Probe. Der Mn-Geh. irgendeiner der Fraktionen schwankt dabei nicht stark von dem des Ausgangsmaterials ab. Das elektrolyt. MnO<sub>2</sub> gibt im Gegensatz hierzu einen relativ großen Betrag an Abgängen. Die Ursachen der Unterschiede in den magnet. Eigg. der natürlichen sowie auch der künstlichen MnO<sub>2</sub> sind unbekannt. Es sind ja eine größere Anzahl verschiedener Oxyde u. Hydrate des Mn bekannt, die möglicherweise diese Unterschiede bewirken. Die Verunreinigungen sind unzweifelhaft ebenfalls von Einfluß. Auch wenn sich ein MnO<sub>2</sub>-Prod. in einem magnet. Scheider gut trennt, kann man über den MnO<sub>2</sub>-Geh. der verschiedenen Anteile doch keine Voraussagen machen. (Trans. Amer. electrochem. Soc. 57. 13 Seiten. Sep. Madison [Wisconsin], Burgess Battery Co.) WILKE.

—, *Eine neue Guß- und Schmiedelegerung auf Kupferbasis*. Die neue Legierung „P. M. G. Metall“ der Vickers - Armstrongs, Ltd., ist dem Kanonenmetall in den Eigg. überlegen. Sie hat einen kurzen Erstarrungsbereich (etwa 950—900°), ist billiger als Kanonenmetall u. soll als Guß fast vollkommen von Porosität u. sonstigen Fehlern frei sein. Eine Sorte des P. M. G.-Metalls besteht aus 88% Cu, 2% Zn u. 10% P. M. G.-Härter, der die 10% Sn des Kanonenmetalls ersetzt. Die Gießpraxis der neuen Legierung ist der für Kanonenmetall u. die anderen Bronzen ähnlich. Der fertige Guß ist in der Farbe dem Messing ähnlich, hat eine gleichmäßige Korngröße u. ist in der Zus. u. in der D. in den verschiedenen starken Querschnitten gleichförmig. Bei der Herst. der Legierung kann der Zusatz des Härters erhöht oder erniedrigt werden, je nachdem wie hoch man die Härte wünscht. Im gegossenen Zustande enthält die Legierung 2% Fe, 3,4% Si mit 2% Zn. Die Härtewrkg. ist vermutlich auf die Ggw. des Eisensilicides zurückzuführen. Es werden dann die einzelnen Herstellungsverf. genauer beschrieben. Die sandvergossenen Proben hatten eine Zugfestigkeit von 47500 bis 49300 lbs. je Quadratzoll, die von 3" auf 1" bei Rothitze geschmiedeten Stücke eine solche von 77950—76200 u. bei tieferer Temp. von 94000, wobei das Metall nicht brüchig wird. Die Brinellzahl steigt von 104 bei sandvergossenen Proben auf 153 bei geschmiedeten. (Brass World 26. 88—89. April 1930.) WILKE.

**M. A. Hunter**, *Die Wirkung der Kohlunsmischungen auf die Nickel-Chromlegierung*. Die Wrkg. der verschiedenen Beschleunigungsmittel der Kohlunsmischungen auf die Ni-Cr-Kästen (Nichrom), die als Behälter beim Kohlen benutzt werden, wurde untersucht. Danach sollten diese Mischungen nicht Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als Beschleunigungsmittel enthalten. Diese Substanz gibt CO<sub>2</sub> bei einer niedrigeren Temp. als Ba- oder Ca-Carbonat oder Mischungen dieser ab. Es ist leichter u. wird in Form von Staub schneller aus den Kästen fortgeführt als die anderen Carbonate. Das gleiche gilt auch für das Dissoziationsprod., dem Oxyd. Dieses reagiert schnell mit dem S der Verbrennungsgase u. die Mischung von Carbonat u. Sulfid oder Oxyd u. Sulfid, die sich außen auf den Behälter abscheidet, wirkt auf den Kasten korrodierend ein. (Fuels and Furnaces 8. 553—54. 560. April 1930. Driver-Harris Co.) WILKE.

**G. W. Pearson**, *Die Magnesium-Mangan-Legierungen*. Eine Unters. der Mikro-



struktur der Mg-Mn-Legierungen läßt erkennen, daß die Fläche der festen Lsg. sich über 2,7% Mn hinaus ausdehnt. In den höheren Bereichen kann sich dieses Metall in winkligen Massen zeigen. Bei noch höheren Gehalten, 35% bis zu reinem Mn, erscheint es in irregulären Massen in einem Untergrund von Mg. (Ind. engin. Chem. 22. 367—70. April 1930. Tulsa [Okla.].) WILKE.

W. Fraenkel und E. Wachsmuth, *Kinetische Messung einer Umwandlungsreaktion in festen Metallen*. Die Ergebnisse neuer mit einem Interferometer ausgeführter Messungen der Längenänderung von *Al-Zn-Legierungen* in Abhängigkeit von der Zeit werden mitgeteilt. Die bei etwa 260° auftretende Umwandlung verläuft in abgeschrecktem Zustand bei Temp. in der Gegend von 0° hinsichtlich ihrer Geschwindigkeit derart, daß die Rk. langsam beginnt, sich dann selbst beschleunigt u. schließlich ausklingt. Die Geschwindigkeit ist stark von der Abschrecktemp. abhängig u. zwar wird mit höherer Abschrecktemp. die Geschwindigkeit geringer. Sie wird nicht merklich durch eine nach dem Abschrecken vorgenommene Unterkühlung beeinflusst. Die S-Form der Zerfallskurve führt zur Annahme, daß bei der Rk. Keime eine entscheidende Rolle spielen. Von diesen Keimen geht die Zerfallsrk. aus. Die Rk.-Prodd. setzen sich an den Keim an, u. so wird die impfende Oberfläche mit fortschreitender Rk. immer mehr vergrößert, wodurch die Geschwindigkeit proportional der Oberfläche ansteigt, bis in dieser Hinsicht ein Maximum u. dann ein Fall erreicht wird. Anschließend wird dann geprüft, ob die Beobachtungen sich durch eine Geschwindigkeitsgleichung darstellen lassen. In der abgeschreckten Legierung steigt der elektr. Widerstand erst u. fällt dann ab, beim Durchschreiten der Umwandlungstemp. ändert er sich un stetig nur in einem Sinne. (Ztschr. Metallkunde 22. 162—67. Mai 1930. Frankfurt a. M., Univ.) WILKE.

A. Merz und E. Brennecke, *Über die Diffusion von Zink in Zinn und Blei in Zinn im flüssigen Zustand*. (Ein Beitrag zur Kinetik des Lötvorganges.) Die Arbeit befaßt sich hauptsächlich mit der kinet. Behandlung des Lötvorgangs u. weist zunächst theoret. nach, daß die Diffusionskonstante die charakterist. Größe für die Geschwindigkeit des Lötvorgangs ist. Beim Zusammentreffen von festem Zn u. fl. Sn oder von festem Pb u. fl. Sn beschränken sich die Vorgänge auf Lsg. u. Diffusion, während bei der Einw. von fl. Sn auf festes Cu sofort die Verb.  $Cu_2Sn$  gebildet wird, die den Diffusionsvorgang hemmt. Es wurden nun für die Systeme Zn-Sn u. Pb-Sn die Diffusionskonstanten bei Temp. von 260—360° bestimmt u. der zugehörige Temp.-Koeffizient berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabellen u. Diagrammen zusammengestellt. Es zeigt sich, daß die Diffusionskonstante von der Konz. unabhängig ist. Die für die Vers. benutzte Apparatur wird genau beschrieben. (Ztschr. Metallkunde 22. 185—89. 234—37. Juli 1930. Clausthal.) LÜDER.

H. Strebelt, *Das Verfahren erhöhter Festigkeit bei Grau-, Temper-, Stahlguß-Hartlötlungen*. Um eine erhöhte Festigkeit beim Hartlöten von Gußeisen u. -stahl mit Hilfe von Sondermessing zu erreichen, bringt Vf. an der Lötstelle Stahldrahtbügel an, um die herum das Sondermessing eingeschmolzen wird. (Schmelzschweißung 9. 165. Juli 1930. Friedrichshafen a. B.) LÜDER.

P. Flamm, *Die elektrische Lichtbogenschweißung als Capillarvorgang*. Vf. zergliedert den Vorgang der elektr. Lichtbogenschweißung u. erläutert insbesondere die Bldg. der Tropfen, die nach den allgemeinen Gesetzen der Capillarität erfolgt. Um einzelne Phasen der Tropfen- u. Brückenbldg. der Schweißelektrode genauer zu erkennen u. bei Zimmertemp. verfolgen zu können, wurden entsprechende Verss. mit Öl durchgeführt. Verschiedene Einzelheiten wurden durch bekannte Beispiele aus der Schweißtechnik belegt u. ergänzt. (Schmelzschweißung 9. 105—10. 162—65. Hamburg.) LÜDER.

Kendal Perkins, *Zwei Grundsätze beim Schweißen von Flugzeugen*. Um die Festigkeit von Schweißungen an dem im Flugzeugbau vielfach benutzten *Cr-Mo-Stahl* möglichst zu erhöhen, muß man einerseits in Betracht ziehen, daß der Stahl in unmittelbarer Nähe der Schweißfuge fester u. härter, etwas weiter entfernt aber weicher wird. Andererseits muß für die richtige Behandlung der die Schweißstelle umgebenden Zone des Werkstoffs gesorgt werden. Hieraus ergeben sich eine Reihe von Gesichtspunkten für die Auswahl des Zusatzdrahts u. die Ausführung der Schweißung. (Acetylene Journ. 32. No. 1. 22. Juli 1930. St. Louis.) LÜDER.

R. W. Holt, *Die Kontrolle der Eigenschaften von Schweißungen*. Es werden die verschiedenen Faktoren zusammengestellt, die für die Eigg. von autogenen Schweißungen maßgebend sind. In mehreren Diagrammen gibt Vf. die Abhängigkeit der



Eigg. von Schweißungen von den einzelnen Umständen wieder. (Acetylene Journ. 32. No. 1. 17—19. Juli 1930. Chicago.) LÜDER.

Eckermann, *Die Prüfung der Schweißer an Hand der Untersuchung von Probenschweißungen*. Vf. berichtet über Erfahrungen, die bei der Prüfung von Schweißern für den Dampfkesselbau gemacht wurden. Im einzelnen werden die Anordnungen beschrieben, nach denen der Schweißer bei der Prüfung zu arbeiten hat, sowie die Proben erörtert, denen die Versuchsschweißung standzuhalten hat. Beides eignet sich auch für die Güteunters. von Schweißdrähten u. -elektroden. (Schmelzschweißung 9. 151—57. Juli 1930. Altona.) LÜDER.

J. Günther, *Vermessung von Guß- und Schmiedeeisenteilen durch Trommel-apparate*. Vf. beschreibt die Vermessung von eisernen Massenartikeln im Trommel-apparat. Dabei werden die Vorbereitung der Waren, die Zus. des Elektrolyten u. seine Beeinflussung, die Stromdaten, die Anoden, die Nachbehandlung u. die Kostenfrage eingehend erörtert. (Metallwaren-Ind. Galvano-Techn. 28. 249—52. 299—300. 1/7. 1930. Leipzig.) LÜDER.

M. D. Macnaughton und A. W. Hothersall, *Die Härte galvanischer Niederschläge*. Vff. kritisieren zunächst die Anwendbarkeit der verschiedenen Härteprüfverf. für die Unters. galvan. Ndd. u. berichten über ihre Verss. Auf Grund der Brinellprobe ordnen sich die Ndd. mit steigender Härte folgendermaßen: Pb, Cd, Zn, Ag, Cu, Fe, Ni, Co, Cr. Ferner wurde der Abnutzungswiderstand in einer näher beschriebenen Apparatur geprüft u. festgestellt, daß er den gemessenen Härtezahlen in hohem Maße entspricht. Weiterhin wird das Wesen des Polierprozesses besprochen u. die Abhängigkeit der Härte der Ni-Ndd. von der Zus. des Elektrolyten erörtert. (Brass World 26. 159—61. Juni 1930. New York.) LÜDER.

W. Pjinski, N. P. Lapin und L. N. Golz, *Elektrolytische Chromierung*. I. Mitt. *Einfluß des Schwefelsäureions auf die Chromierung und die Eigenschaften des Chromüberzugs*. Vff. untersuchten die Cr-Abscheidung durch Elektrolyse von CrO<sub>3</sub>-Lsgg., den Einfluß der Cr<sup>+++</sup>- u. der SO<sub>4</sub><sup>—</sup>-Konz. auf den Verlauf der CrO<sub>3</sub>-Elektrolyse. Die Elektrolyse wurde mit einer Lsg. von 350 g CrO<sub>3</sub> unter Anwendung von Pb-Anoden u. Eisenblechkathoden bei 40° ausgeführt. Es wurde festgestellt, daß die Ggw. von Cr<sup>+++</sup>, namentlich in Ggw. überschüssigen SO<sub>4</sub><sup>—</sup> sowohl den Charakter des ausgeschiedenen Cr wie die für die beginnende Cr-Ausscheidung erforderliche Stromdichte beeinflusst. Die Stromausbeute sinkt mit steigender Cr<sup>+++</sup>-Konz. bei kleinem SO<sub>4</sub>-Geh. u. steigt bei größerem SO<sub>4</sub>-Geh. Der Unterschied der Stromausbeute für Lsgg. von 0,09—0,28-n. SO<sub>4</sub><sup>—</sup> beträgt bei Änderung der Cr<sup>+++</sup>-Konz. von 0—8 g/l nicht mehr als 3—4%. Der Einfluß von SO<sub>4</sub><sup>—</sup> wurde in einer Wanne untersucht, die neben 350 g CrO<sub>3</sub>/l noch 7 g bas. Carbonat enthielt u. Zusätze von Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> erhielt. Die erhaltenen Cr-Überzüge wurden qualitativ auf Härte u. Korrosionswiderstand gegen konz. Salzlsgg. untersucht. Letzterer wurde nach einer dem amerikan. Standardverf. angenäherten Methode, u. zwar durch Zerstäuben einer konz. Salzsole (enthaltend MgCl<sub>2</sub>, NaCl, Sulfate u. Bromide) auf die Cr-Bleche untersucht. Die höchste Stromausbeute wird bei 3 g Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> im Liter erreicht. Das maximale Arbeitsintervall des Elektrolyten wurde bei 6—12 g Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/l festgestellt. Der Glanz, Korrosionswiderstand u. die Härte der Ndd. nimmt mit steigender SO<sub>4</sub><sup>—</sup>-Konz. zu, bei gleichzeitiger Zunahme der für den Beginn der Cr-Abscheidung erforderlichen Stromdichte. Hinsichtlich der Haftfestigkeit des Cr-Überzugs konnten bei wechselnden SO<sub>4</sub><sup>—</sup>-Konz. keine Unterschiede beobachtet werden. Ein zuverlässiger Schutz von Fe gegen Korrosion wird bei einem über 0,01 mm dicken Cr-Überzug erzielt. (Journ. angew. Chem. [russ.: Shurnal prikladnoi Chimii] 3. 309—20. Leningrad, Inst. angew. Chem.) SCHÖNFELD.

W. Birett, *Die Verchromung von Metallen*. (Brass World 26. 97—102. April 1930. Berlin-Siemensstadt. — C. 1930. I. 1694.) WILKE.

Heinz Bablik, *Die Biegebedingungen und die Bildung der Zink- und Legierungsschichten beim Verzinken*. Eine Verzinkung darf im Gebrauch nicht brechen, noch sich beim Biegen ablösen. Im allgemeinen nimmt man an, daß ein dünnerer Überzug die Biegebeanspruchung besser besteht als ein dickerer. Nach einer Besprechung der Vorgänge beim Biegevers. wird die Art erörtert, wie man die Biegeeigg. eines Zn-Überzuges ermitteln kann. Theoret. müßte man den kleinsten Biegeradius ermitteln, bei dem noch der Überzug unversehrt ist, also nicht abblättert. Aus der Feststellung der Schichtenbildg. folgert Vf., daß die guten oder schlechten Biegeeigg. eines Bleches von dem Nichtvorhandensein oder Vorhandensein einer Fe-Zn-Legierungsschicht abhängen. Mit der Stärke dieser Legierungsschicht fallen die Biegefähigkeiten. Meistens



findet das Brechen bei der Beanspruchung innerhalb der Fe-Zn-Legierungsschicht statt. Die Bldg. dieser unerwünschten Legierungsschicht kann vermindert werden durch eine Verminderung der Tauchzeit u. der Tauchtemp. u. durch eine Legierung des Zn-Bades, so daß seine Lösewrkg. auf das Fe weniger stark ist. Im letzteren Falle hat sich der Zusatz von Al zum Bade gut bewährt. (Iron Age 125. 1452—54. 1528—31. Mai 1930. Wien.)

WILKE.

**A. Galecki und J. Tomaszewski**, *Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung der Niederschläge, die sich auf Zink aus Lösungen von Kupfersulfat ausscheiden*. Vff. untersuchen die Zus. der auf Zn aus  $\text{CuSO}_4$ -Lsgg. entstehenden Ndd. in Abhängigkeit von der Konz. des Elektrolyts, der Temp., des Ansäuerns usw. Die im OSTWALD-Thermostat ausgeführten Verss. wurden sowohl mit dem ruhenden, wie bewegten Elektrolyt ausgeführt. Ergebnisse: Im Verlaufe der Rk. entsteht nach Maßgabe der sich stetig ändernden Rk.-Bedingungen ein uneinheitlich zusammengesetzter Nd. Die Zus. des Nd. schwankt nicht nur hinsichtlich des Cu- u. Zn-Geh., sondern auch in bezug auf die Gesamtbilanz der Rk. Bei längerer Einw. von Zn auf reines W. entsteht ein weißer Nd. im Sinne der Rk.:  $\text{Zn} + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = \text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ . Dieser Rk. entstammt das in den Cu-Ndd. enthaltene Zn. Je verdünnter die Lsg., desto größer ist der Wert der (stets) negativen Rk.-Bilanz, weil mit zunehmender Verd. die Oxydation begünstigt wird. Ansäuern verbessert die Gesamtbilanz der Rk. Bei ruhender Elektrolytl. erreicht die Oxydationsmöglichkeit mit zunehmender Verd. ein gewisses Maximum (0,1 n.  $\text{CuSO}_4$ ), bei der die Negativbilanz Maximalwerte erreicht. Die Ndd., in denen bis zu diesem Punkte der Cu-Geh. abnimmt u. der Zn-Geh. zunimmt, zeigen bei weiterer Verd. steigenden Cu-Geh. Das diesem Punkt entsprechende Minimum des Cu-Geh. hängt von der Rk.-Temp. ab. Dieser Wendepunkt tritt beim Ansäuern des Elektrolyten u. bei Konvektionswrkkg. nicht auf. Beides hat eine Zunahme des Cu-Geh. der Ndd. zur Folge, nicht allzu starkes Ansäuern vorausgesetzt. Das in den Ndd. enthaltene Zn u. Cu bilden zum Teil Legierungen bzw. einheitliche Mischungen. Die Gasentw., die die Rk. begleitet, kann nicht nur aus der Rk. zwischen Zn u. W. erklärt werden, sondern auch durch die elektrochem. Wrkg. des Cu-Zn-Paares bzw. Zn/ZnCu. Die Konsistenz, der Habitus u. die Färbung variieren vom pulverförmigen oder flockigen Nd. bis zum harten, biegsamen, dünnen Blech; die Farbe schwankt von schwarz bis kupferrot. Die Dichte bzw. Brüchigk. sind abhängig 1. von der Konz. der  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. Je verdünnter die Lsg., desto loser u. dunkler ist der Nd.; 2. vom Säuregeh.; Ansäuern bewirkt größere Geschlossenheit des Zn, schwächere Adhäsion am Zn u. hellere Färbung; 3. von Konvektionseinw. Es entstehen fest zusammengehaltene Ndd. Die Uneinheitlichkeit der Ndd. ist auf die Ggw. zweier Grundsubstanzen zurückzuführen: die eine mit Metallcharakter, mit roter, gelber oder weißer Metallfärbung, die zweite mit dem Charakter eines Metalloxydanlaufs, dunkel bis schwarz gefärbt. (Roczniki Chemji 10. 437—71. 1930. Posen, Univ. Inst. physik. Chem.)

SCHÖNFELD.

**H. Schmitt und L. Lux**, *Die physikalisch-technologischen Eigenschaften der Aluminiumoxydisolationsschicht*. Das Al wird durch eine elektrolyt. Behandlung mit Wechselstrom oberflächlich intensiv oxydiert u. diese Oxydschicht zeichnet sich durch ein hohes elektr. Isoliervermögen aus. Vff. geben Schaubilder über die Abhängigkeit der Durchschlagspannung von der Stärke der Oxydhaut, vom Biege-radius, vom äußeren Druck u. von der Temp. Es bestehen begründete Aussichten für ein umfangreiches Anwendungsgebiet solcher Drähte. (Hausztschr. V. A. W. u. Erftwerk Aluminium 2. 75—81. Juni 1930. Berlin.)

LÜDER.

**M. Haas und E. Weitz**, *Die anodische Schutzbehandlung von Aluminium und seinen Legierungen*. Überprüfung des anod. Oxydationsverf. von BENGOUGH u. Mitarbeitern (C. 1926. II. 2112). Untersucht werden Reinst-Al, Duralumin, Lautal Aludur, Konstruktal u. Silumin. Wiedergabe der Stromdichte- u. der Spannungskurven für dekapiertes u. undekapieretes Material. — Das Verf. läßt sich gut u. sicher anwenden. Die wirtschaftlichste Badtemp. wird übereinstimmend mit BENGOUGH zu 40° angegeben u. soll nach Vff. auf  $\pm 1^\circ$  konstant gehalten werden. (Korrosion u. Metallschutz 6. 121—27. Juni 1930. Aachen, Inst. f. Metallhüttenwesen.)

KUTZ.

**R. J. Kuhn**, *Die galvanische Korrosion gußeiserner Rohre*. Gußeiserne Röhren, die in der Nähe von New Orleans in den Erdboden verlegt sind, sind einer Korrosion ausgesetzt, die auf elektr. Ströme zurückzuführen ist. Zur Best. der Ursache dieser Ströme wurde eine Unters. angestellt. Die Stromdichten der Entladungen an den Oberflächen der punktförmigen Anfrassungen der Röhren wurden



nach der beim Bureau of Standards üblichen u. der Potentialtangentialmethode bestimmt. Das letztere Verf. hält Vf. für das genauere, da der Strom nicht radial von den Stellen, sondern in alle Richtungen fließt. Mittels dieses Verf. wurde die Stromdichte an der Oberfläche der Anfrassungen zu 54,8 Milliampère je Quadratfuß festgestellt. Eine Unters. der Potentialänderungen der Röhren ergab, daß die Stärke der Korrosion proportional dem Unterschied des Potentials des reinen Fe in der Röhre, wie es durch den Platz in der elektromotor. Reihe angegeben wird, zu dem tatsächlichen Röhrenpotential im Erdboden ist. Verschiedene Theorien sind zur Erläuterung dieses Potentialunterschiedes aufgestellt worden, aber Vf. neigt zu der Ansicht, daß sie zum größten Teil auf die Ggw. von oxyd. Gießereihäutchen zurückzuführen ist, die ähnlich wirken wie der Glühspan auf dem Stahl. Es wird in diesem Zusammenhang ein Vers. mit einer Probe eines gußeisernen Rohres beschrieben, die in Ferroxyd gallerte gelegt wurde, u. der die angeführte Theorie verteidigt. Diese Korrosion wird zu einem Teil in New Orleans durch ein elektrolyt. Ableitungssystem — Verb. der metall. Untergrundbauten mit den negativen Untergrundeisenbahnschienen — erfolgreich bekämpft. (Ind. engin. Chem. 22. 335—41. April 1930. New Orleans [La.], New Orleans Public Service, Inc.)  
WILKE.

**Aluminium Ltd.**, Canada, *Schaumswimmverfahren für Flußspat enthaltende Mineralien*. Zur Trennung des Flußspats von Calcit u. Quarz werden die zerkleinerten Ausgangsstoffe nach Entfernung der Schlämme mit Ölsäure u. Kresol flotiert. Der Zusatz des letzteren soll das Eintreten des Calcits in den flußspathaltigen Schaum verhindern. (F. P. 682 250 vom 24/9. 1929, ausg. 24/5. 1930. A. Prior. 26/9. 1928.) GEI.

**Soc. pour l'Enrichissement et l'Agglomération des Minerais, Soc. an.** Brüssel, *Betrieb von Röst- und Agglomerieröfen*. (D. R. P. 502 469 Kl. 40a vom 11/3. 1928, ausg. 17/7. 1930. — C. 1929. II. 3065 [E. P. 307 708].) KÜHLING.

**Herbert Wittek**, Beuthen, *Reduktion von Erzen*. (D. R. P. 502 197 Kl. 40a vom 28/7. 1926, ausg. 7/7. 1930. Zus. zu D. R. P. 487 560; C. 1930. I. 1046. — C. 1928. I. 252 [E. P. 275 144].) KÜHLING.

**Alexander Folliet und Nicolas Sainderichin**, Frankreich, *Flüchtige Metalle aus Schwefelerzen*. Die zerkleinerten Erze werden in dünnen Schichten durch einen oder verschiedene Öfen geführt u. dabei zunächst für sich, dann nach Zusatz von Kohle oder Koks einem entgegengeleiteten, 650—800° h. Luftstrom ausgesetzt. Durch diesen wird erst Abröstung u. dann Verflüchtigung des Metalles in Form von Oxyd bewirkt. (F. P. 683 532 vom 19/10. 1929, ausg. 13/6. 1930.) KÜHLING.

**Robert D. Pike**, Piedmont, Californien, *Elektrolytisen*. Cu-haltiges metall. Fe wird im Gegenstrom in einem Auslaugeapp. mit Fe<sup>+++</sup>-haltiger Fl. behandelt. Ein Teil der Lsg. wird abgezweigt u. mit ausreichenden Mengen von metall. Fe behandelt, so daß das Fe<sup>+++</sup> red. u. alles Cu ausgefällt wird. Die red. u. Cu-freie Lsg. wird mit der red. Cu-freien Lsg. der Auslaugung vereinigt u. in die diaphragmalosen elektrolyt. Zellen gebracht, wo das Fe abgeschieden u. die zum Auslaugen bestimmte Fl. regeneriert wird. (A. P. 1 769 605 vom 13/3. 1926, ausg. 1/7. 1930.) DREWS.

**Fried. Krupp Akt.-Ges. Friedrich Alfred Hütte**, Deutschland, *Eisenschwamm*. Ein Hochofen ist an seinen unteren Teilen von einem Ringraum umgeben, in welchem ein Teil der Hochofengase, welcher möglichst reich an CO sein sollen, abgezogen u. in welchem das Gas gleichmäßig gemischt wird. Von diesem Ringraum gelangt das Gas zweckmäßig durch eine Kühl- u. Reinigungsvorr. hindurch u. in diesem Fall nach Aufheizung auf 800—1000° durch teilweises Verbrennen in Ringräume, welche mehrere zylindr., nur mit Eisenerz gefüllte Öfen umgeben. Der in diesen Öfen erzeugte Eisenschwamm wird vom Boden der Öfen abgezogen. (F. P. 683 064 vom 10/10. 1929, ausg. 5/6. 1930. D. Priorr. 11/10., 6/11. 1928; 20/9. 1929.) KÜHLING.

**Ernst Justus Kohlmeyer**, Berlin, *Gewinnung von Wismut, Zinn, Antimon und ähnlichen flüchtigen Metallen aus sulfidischen Erzen* durch Verblasen oder aus in sulfid. Form übergeführten Hüttenprodd., dad. gek., daß das Pat. 494 454 auf Ausgangsstoffe, die die genannten Metalle enthalten, ausgedehnt wird. — Aus einem Erz mit einem Geh. von 41% Fe, 46% Schwefel, 2,96% Sn u. 2,37% Bi konnte der größte Teil des vorhandenen Sn u. Bi gewonnen werden. (D. R. P. 502 198 Kl. 40a vom 18/8. 1928, ausg. 15/7. 1930. Zus. zu D. R. P. 494 454; C. 1930. I. 3484.) KÜHLING.

**Balz-Erzzröstung G. m. b. H.**, Gleiwitz, *Röstofen für Zinkblende* nach Pat. 419 308, dad. gek., daß in regelbarer Menge w. oder k. Luft mittels Brauscnringe o. dgl. von unten gegen oder in die am äußeren Umfang der feststehenden oder bewegten Herd-



sohlen angeordneten Durchfallöffnungen sowie in den Abfallkanal für das geröstete Gut geführt wird. — 2. Röstofen nach Anspruch 1, dad. gek., daß das Luftzuführungsrohr unterhalb der äußeren Durchfallöffnungen auf die darunterliegende Herdsole gerichtet ist. — Vorteilhaft steht die Sohle mit seitlichen Durchfallöffnungen still, während die benachbarten Sohlen mit mittleren Durchfallöffnungen sich drehen. (D. R. P. 502 322 Kl. 40a vom 18/1. 1927, ausg. 11/7. 1930. Zus. zu D. R. P. 419308; C. 1926. I. 2238.) KÜHLING.

Maurice Noël Lacell, Paris, *Herstellung von Chlormagnesium für die Gewinnung von Magnesium durch Schmelzflußelektrolyte*. (D. R. P. 503 014 Kl. 40c vom 12/12. 1926, ausg. 17/7. 1930. F. Prior. 26/3. 1926. — C. 1928. II. 1714 [Schwz. P. 125 043].) KÜHLING.

Hüttenwerke Trotha Akt.-Ges., Deutschland, und Wilhelm Kroll, Luxemburg, *Kupferlegierungen*. Aus schwer zu zerlegenden Legierungen des Ca, z. B. mit Sb oder Sn, wird Cu als Silicid gewonnen durch Zusammenschmelzen der Legierungen mit etwa 12% Si, entsprechenden Mengen von Siliciden, wie FeSi oder Si bildenden Gemischen. Die Abscheidung des CuSi wird begünstigt durch weiteren Zusatz von Pb, welches sich mit den vorher mit Cu legierten Metallen, z. B. zu Hartblei vereinigt. (F. P. 683 540 vom 19/10. 1929, ausg. 13/6. 1930. D. Prior. 20/10. 1928.) KÜHLING.

Franciszek Pomianowski, Polen, *Gelbe Kupferlegierungen*. Eine Legierung, die Bronze zu ersetzen vermag, erhält man durch Schmelzen von 820 Tln. Cu-Abfällen mit 180 Teilen Zn-Abfällen unter Zusatz von Na-Boraten, Bi (5—20 Teile), Sb (3 bis 12 Teile), MnO<sub>2</sub> (15—25 Teile), CrO<sub>3</sub> (5—15 Teile), K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (5—10 Teile), CuO (10 bis 20 Teile), SiO<sub>2</sub> (20—25 Teile) u. Weinsäure (10—15 Teile). (Poln. P. 10 496 vom 31/1. 1928, ausg. 25/9. 1929.) SCHÖNFELD.

Franziszek Pomianowski, Polen, *Weißer Kupferlegierung*. Eine für techn. Verwendungszwecke, z. B. zum Walzen, Polieren usw. geeignete weiße Cu-Legierung erhält man z. B. durch Schmelzen von 600 Teilen Cu-Abfälle mit 300 Teilen Zn u. 100 Tln. Ni unter Zusatz geringer Mengen Salze usw., wie z. B. 10—20 Tl. Borsäure, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. Na-Borate, 5—15 Tle. K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 15—25 Tle. MnO<sub>2</sub>, 10—20 Tle. Bi, 30—40 Tle. K-Pyrosulfantimoniat, 10—20 Tle. Co-Oxyden, 20—25 Tle. SiO<sub>2</sub>. Durch diese Zusätze erhält man ein gegen Säuren, namentlich Essigsäure sehr widerstandsfähiges Material. (Poln. P. 10 497 vom 31/1. 1928, ausg. 25/9. 1929.) SCHÖNFELD.

Aluminium-Industrie Akt.-Ges., Schweiz, *Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Aluminiumlegierungen*. Bei Verff., mittels derer ihre Bruchfestigkeit erhöht wird, verlieren gewisse Legierungen des Al an Dehnbarkeit, Walzfähigkeit u. Biegebarkeit. Dieser Übelstand wird beseitigt durch Bedecken der Legierungen von erhöhter Bruchfestigkeit mit Legierungen des Al, welche durch hohe Dehnbarkeit, Walzfähigkeit u. Biegebarkeit ausgezeichnet sind, z. B. Legierungen des Al mit 1—4%, 0,5—6% Mg u. bis zu 1% Sb oder mit 0,3—1% Mg, 0,5—2% Si u. 0,5—2% Mn oder bis zu 2% Pb. (F. P. 682 978 vom 9/10. 1929, ausg. 4/6. 1930. D. Prior. 12/10. 1928.) KÜHLING.

Th. Goldschmidt Akt.-Ges., Essen, *Nach Patent 445 714 vergübbare Aluminium-Zink-Legierungen*. (D. R. P. 501 513 Kl. 40d vom 10/12. 1926, ausg. 10/7. 1930. Zus. zu D. R. P. 445 714; C. 1927, II. 2349. — C. 1928. I. 2869 [F. P. 634 885].) KÜHL.

Schumachersche Fabrik G. m. b. H., Bietigheim, *Herstellung poröser Formlinge* nach Pat. 481 387, dad. gek., daß das Bindemittel aus dem Formling durch nochmaliges Erhitzen teilweise wieder entfernt wird. — Die Entfernung des Bindemittels, Asphalt, Pech, Teer o. dgl. erhöht die Festigkeit der Erzeugnisse. (D. R. P. 501 950 Kl. 80b vom 1/6. 1926, ausg. 5/7. 1930. Oe. Prior. 10/7. 1925. Zus. zu D. R. P. 481 387; C. 1929. II. 1961.) KÜHLING.

Walter Alberts und Friedrich Stein, Duisburg, *Herstellung von Verbundguß unter Verwendung von Trennwänden*, 1. dad. gek., daß die Trennwände aus prakt. reinem Fe bestehen. — 2. dad. gek., daß die Trennwände aus einem Fe von etwa 99,8% Fe (z. B. Armeo-Fe) bestehen. — Da das reine Fe außerordentlich gut schweißbar ist u. kaum oder überhaupt nicht verzündert wird, wird eine sehr innige Verb. zwischen den Werkstoffen erreicht. (D. R. P. 502 933 Kl. 31c vom 29/8. 1929, ausg. 18/7. 1930.) KÜHLING.

Copperized Steel Ltd., Newport, V. St. A., *Plattieren von Metall* mit einem anderen Metall von niedrigerem F., z. B. Cu, durch Aufstreichen einer Suspension des Plattierungsmetall oder einer reduzierbaren Verb. desselben in feiner Verteilung zusammen mit C in einem Asphaltöl o. dgl. auf das zu plattierende Metall u. Erhitzung im Ofen, 10/



dad. gek., daß die Erhitzung unter Luftabschluß vorgenommen u. die Bldg. einer zusammenhängenden Schicht eines Oxyds des Grundmetalls auf dem plattierten Metall durch Zers. des Wasserdampfes der Verbrennungsgase erzielt wird. — Die Oxydschicht schützt das Plattierungsmetall. (D. R. P. 502 114 Kl. 48b vom 19/7. 1927, ausg. 9/7. 1930. A. Prior. 24/12. 1926.)

KÜHLING.

**Metals Protection Corp., V. St. A., Verchromen von geglätteten Messinggegenständen.** Die zu verchromenden Messinggegenstände werden nach Beendigung sämtlicher mechan. Bearbeitungen etwa 1 Stde. lang einer Hitzebehandlung bei ungefähr 300° unterworfen, unter Luftabschluß abgekühlt u. in bekannter Weise elektrolyt. verchromt. Durch die Hitzebehandlung werden Oberflächenspannungen beseitigt, welche die Eigg. der aufzubringenden Chrombeläge, besonders deren Haltbarkeit ungünstig beeinflussen. (F. P. 682 915 vom 8/10. 1929, ausg. 4/6. 1930. A. Prior. 26/8. 1929.)

KÜHLING.

**P. Roudié, Le controle de la dureté des métaux dans l'industrie.** Paris: Dunod 1930. (VII, 114 S.) 8°.

**Werkstoffnormen.** Stahl, Eisen, Nichteisen-Metalle. Eigenschaften. Abmessungen. 5. Aufl. Hrg. vom Deutschen Normenausschuß. Berlin: Beuth-Verlag 1930. (183 S.) 8° = Din-Taschenbuch. 4. M. 4.50.

## IX. Organische Präparate.

**Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris, Herstellung von organischen Säurekohogeniden** durch katalyt. Zers. von organ.  $\alpha$ -Halogenäthylestern unter Verwendung von anorgan. Säuren oder Säuren, die wenigstens einen anorgan. Rest enthalten, oder sauren Salzen oder Salzen, die eine saure Rk. hinsichtlich ihres anorgan. Säurerestes geben. — Trocknes u. reines  $\alpha$ -Chloräthylacetat werden nach Zusatz von 0,02% ZnCl<sub>2</sub> in einem Gefäß mit aufgesetzter Fraktionierkolonne erhitzt. Bei 80° beginnt die Zers., wobei zunächst nicht polymerisierter Acetaldehyd, dann Acetylchlorid u. schließlich Paraldehyd entstehen. Die Temp. wird allmählich auf 130° gesteigert. Die Ausbeute beträgt 90% Acetylchlorid. —  $\alpha$ -Chloräthyl-monochloracetat wird mit 0,02% ZnCl<sub>2</sub> in gleicher Weise erhitzt. Dabei entsteht Acetaldehyd, Chloracetylchlorid u. Paraldehyd. —  $\alpha$ -Chloräthylbutyrat liefert Acetaldehyd, Butyrylchlorid u. Paraldehyd,  $\alpha, \beta$ -Dichloräthylacetat gibt zunächst Acetylchlorid u. dann Chloracetaldehyd. In gleicher Weise das entsprechende Br-Derivat Acetylbromid u. Bromacetaldehyd. (E. P. 329 721 vom 1/3. 1929, ausg. 19/6. 1930.) M. F. MÜLLER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, übert. von: Otto Leuchs, Elberfeld, Herstellung von Äthern der Kohlehydrate.** Die Verätherung wird in Ggw. von Trocknsmitteln (CaCl<sub>2</sub>) zweckmäßig in einem Autoklaven durchgeführt. (A. P. 1 746 663 vom 1/6. 1927, ausg. 11/2. 1930. D. Prior. 1/6. 1926.) ENGEROFF.

**Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler, Frankfurt a. M., Verfahren zum Haltbarmachen von Blausäure**, dad. gek., daß fl. HCN mit saugfähigen Stoffen, mit Ausnahme von Aktivkohle, vorzugsweise mit saugfähigen Stoffen von körniger Gestalt, gegebenenfalls über deren Absorptionsfähigkeit hinaus, gemischt wird, wobei gegebenenfalls chem. Stabilisatoren zugesetzt werden können. Die Saugstoffe werden zweckmäßig durch Behandlung mit Säuren, sauren Salzen, Säurederivaten u. dgl. von schädlichen Begleitstoffen befreit. Die Beseitigung der schädlichen Stoffe wird z. B. mit solchen Mitteln vorgenommen, die noch besondere stabilisierende Wirkungen, Reizwirkungen u. dgl. entfalten, eventl. in Ggw. von HCN. Bei Verwendung von Kieselgur wird diese erst nach erfolgtem Rösten von schädlichen Begleitstoffen befreit zwecks gleichzeitiger Beseitigung von hierbei entstandenen schädlichen Körpern. Die saugfähigen Stoffe werden zweckmäßig in Ggw. reichlicher Mengen von O<sub>2</sub> oder O<sub>2</sub>-halt. Gasen auf höhere Temp. erhitzt. Zum Aufbewahren u. zum Versand haltbar gemachter Blausäure dient ein Gefäß, bestehend in einem zur Aufnahme der fl. HCN dienenden, gasdicht verschließbaren, mit adsorbierenden Stoffen beladenen Behälter, in dem der den porigen Stoff enthaltende Raum zweckmäßig durch eine fl.-durchlässige Wand, z. B. eine Siebplatte o. dgl., von der Entleerungsöffnung getrennt ist. (D. R. P. 447 913 Kl. 12k vom 31/5. 1924, ausg. 4/8. 1927 u. D. R. P. 490 355 [Zus.-Pat.] Kl. 12k vom 22/2. 1925, ausg. 3/2. 1930.) M. F. MÜLLER.

**Dow Chemical Co., Midland, Michigan, übert. von: Charles J. Strosacker und James I. Jones, Midland, Schwefelkohlenstoff und Natriumsulfid.** Man läßt bei Rot-



glut S-Dampf auf Kohle einwirken u. kondensiert aus dem entweichenden Gasgemisch den größten Teil des CS<sub>2</sub>. Das nicht kondensierte Restgas wird mit wss. Lsg. von NaOH behandelt, so daß Na<sub>2</sub>S entsteht. Die restlichen Mengen von CS<sub>2</sub> werden nunmehr kondensiert. (A. P. 1 768 803 vom 25/1. 1926, ausg. 1/7. 1930.) DREWS.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Carbamaten* aus NH<sub>3</sub> u. CO<sub>2</sub> oder diese enthaltenden Gasen in Ggw. von Metallsalzen in einer indifferenten Fl. gelöst, in der die Carbamate unl. oder wl. sind. — CaCl<sub>2</sub> wird in Methanol gel. u. NH<sub>3</sub> u. CO<sub>2</sub> bei gewöhnlicher Temp. u. Druck eingeleitet. Dabei scheidet sich *Ca-Carbamat* aus. — BaO wird in Methanol gel. u. weitere Mengen BaO werden in der Lsg. suspendiert. Dann wird NH<sub>3</sub> bis zur Sättigung des Alkohols eingeleitet u. unter Rühren CO<sub>2</sub> in äquivalenter Menge bei gewöhnlicher Temp. u. Druck zugeführt. Dabei fällt *Ba-Carbamat* aus. In gleicher Weise werden Umsetzungen mit Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, PbNO<sub>3</sub> u. Pb-Acetat vorgenommen. (E. P. 329 727 vom 11/3. 1929, ausg. 19/6. 1930.) M. F. MÜLLER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: Richard Leopold und Max Paguin), *Verfahren zur Herstellung von 1,3-Butylendiurethan* aus 1,3-Butylenglykol u. Harnstoff, dad. gek., daß man einen Überschuß von 1,3-Butylenglykol anwendet, die Rk. bei Temp. zwischen 100 u. 200° durchführt u. das gebildete kristalline Diurethan in üblicher Weise von dem fl. Monourethan u. dem überschüssigen Butylenglykol trennt. — Ein Gemisch aus 500 Teilen 1,3-Butylenglykol u. 200 Teilen Harnstoff wird auf 170—180° erhitzt u. unter Rühren bei dieser Temp. gehalten. Unter reichlicher NH<sub>3</sub>-Entw. bleibt das Rk.-Gemisch 4 Stdn. am Sieden. Alsdann wird im Vakuum abdest.: Bis 145° bei 10 mm dest. fast reines Butylenglykol (etwa 215 Teile), von 145—200° bei 10 mm eine Fraktion, die im wesentlichen aus dem bei 170—180° bei 10 mm siedenden *Butylenmonourethan* besteht (etwa 250 Teile). Der noch v. Rückstand wird mit der gleichen Menge W. gemischt, bei 0° längere Zeit stehengelassen, dann abgenutscht, noch einmal mit Eiswasser gedeckt u. getrocknet. Man erhält 128 Teile techn. reines *Butylendiurethan*, das gereinigt ein gut kristallisierendes Salz (F. 152° u. Kp. 260°) darstellt. (D. R. P. 501 852 Kl. 12o vom 17/11. 1928, ausg. 4/7. 1930.) M. F. MÜLLER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: Eduard Tschunker und Helmuth Meis), *Verfahren zur Darstellung von substituierten Guanidinen*. (D. R. P. 502 045 Kl. 12o vom 7/10. 1926, ausg. 4/7. 1930. — C. 1929. I. 2356 [E. P. 304 3601.] M. F. MÜLLER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Thioharnstoff aus Calciumcyanamid und Schwefelwasserstoff* in Ggw. einer so geringen Menge Fl., daß ein dicker Brei oder eine Paste entsteht, insbesondere bei erhöhtem Druck u. durch Extraktion des Rk.-Prod. mittels eines organ. Lösungsm., eventl. nach vorherigem Trocknen. — 25 Teile Ca-Cyanamid werden mit 12 Teilen A. angerührt u. 2 Stdn. lang bei einem H<sub>2</sub>S-Druck von 10 Atm. verrührt. Die w. ziemlich feste M. wird mit einem A.-Ä.-Gemisch extrahiert, wobei 12 Teile Thioharnstoff in Lsg. geher. — 25 Teile Ca-Cyanamid werden mit 3,75 Teilen 2-n. NH<sub>3</sub>-Lsg. in einem mit Al-Metall ausgekleideten Autoklaven verrührt u. 1 Stde. bei 50° mit H<sub>2</sub>S von 10 Atm. behandelt. Nach dem Trocknen im Vakuum bei 50° wird das Prod. bei 70° mit einem Gemisch von 2 Teilen A. u. 1 Teil CCl<sub>4</sub> extrahiert. (F. P. 683 110 vom 11/10. 1929, ausg. 6/6. 1930. D. Prior. 8/11. 1928.) M. F. MÜLLER.

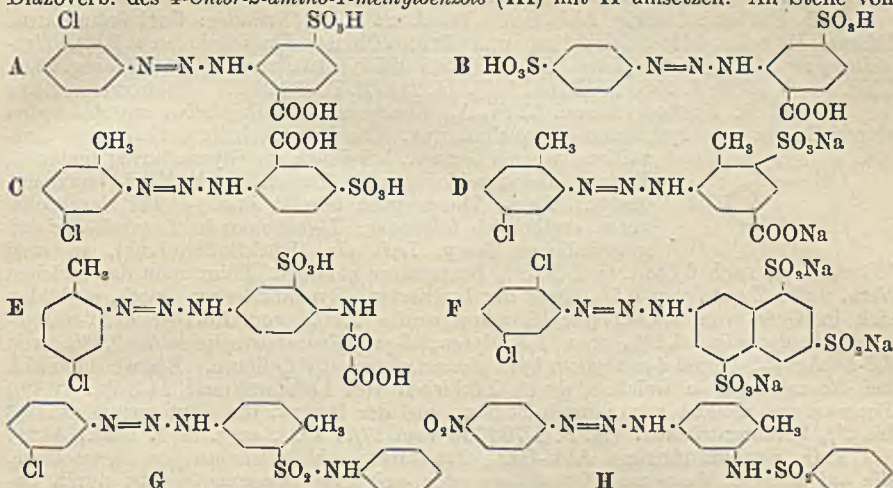
**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: Eduard Tschunker, Köln-Mülheim, und Fritz Eichler, Leverkusen), *Gleichzeitige Darstellung von o- und p-Xylol*. (D. R. P. 500 912 Kl. 12o vom 11/8. 1926, ausg. 26/6. 1930. — C. 1928. II. 1939 [F. F. 639 252].) SCHOTTÄNDER.

**Leon Kierzek**, Posen, *Darstellung von aromatischen Aminen* durch Red. der Nitroverb. mit wss. Na<sub>2</sub>S-Lsgg., ev. unter Druck. Z. B. werden 60 Teile Nitrobenzol mit 240 Teilen Na<sub>2</sub>S in 100 Teilen W. 70 Min. lang zum Sieden erhitzt; Ausbeute an *Anilin* 95—98% der Theorie. (Poln. P. 10 498 vom 15/2. 1928, ausg. 25/9. 1929.) SCHÖNFELD.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Diazoaminoverbindungen* durch Einw. von Diazoverb. auf prim. Amine der Bzl.-Reihe oder mehrkerniger Systeme, welche eine CO<sub>2</sub>H- u. eine SO<sub>3</sub>H-Gruppe oder 2 oder mehr Carboxylgruppen enthalten. — Z. B. wird die Diazoverb. des 3-Chlor-1-aminobenzols (I) bei 0—10° in eine neutrale, mit Na-Acetat versetzte Lsg. der 2-Amino-4-sulfobenzoesäure (II) eingelassen u. eine Stde. verrührt. Das Prod. (Zus. A) wird in verd. NaOH



gel. u. mittels NaCl als *Di-Na-Salz* abgeschieden, gelbe Krystalle, Ausbeute fast quantitativ. — Aus der Diazoverb. der *1-Aminobenzol-4-sulfonsäure* u. II erhält man das Prod. B, dessen *Di-Na-Salz* gelbe Krystalle bildet. In gleicher Weise läßt sich die Diazoverb. des *4-Chlor-2-amino-1-methylbenzols* (III) mit II umsetzen. An Stelle von



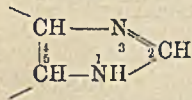
II lassen sich deren Isomere oder Derivv. verwenden, z. B. *3-Amino-5-sulfobenzoensäure*, *3-Amino-5-sulfo-4-oxybenzoensäure* (hergestellt durch Sulfonierung von *4-Oxybenzoensäure*, Nitrierung des Prod. u. Red. der Nitroverb.), *5-Amino-3-sulfo-2-oxybenzoensäure* (hergestellt durch Sulfonierung von *Salicylsäure*, Nitrierung des Prod. u. Red. der Nitroverb.) *4-Amino-3-sulfobenzoensäure* sowie deren Alkylester. — Aus der Diazoverb. von III u. *2-Amino-5-sulfobenzoensäure* (IV) in Ggw. von Na-Acetat entsteht Prod. C, dessen Salze sll. u. nicht aussalzbar sind. — Aus III u. *5-Sulfo-4-methyl-3-aminobenzoensäure* wird Prod. D erhalten. — Weiter lassen sich umsetzen: Diazoverb. des *2-Chlor-1-aminobenzols* mit *1-Aminobenzol-3,5-dicarbonsäure*, *4-Aminobenzol-1,2-dicarbonsäure* oder *3-Aminobenzol-1,2-dicarbonsäure*. Ferner sind angegeben: *4-Chlor-2-amino-1-methoxybenzol*, *4-Nitro-2-amino-1-methylbenzol* sowie die entsprechende *5-Nitroverb.* (V), *3-Nitro-4-amino-1-methylbenzol* (VI), *5-Chlor-2-amino-1-methylbenzol* (VII), *3-Chlor-2-amino-6-Chlor-2-amino-* oder *4-Amino-3-chlor-* oder *4,5-Dichlor-2-amino-* oder *6-Nitro-4-methoxy-3-amino-1-methylbenzol*, *6-Benzoylamino-4-chlor-3-amino-1-methoxybenzol* (dargestellt durch Einw. von  $C_6H_5COCl$  auf *5-Nitro-4-chlor-2-amino-1-methoxybenzol* u. Red. des Rk.-Prod.), *2,5-Dichlor-1-aminobenzol*, *4,6-Dichlor-2-amino-1-methylbenzol* als Diazoverbb. mit II. Die Na-Salze der Diazoaminoverbb. sind gelb bis orange gefärbt, ll. in W., beständig gegen Alkalien, durch Säuren schnell sich zers. — Aus der Diazoverb. von III u. *4-Amino-2-sulfooxanilsäure* (dargestellt durch Sulfonierung von *p-Nitranilinoxanilsäure* u. Red.) erhält man die Verb. E, deren *Di-Na-Salz* orange ist. — Wird die Diazoverb. von III mit dem Na-Salz von IV umgesetzt, so läßt sich das Rk.-Prod. als *Mg-Salz* abscheiden. — VII liefert mit der Diazoverb. von *4-Nitro-1-aminonaphthalin* eine Diazoaminoverb., die ausgesalzen werden kann. — Aus der Diazoverb. von V u. *1-Aminobenzol-2,5-disulfonsäure* (VIII) erhält man eine Diazoaminoverb., gelbes krystallin. Pulver, sll. in W., mit Säuren leicht spaltbar, beständig gegen Stoß, Reibung, Hitze. — In gleicher Weise läßt sich VI mit VIII umsetzen. — Aus der Diazoverb. des *2-Aminocarbazols* u. II u. Aussalzen erhält man ein ziemlich l. u. beständiges braunes krystallin. Pulver. — Ferner läßt sich II mit der Diazoverb. von  $\alpha$ -*Aminoanthrachinon* umsetzen. — VI liefert als Diazoverb. mit *1-Aminonaphthalin-2,4-disulfonsäure* eine Diazoaminoverb., deren Na-Salz aussalzbar ist; braunes Pulver, die wss. Lsg. gibt mit Naphtholsulfonsäuren keinen Farbstoff. — Aus der Diazoverb. des *2,5-Dichlor-1-aminobenzols* u. *2-Aminonaphthalin-4,6,8-trisulfonsäure* (IX) entsteht die Verb. F, aussalzbar. In gleicher Weise lassen sich umsetzen: I mit *2-Aminonaphthalin-6,8-disulfonsäure*, *1-Chlor-2-aminonaphthalin* (Diazoverb.) mit IX. — Aus der Diazoverb. von I u. *4-Toluidin-2-sulfonsäureanilin* wird die Verb. G erhalten; das Na-Salz (durch Auflösen des Prod. in NaOH u. Zusatz von NaCl erhalten) bildet



ein gelblich-braunes Pulver, II. in W. — Aus der Diazoverb. von 4-Nitro-1-aminobenzol u. dem Red.-Prod. des 5'-Nitro-2'-methylanylids der Benzolsulfonsäure wird die Verb. H erhalten. (E. P. 324 041 vom 15/10. 1928, ausg. 13/2. 1930. F. P. 677 579 vom 21/6. 1929, ausg. 12/3. 1930. D. Prior. 14/7. 1928.) ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Curt Schumann, Eduard Münch, Otto Schlichting und Bruno Christ, Ludwigshafen a. Rh.), Herstellung von Aldehydsulfoxylaten. (D. R. P. 501 085 Kl. 12 o vom 23/4. 1927, ausg. 27/6. 1930. — C. 1929. I. 2583 [F. P. 641 509]. II. 218 [E. P. 308 229].) SCHOTTLÄNDER.

Harold A. Morton, Akron, V. St. A., Verzögerung der Oxydation von Aldehyden durch Zusatz von hydrierten Glyoxalinderivv. Die Patentschrift enthält eine Auf-



zählung von 88 Derivv., bei denen im Glyoxalring (nebenst. Formel) die verschiedenen Stellungen durch Alkyl- (auch ungesätt.), Aryl-, Thiogruppen besetzt sind. — Bei Vergleichsverss. ergibt sich folgendes: Leitet man in Butyraldehyd bei gewöhnlicher Temp. Luft ein (Rückflußkühlung), so wird Wärme frei; nach 6 Stdn. sind 36,5% Buttersäure gebildet. Führt man den gleichen Vers. unter Zusatz von 0,5% eines der hydrierten Glyoxalinderivv. durch, so bilden sich in Ggw. von 2,4,5-Trifuryldihydroglyoxalin 2,1%, von 1,3-Diphenyl-2-methyltetrahydroglyoxalin 1,1%, von 1,3-Diphenyl-2-propyltetrahydroglyoxalin 0,8%, von 1,3-Diphenyl-2-propyl-4-methyltetrahydroglyoxalin nur 0,7% Säure. Ebenso läßt sich bei Benzaldehyd, in welchem durch Einblasen von Luft während 24 Stdn. 10,1% Benzoesäure gebildet wird, durch Zusatz eines der Derivv. die Säuremenge auf 2,3 bis 3% herunterdrücken. (A. P. 1 766 760 vom 17/8. 1928, ausg. 24/6. 1930.) ALTP.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Reinigen von Benzoesäure, die auf katalyt. Wege aus Phthalsäure oder -anhydrid gewonnen wurde, durch Behandlung mit reduzierenden Mitteln, insbesondere mit Metallen u. Säuren, wobei der H<sub>2</sub> in statu nascendi zur Einw. kommt. Die rohe Benzoesäure wird entweder geschmolzen oder in einem mit W. nicht mischbaren, indifferenten Lösungsm. gel. mit dem Reduktionsmittel behandelt, wobei gleichzeitig oder nachher eine wss. Lsg. oder Suspension eines Prod. zugegeben wird, die die durch Hydratation des Phthalsäureanhydrids frei gewordene Phthalsäure zu binden vermag. — 200 Teile rohe Benzoesäure werden mit 600 Teilen W. zu einer Paste verrührt u. mit 10 Teilen einer Mg-Al-Legierung u. 1—2 Teilen Eg. 2—3 Stdn. weiter verrührt. Nach dem Absaugen werden nochmal 3—5 Teile der Legierung zugesetzt u. die Operation wiederholt. Nach nochmaligem Absaugen wird das Prod. mit W. gewaschen. Die gereinigte Benzoesäure enthält 98% Reinprod. — 100 Teile rohe Benzoesäure werden in 450 Teilen Xylol w. gel., u. nach dem Dekantieren vom Ungelösten wird die Lsg. bei 90° mit ca. 150 bis 180 Teilen W. u. 30—50 Teilen NaHSO<sub>3</sub>-Lsg. von 40° Bé verrührt. Nach 1 Stde. wird die Xylollsg. abgetrennt u. die gereinigte Benzoesäure daraus durch Kristallisation oder Abdestillieren gewonnen. (E. P. 329 375 vom 18/2. 1929, ausg. 12/6. 1930. Zus. zu E. P. 307 343; C. 1929. II. 1217.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Reinigen von Benzoesäure (vgl. vorst. Ref.), die frei von Naphthochinonen ist. — 100 Teile Benzoesäure mit 10% Phthalsäureanhydrid, aber ohne Naphthochinongeh., werden unterhalb einer Schicht von 300 Teilen W. u. 8 Teilen Natronlauge von 40° Bé geschmolzen u. 1 Stde. bei 95—100° verrührt. Beim Kaltröhren kristallisiert die gereinigte Benzoesäure aus. (E. P. 329 389 vom 18/2. 1929, ausg. 12/6. 1930.) M. F. MÜLLER.

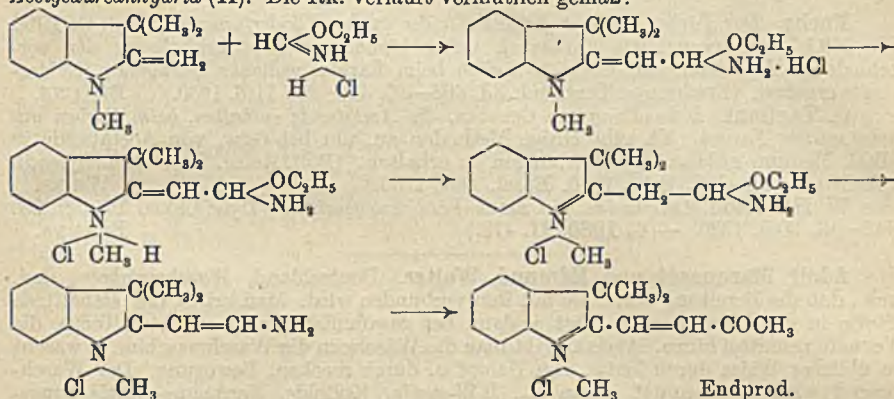
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Hans Mildner, Leverkusen), Darstellung von Sulfoxphthalsäure. (D. R. P. 500 914 Kl. 12 o vom 15/6. 1927, ausg. 26/6. 1930. — C. 1930. II. 467 [A. P. 1 745 025].) SCHOTTLÄNDER.

Schering-Kahlbaum Akt.-Ges., Berlin, übert. von: Walter Schoeller, Hans Jordan und Reinhard Clerc, Berlin, Darstellung von Menthol aus Dihydrodiphenylmethanderivv. durch katalyt. Hydrierung unter Druck bei 150—280° in Ggw. eines stark porösen Katalysators. — 4,4'-Dioxydiphenyldimethylmethan werden in Ggw. von 3% Hydrierungskatalysator bei 250—280° so lange hydriert, bis keine H<sub>2</sub>-Aufnahme mehr stattfindet. Dabei entsteht 4-Isopropylcyclohexanol u. 4-Isopropylcyclohexanon neben Cyclohexanol u. Cyclohexanon. — 4,4'-Dimethyl-2,2'-dioxydiphenyldimethylmethan werden in gleicher Weise bei 215—220° hydriert. Dabei wird ein Gemisch von stereoisomeren Mentholen u. Menthonen neben 3-Methylcyclohexanol u. 3-Methylcyclohexanon erhalten. (Vgl. E. P. 308 741; C. 1929. II. 796.) (A. P. 1 765 620 vom 22/6. 1928, ausg. 24/6. 1930. D. Prior. 14/7. 1927.) M. F. MÜLLER.



**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Erwin Hoffa** und **Hans Heyna**, Frankfurt a. M.-Höchst), *Darstellung von 4-Methyl-6-halogen-3-oxy-1-thionaphthenen*. Zu dem Ref. nach F. P. 658 850; C. 1929. II. 1474 ist folgendes nachzutragen: 5-Chlor-2-cyan-3-amino-1-methylbenzol aus Bzl.-Blättchen, F. 100—101°, wl. in W., leichter l. in Bzl., ll. in A. u. Ae., in h. verd. HCl unter Bldg. des *Hydrochlorids* l. 5-Chlor-2-cyan-1-methylbenzol-3-thioglykolsäure hellgelbe Krystalle, F. 122—123°. (D. R. P. 500 162 Kl. 12 q vom 12/8. 1927, ausg. 28/6. 1930.) SCHOTTLÄNDER.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Herstellung eines Kondensationsproduktes aus 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin (I) durch Umsetzung mit wenigstens 1 Mol. einer Verb. der allgemeinen Zus. HC(X)(NH)*, wobei X einen bei der Kondensation sich abspaltenden 1-wertigen Rest bedeutet, in Ggw. von *Essigsäureanhydrid* (II). Die Rk. verläuft vermutlich gemäß:



Z. B. wird ein Gemisch von I, *Formimidäthylätherhydrochlorid*, II u. Eg. unter Rühren 20 Min. auf 120—130° erhitzt. Hierauf versetzt man mit W. u. saltz mit KJ aus, wobei das *Jodid* des Rk.-Prod. sich abscheidet. Die Rk. läßt sich auch bei 40—45° durch 16-std. Rühren bewirken, ferner kann man auch mit KCl das *Chlorid* abscheiden. Die *Verb.* zers. sich bei 240—247°, ist zll. in W., wl. in Bzl., Ä. Saltz man sie mit KClO<sub>4</sub> aus, so entsteht das *Perchlorat*, gelbe Prismen aus A., F. 228—229° (zers.). (Schwz. P. 138 593 vom 28/7. 1928, ausg. 16/5. 1930.) ALTPETER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Aminoalkylierung von Aminen*. Durch Erhitzen von *Anilin* mit  $\alpha$ -Diäthylamino- $\delta$ -brompenta<sub>n</sub> in A. unter Zusatz von kryst. Na-Acetat am Rückflußkühler während 6 Stdn. entsteht die *Verb.* C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·NH·CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, Kp.<sub>6</sub> 150—154°. — Aus 8-Aminochinolin u.  $\alpha$ -N-Piperidyl- $\beta$ -oxy- $\gamma$ -chlorpropanhydrochlorid wird bei 120—130° die *Verb.* nebenst. Zus. erhalten, Kp.<sub>1</sub> 212 bis 213° (hierzu vgl. auch E. P. 301 401; C. 1929. I. 1968). (Schwz. PP. 138 198, 138 200 vom 12/1. 1928, ausg. 1/5. 1930. D. Prior. 25/1. 1927. Zus. zu Schwz. P. 134 094; C. 1930. I. 1369.) ALTPETER.

**F. Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges.**, Basel, Schweiz, *Herstellung wasserlöslicher Verbindungen von photoaktiviertem Ergosterin (I)*, gek. durch Anwendung des Verf. des Hauptpat. auf photoaktiviertes I. — Z. B. wird eine alkoh. Lsg. von I durch Bestrahlung antirachit. wirksam gemacht, abgedampft u. der Rückstand mit *Bernsteinsäureanhydrid* (II) 1 Stde. auf 150—160° in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre erhitzt. Die Schmelze löst man in Ä. u. trennt den photoaktivierten Halbester als Alkalisalz ab, bräunliche, spröde Lamellen. — Der Abdampfückstand einer bestrahlten alkoh. Lsg. von I wird mit *Phthalsäureanhydrid* im N<sub>2</sub>-Strom 25—30 Min. auf 150—160° erhitzt, die Schmelze nach Abkühlen in peroxydfreiem Ä. gel. Der Ä. wird mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg., dann mit W. geschüttelt u. die wss. Teile durch Erwärmen von noch gel. Ä. befreit. Hierauf setzt man NaCl-Lsg. hinzu u. läßt 1 Tag im Eisschrank stehen, worauf man den Nd. absaugt, mit W.-freiem Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verreibt u. trocknet. Das Pulver wird mit Chlf. ausgekocht



u. aus dem Chlf. das *Prod.* in gelben, spröden Lamellen gewonnen. — Man kann auch ein Gemisch von I u. II im N<sub>2</sub>-Strom bestrahlen u. hierauf im gleichen Gefäß verestern. (D. R. P. 501 954 Kl. 12 o vom 6/8. 1927, ausg. 10/7. 1930. Zus. zu D. R. P. 495 450; C. 1930. II. 815.) ALTPEETER.

Marcel Mallet, Frankreich, *Verfahren und Apparatur zur Gewinnung von Algenstoffen aus Meeresalgen* durch Extraktion in einer Diffusionsbatterie ohne Röhren u. durch Ausfällen der Stoffe aus ihren wss. Lsgg. mittels eines Koagulierungsmittels, z. B. A. An Hand von Zeichnungen ist das Verf. u. die Apparatur ausführlich beschrieben (F. P. 675 229 vom 15/5. 1929, ausg. 7/2. 1930.) M. F. MÜLLER.

## X. Farben; Färberei; Druckerei.

Fuchs, *Das Färben wollener fertiger Kleider in der Kleiderfärberei.* (Vgl. C. 1930 II. 309.) Schilderung des Färbeverf. unter besonderer Berücksichtigung der verschiedenen Abweichungen, die sich täglich beim Färben wollener getragener Kleiderstoffe ergeben. (Ztschr. ges. Textilind. 33. 408—10. 426—27. 11/6. 1930.) BRAUNS.

G. Tagliani, *Behandlung von Geweben, die Acetatseide enthalten, beim Färben mit substantiven Farben.* Vf. gibt einige Methoden an, um bei Ggw. von Acetatseide in alkal. Medium gleichmäßige Färbungen zu erhalten. (Boll. Assoc. Ital. Chimici tessili coloristi 5. 255—58. Febr. 1930. Basel, Dez. 1939.) WEISS.

W. H. Cotton, *Colloresine, ein neues Verdickungsmittel.* (Dyer Calico Printer 63. 642—43. 30/5. 1930. — C. 1930. II. 472.) BRAUNS.

Adolf Marquardt und Edmund Walter, Deutschland, *Waschverfahren*, dad. gek., daß die Bereitung von Seife mit ihm verbunden wird. Man bringt die fetthaltigen Stoffe in die Waschvorr. u. fügt alsdann bei gewöhnlicher oder erhöhter Temp. die Verseifungsmittel hinzu. Alsdann gibt man die Wäsche in die Waschmaschine u. wäscht in üblicher Weise durch Entw. von Dampf u. durch mechan. Bewegung. Der Waschprozeß wird beschleunigt, wenn A., KW-stoffe, Kolloide, Fermente, Entfärbungsmittel, Bleichmittel (Na<sub>2</sub>O), Sulfofettsäuren mitverwendet werden. Beispiel: 100 oder 50 kg Trockenwäsche erfordern 100—200 l W., 5,31 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. von etwa 17%, 400 cem einer Mischung von Fett u. KW-stoff. Nachdem man das Ganze 5—10 Min. sich selbst überlassen hat, wird 20—30 Min. gekocht. Danach ist der Waschvorgang beendet. (F. P. 679 571 vom 30/7. 1929, ausg. 15/4. 1930. D. Priorr. 9/8., 13/9. u. 13/10. 1928.) ENGEROFF.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Druckverfahren.* Man druckt Prodd., die in *Ather-* oder *Celluloseesterfirnissen* suspendiert sind, z. B. 150 Teile *Aluminiumbronze*, in einem farblosen Firnis aus 220 Teilen trockner *Nitrocellulose*, 120 Teilen 95%ig. A., 130 Teilen *Dibutyolphthalsäureester* u. 530 Teilen *Monothylglykol-ester* auf *Metall, Holz, Papier, Textilien* usw. — Der so erhaltene Druck ist sehr widerstandsfähig gegen mechan. u. chem. Einww. (F. P. 35 881 vom 10/9. 1928, ausg. 29/3. 1930. Zus. zu F. P. 660 679; C. 1929. II. 2941) SCHÜTZ.

Marcel Zéphirin Fernand Putois und Bernard Pierre Marie Cour, Frkr. (Seine), *Mal- oder Druckverfahren auf Glas o. dgl.* Man behandelt die Oberfläche des betreffenden Körpers mit einem feinen Pinsel, einem Zerstäuber o. dgl. u. legt darauf auf die mit Farbe überzogenen Körper eine Schablone. Dann wird der Farbstoff an den Stellen mit einem Pinsel o. dgl. entfernt, die von der Schablone freigelassen waren. (F. P. 678 445 vom 16/7. 1929, ausg. 24/3. 1930.) SCHÜTZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Glietenberg, Leverkusen, und Josef Haller, Wiesdorf), *Herstellung wasserlöslicher sekundärer Diazaminoverbindungen der aromatischen Reihe*, dad. gek., daß man in Ggw. säurebindender Mittel arom. Diazoverbb. auf Abkömmlinge arom. sek. Basen der allgemeinen Zus. NH(R<sub>1</sub>)(R<sub>2</sub>), worin R<sub>1</sub> = Aryl, R<sub>2</sub> = Alkyl, Aralkyl, Aryl bedeuten u. wobei R<sub>1</sub> oder R<sub>2</sub> oder beide Reste durch eine wasserlöslich machende Gruppe wie die SO<sub>2</sub>H- oder CO<sub>2</sub>H-Gruppe substituiert sind, einwirken läßt. — Hierzu vgl. E. P. 320 324 usw.; C. 1930. II. 1288. Nachzutragen ist folgendes: 1 Mol. HCHO u. 1 Mol. NaHSO<sub>3</sub> werden 1/2 Std. bei 60—70° auf 1 Mol. *Glykoll* einwirken gelassen, u. die Lsg. der entstandenen Verb. der Zus. NH(CH<sub>2</sub>COOH)(CH<sub>2</sub>OSO<sub>2</sub>Na) nach Zugabe von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mit der Lsg. der Diazoverb. von *5-Chlor-2-toluidin* versetzt. Das Rk.-Prod. läßt sich mit KCl ausfällen. (D. R. P. 500 437 Kl. 12q vom 8/5. 1928, ausg. 3/7. 1930. F. P. 674 195 vom 27/4. 1929, ausg. 24/1. 1930. D. Prior. 30/4. 1928.) ALTPEETER.



**Warren F. Bleecker** und **Ellsworth A. Clark**, Boulder, V. St. A., *Herstellung von Farben, Firnis und Emaille*. Als Basis für chem. widerstandsfähige Farben usw. wird *vulkanisierter Gummi* in Verb. mit *Specköl* benutzt. Beispiel: Die M. besteht aus 81% *Rohgummi*, 9% *S* u. 10% eines zum Auflösen von vulkanisiertem Gummi geeigneten *Öles*. (A. P. 1 750 087 vom 12/11. 1923, ausg. 11/3. 1930.) SCHÜTZ.

**Ernest Morf**, Schweiz, *Übertragen von Bildern, Zeichnungen und plastischen Bildnissen auf Mauerbekleidungen*, dad. gek., daß man die Bildnisse, Zeichnungen u. dgl. auf einer l. Unterlage zur Ausführung bringt u. die fl. Bekleidungsmaße alsdann aufträgt. Nach dem Erhärten dieser M. wird der l. Untergrund entfernt. (F. P. 683 131 vom 11/10. 1929, ausg. 6/6. 1930. Schwz. Prior. 19/10. 1928.) ENGEROFF.

**Hans Alles**, Kassel, *Herstellung von Grundiermitteln*. Durch Zusatz von Seifen von seltenen Erdmetallen zu fetten Ölen, Firnissen oder Öllacken. — 100 Teile Leinölfirnis werden mit 5 Teilen *Cerestearat* vermischt u. unter Rühren bis zur Lsg. erhitzt. — 100 Teile Harzklacklack, aus 1 Teil Kalkharz, 1 Teil Leinöl bzw. Standöl u. 1 Teil Bzn. erhalten, werden bei ca. 100° mit 2 Teilen *Zirkonhydroxyd* vermischt u. bis zur Lsg. verrührt. In einem anderen Beispiel wird *Ceroleat* benutzt. (D. R. P. 502 353 Kl. 22g vom 2/6. 1927, ausg. 11/7. 1930.) M. F. MÜLLER.

**Charles Frederick Cross**, **The Viscose Development Co. Ltd.** und **Winsor & Newton Ltd.**, London, *Ein für die Verwendung als Maluntergrund für Künstler, Dekorateur oder Handwerker geeignetes, ganz aus Cellulose bestehendes Gewebe*. (D. R. P. 500 971 Kl. 75c vom 10/8. 1927, ausg. 26/6. 1930. E. Prior. 26/8. 1926. — C. 1928. I. 2132 [E. P. 284 363].) ENGEROFF.

**Wilhelm Ostwald**, *Die Farbenfibel*. 14. Aufl. Leipzig: Verlag Unesma 1930. (VII, 47 S.) gr. 8°. Lw. M. 10.—.

## XI. Harze; Lacke; Firnis.

**Erich Stock**, *Untersuchungen über die Harze*. V. u. VI. (IV. vgl. C. 1930. II. 996.) Über: *Sandarac* u. seine Fälschungsmittel; *Guttaperchaharze*; „*Astrokopal*“; u. einen schwarzen fossilen *Kopal* von *Borneo*. (*Farben-Ztg.* 35. 1459—60. 1981—82. 28/6. 1930. Crefeld, Mitt. aus der Abt. f. Farben u. Lacke d. Staatl. Färbereischule.) KÖNIG.

—, *Sikkative „Soligen“ für die Fabrikation von Lacken und Firnissen*. Aus Tabellen, welche die Eig. der „*Soligen*“-Sikkative veranschaulichen, geht hervor, daß diese neuen Sikkative stets den höchsten Metallgeh. aufweisen u. bestimmt sind, eine wichtige Rolle in der modernen Industrie der fetten Firnisse zu spielen. (*Rev. Produits chim.* 33. 391—92. 15/7. 1930.) JUNG.

**Mariano Tomeo Lacrué**, Spanien, *Behandlung minderwertigen oder harzarmen Fichtenharzes*. Man fügt zu derartigem Harz *Terpentinöl* in Mengen von 15—75%, bezogen auf das Harzgewicht, hinzu, u. erzielt so ein Material, dessen Weiterverarbeitung lohnender bewerkstelligt werden kann. (F. P. 676 582 vom 12/6. 1929, ausg. 25/2. 1930. Span. Prior. 22/3. 1929.) ENGEROFF.

**Newport Co.**, **Carrollville**, **Wisconsin**, übert. von: **Robert C. Palmer**, **Pensacola**, **Florida**, *Extrahieren harzhaltiger Hölzer zwecks Gewinnung von Terpentin, Kiefernöl und Harz*. Man verwendet verfahrensgemäß als Lösungsm. *polymerisierte Olefine*, wie z. B. *Diisoamylen*, *Diisopropyläthylen*. (A. P. 1 740 115 vom 4/12. 1926, ausg. 17/12. 1929.) ENGEROFF.

**Francesco Carlo Palazzo**, Italien, *Gewinnung von Terpentinöl, Harzöl, Kolophonium aus harzhaltigen Hölzern*. Man unterwirft zunächst die in Stücke geeigneter Länge geschnittenen Hölzer der *Wasserdampfdest.* zur Gewinnung des *Terpentinöls*. Darauf werden die Hölzer unter Druck mit *NaOH-Lauge* von 1,5—2,5% behandelt, wodurch das Harz als *Harzseife* gewonnen wird. Schließlich wird das *Harzöl* abdest. Aus den *Harzseifen* wird das Harz durch Zugabe von Säuren abgeschieden. Schließlich wird das Harz mit *Gasolin* behandelt zwecks Gewinnung der *Harzsäuren*. (F. P. 676 859 vom 19/6. 1929, ausg. 28/2. 1930.) ENGEROFF.

**Edward Davis Feldman**, Deutschland, *Gewinnung eines terpentinölarartigen Stoffes aus Kolophonium oder Abfallpech*. Das Ausgangsmaterial wird in Ggw. eines feinverteilten *Katalysators* (*Ni-Pulver*) unter beliebigem Druck dest. unter gleichzeitigem Durchströmen von *H<sub>2</sub>* bei einer Temp. zwischen 100 u. 200°. (F. P. 682 839 vom 7/10. 1929, ausg. 3/6. 1930.) ENGEROFF.



**Edmund von Herz**, Köln-Dellbrück, *Herstellung von Kunstharzen*. (D. R. P. 501 955 Kl. 12o vom 30/11. 1927, ausg. 4/7. 1930. — C. 1930. II. 826 [E. P. 301 429].) M. F. MÜLLER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Otto Schmidt** und **Karl Seydel**, Ludwigshafen), *Verfahren zur Darstellung von Harzen*, darin bestehend, daß man **Sorbit**, für sich oder mit anderen Alkoholen, mit **Harzsäuren** oder **mehrbas. Carbonsäuren** oder deren Anhydriden, gegebenenfalls in Ggw. von Katalysatoren oder anderen Substst., kondensiert. — 150 Teile **Kolophonium** u. 18 Teile **Sorbit** werden miteinander unter Rühren auf 250° erhitzt. Man hält die geschmolzene M. bei dieser Temp., bis kein W. mehr übergeht. Das erhaltene Harz ist nunmehr in Spiritus unl., dagegen in fetten Ölen l. Man kann die Kondensation auch unter erhöhtem oder vermindertem Druck vornehmen u. eventl. eine geringe Menge Borsäure als Beschleuniger zusetzen. (D. R. P. 500 504 Kl. 12o vom 11/7. 1925, ausg. 4/7. 1930.) M. F. MÜLLER.

**Kurt Ripper**, Berlin, *Herstellung einer preßfähigen Masse in Pulverform*, dad. gek., daß **Dicyandiamid** mit **Formaldehyd** so lange erhitzt wird, bis ein sich beim Abkühlen des Rk.-Gemisches ausscheidendes hydrophobes Harz entstanden ist, das durch Berührung mit wss. Fl. in ein Pulver übergeführt wird. Dabei werden z. B. weniger als 2,5 Mol. Formaldehyd auf 1 Mol. Dicyandiamid verwendet. — 100 Teile Dicyandiamid werden mit 100 Teilen 40%ig. Formaldehydsg. erwärmt u. nach dem Lösen schwach gekocht. Nach 1½—2 Stdn. wird die M. in k. W. gegossen, wobei sich ein feines Pulver ausscheidet, das nach 24 Stdn. abgeseugt u. nachher gewaschen wird. Das trockene Preßpulver wird zu glasklaren Preßlingen verarbeitet. (Schwz. P. 138 323 vom 16/3. 1928, ausg. 1/5. 1930. Oe. Prior. 18/3. 1927.) M. F. MÜLLER.

**International Fireproof Products Corp.**, New York, übert. von: **F. S. Vivas**, New York, *Feuerfester Lack* (vgl. F. P. 650 736; C. 1929. I. 2835), bestehend aus einer Lsg. von Gummistoffen, l. Baumwolle u. pflanzlichem Öl, der chlorierte KW-stoffe, wie Perchlormethan, zugesetzt werden. — Dammarharz u. Manilakopal werden in Butylalkohol u. denaturiertem Spiritus gel. u. dann werden Borsäure u. CCl<sub>4</sub> zugesetzt. — Lösliche Baumwolle wird in Toluol u. Butylacetat gel. u. dann CCl<sub>4</sub> zugesetzt. An Stelle von CCl<sub>4</sub> können auch andere nicht brennbare chlorierte KW-stoffe zugesetzt werden. (E. P. 286 724 vom 8/3. 1928, Auszug veröff. 2/5. 1928. Prior. 11/3. 1927.) M. F. MÜLLER.

**Teikichi Satow**, Tokio, *Lackmischung*. Man erhitzt eine Mischung des *Milchsaftes* von geeigneten Pflanzen, z. B. *Rhus vernicifera*, der *Urushiol* enthält, mit S u. einem Aldehyd, z. B. *HCHO*, bis der Milchsaft eine dicke M. bildet, die bei über 100° halbf. wird. Das Prod. kann u. a. als Isoliermaterial für elektr. Zwecke dienen. Man kann ihm noch Füllstoffe, wie Seesand, Asbest, Ton u. dgl. zusetzen. (A. P. 1 754 243 vom 23/1. 1926, ausg. 15/4. 1930.) SCHÜTZ.

**Egon Meier**, Friedberg, Hessen, *Verfahren zur Herstellung von Nitrocelluloselackaufstrichen auf alten Ölack- oder Spritlackaufstrichen oder auf solchen frischen Grundaufstrichen*, dad. gek., daß man eine Absperrzwischen-schicht aufbringt in Gestalt einer Lsg. geeigneter organ. in W. oder wss. Lsgg. lösbarer Stoffe, wie *Gelatine* oder *Casein*, mit anlösenden Zusätzen, wie z. B. Spiritus u. Diacetonalkohol u. gegebenenfalls noch Füllstoffen. (D. R. P. 500 806 Kl. 75c vom 7/5. 1926, ausg. 25/6. 1930.) ENG.

**Quaker Oats Co.**, Chicago, übert. von: **John P. Trickey**, Evanston, Illinois, *Lösungsmittel für Nitrocellulose*, bestehend aus einem Ester des *Tetrahydrofurfurylalkohols*, z. B. aus Tetrahydrofurfurylacetat. (A. P. 1 756 228 vom 3/8. 1928, ausg. 29/4. 1930.) ENGEROFF.

**Victor Scholz** und **Atlas Ago Chemische Fabrik Akt.-Ges.**, Deutschland, *Behandlung von Linoxyn mit Celluloseestern*. Man mischt das Linoxyn mit *Nitrocellulose*lsgg. oder Stoffen, die solche zu bilden vermögen, gegebenenfalls unter Zugabe von Farbstoffen, Füllstoffen, Faserstoffen, u. entfernt das Lösungsm. aus dem Gemisch durch Verdampfen. Die Verf.-Prodd. werden verwendet als *Imprägnierungsmassen*, *Überzüge*, *Klebstoffe*, *Appreturmittel*, *Lederersatz*. (F. P. 673 027 vom 12/4. 1929, ausg. 9/1. 1930.) ENGEROFF.

**Victor Scholz** und **Atlas Ago Chemische Fabrik**, Deutschland, *Herstellung von Linoxyn* aus trocknenden Ölen u. nicht trocknenden, die ungesätt. Gruppen enthalten, oder aus deren Fettsäuren durch Oxydation u. Polymerisation. Das Rohmaterial wird zunächst in Ggw. oder Abwesenheit von Katalysatoren mit Luft oder sauerstoffhaltigen Gasen geblasen. Darauf wird das geblasene, viscose, gelbbraune Linoxyn unter Luftzutritt geknetet, wodurch die Oxydation u. Polymerisation vervollständigt



wird. Man erhält fein granuliertes Linnoxyn von erhöhtem F. u. heller Farbe u. einer wesentlich verminderten *Jodzahl*. (F. P. 673 028 vom 12/4. 1929, ausg. 9/1. 1930.) ENG.

## XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

**United Products Corp.**, Delaware, übert. von: **Arthur Biddle**, New Jersey, *Behandeln wässriger Dispersionen kolloidaler Substanzen mit Alkali*. Genannt werden Dispersionen von Harzen, Celluloseprodd., Kautschuk, die mit Kolloiden, wie Casein, Stärke, Harzen, Ölseifen, l. Silicaten, Saponin u. a., hergestellt u., wie z. B. Kautschukmilch, mit Alkali stabilisiert werden. Die Dispergierung soll erleichtert u. die Prodd. verbessert werden, wenn man die natürliche oder künstliche Dispersion mit naszierendem Alkali behandelt, wenn man z. B. CaO mit wasserlöslichen Carbonaten, Bicarbonaten, Sulfiten, Sulfiden, Oxalaten, Fluoriden oder Wolframatn umsetzt. Man kann den Dispersionen Öle, Wachs, Teer, Füllstoffe, Kork, Sägemehl, Asbest usw. zusetzen. Man kann die hydrophilen Kolloide, wie Stärke, ganz oder teilweise unl. machen durch Zusatz von HCHO, Hexamethylentetramin, Bichromat, Tannin, ZnCl<sub>2</sub>, Koagulierungsmitteln. Beansprucht wird die Behandlung von Kautschukmilch durch Zusatz von Stärke, welche der Wrkg. von Ca(OH)<sub>2</sub> u. NaF unterworfen u. mit einem unl. machenden Mittel nach Entfernung des W. behandelt wurde. (A. P. 1 762 153 vom 4/11. 1926, ausg. 10/6. 1930.) PANKOW.

**Naugatuck Chemical Co.**, Connecticut, übert. von: **Eardley Hazell**, New York, *Behandeln von Kautschukmilch*. Man versetzt Kautschukmilch mit M-Halogen-O, worin M ein organ. Radikal, wie Alkyl, also Äthyl, Amyl, tert. Butyl, oder Alkali- oder Erdalkalimetall oder auch H ist. Insbesondere verwendet man ein *Hypochlorit*, z. B. von Na oder Ca. Die Stabilität der Kautschukmilch, ihre Filtrierfähigkeit, der Widerstand gegen Fäulnis werden erhöht, unangenehmer Geruch beseitigt. Je nach der zugesetzten Menge erreicht man Aufrahmung u. eine dem pH-Wert etwa parallel gehende Klebrigkeit, während bei stark alkal. Kautschukmilch ein nicht klebriges Koagulat entsteht. Durch Thiosulfat wird die Wrkg. aufgehoben, das Aufrahmen dagegen gefördert. Die Kautschukmilch kann auch vulkanisiert u. mit den üblichen Füllstoffen versetzt sein. (A. P. 1 757 632 vom 5/10. 1928, ausg. 6/5. 1930.) PANK.

**Anode Rubber Co., Ltd.**, England, *Entfernen von Ammoniak und Kohlensäure aus konservierter Kautschukmilch zwecks Elektrophorese*. Man leitet Luft oder ein indifferentes Gas wie N oder W.-Dampf oberhalb der Zers.-Temp. der Ammoncarbonate, also oberhalb 58°, durch Kautschukmilch. Um Koagulation zu verhindern, arbeitet man in Glas- oder Kautschukgefäßen u. setzt Na- oder KOH, Na<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> oder Alkaliphenolat zu. Man erhält bei der Elektrophorese gute, nicht poröse Abscheidungen. Das Verf. ist auch für konz., vulkanisierte oder künstliche Dispersionen von Natur- u. synthet. Kautschuk, Guttapercha, Balata, Regenerat, künstlichen Harzen usw. verwendbar. (F. P. 680 884 vom 27/8. 1929, ausg. 7/5. 1930. A. Prior. 22/9. 1928.) PANKOW.

**B. F. Goodrich Co.**, New York, übert. von: **Harlan L. Trumbull**, Ohio, *Dispersionen von Kautschukumwandlungsprodukten*. Man dispergiert diese Prodd. mit Hilfe von Kolloiden, wie Leim, Irischmoos, Ton u. a. durch Walzen oder in Kolloidmühlen in W. u. verwendet die Dispersionen für W.-Farben, Metallüberzüge, Gewebe-, Holz-, Leder- usw. -imprägnierung. (A. P. 1 744 844 vom 2/6. 1927, ausg. 23/1. 1930.) PANKOW.

**Dispersion Process, Inc.**, Delaware, übert. von: **William Beach Pratt**, Massachusetts, *Herstellung einer Kautschukmasse*. Man dispergiert Kautschuk mittels eines kolloidalen Dispergierungs- oder Stabilisierungsmittels in nichtwss. Substanzen, die keine Kautschuklösungsm. sind. — 100 Teile Roh- oder Regeneratkautschuk werden vorgewalzt u. etwa 15 Teile in der gleichen W.-Menge gequollenes Casein eingewalzt. Der größte Teil des W. entweicht, der Rest wird durch Trocknen entfernt. Man erhitzt ferner 60 Teile Harz, 20 Teile Montanwachs, 10 Teile Mineralkautschuk u. 10 Teile Kopalgummi bei 120° bis zur gleichmäßigen Schmelze u. gibt die Kautschuk-Caseinmasse zu. Die Temp. soll 160° nicht übersteigen. Durch Zusatz von S (z. B. 0,25—3%) kann man bei 120—160° vulkanisieren, wobei eine Erhöhung des F. eintritt. Die Mengenverhältnisse können natürlich variiert werden. Man erhält Prodd., die man als synthet. Guttapercha oder Balata bezeichnen kann. Man kann die thermoplast. Prodd. mit geeigneten Kolloiden in bekannter Weise in W. dispergieren. Man



kann sie als Klebstoffe verwenden, h. auf Gewebe streichen, zu feinen Fäden oder Fasern ziehen. (A. P. 1762194 vom 18/5. 1925, ausg. 10/6. 1930.) PANKOW.

**Anode Rubber Co., Ltd.**, England, *Herstellung von Überzügen* aus Dispersionen von *Kautschuk*, Guttapercha, Balata, synthet. oder Mineralkautschuk, Regenerat, Harzen oder Ölen, Faktis, *Celluloseestern*, Viscose, *Proteinen* usw. auf festen Unterlagen aus Metall, Glas oder ähnlichem Material. Man taucht die Gegenstände in die Dispersion u. setzt sie in Ggw. von Luft der Wärme aus, bis sie festhaften. Zur Beschleunigung der Oxydation versetzt man die Dispersion mit Mn- oder Cu-Oleat. Man taucht z. B. in Kautschukmilch, die 50 Teile Kautschuk, 50 Teile Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. 2,5 Teile Cu-Oleat enthält, u. erhitzt die Gegenstände 6 Stdn. auf 150°. Man erhält einen dichten, festen, gut haftenden Überzug. Mit der Oxydation kann man gleichzeitig eine Vulkanisation verbinden. (F. P. 673 447 vom 16/4. 1929, ausg. 15/1. 1930. E. Prior. 16/4. 1928.) PANKOW.

**Archer Rubber Co.**, übert. von: **Herbert W. Emery**, Massachusetts, *Stumpfmachen von glänzenden Kautschukoberflächen*. Man bestäubt dieselben mit etwas Stärke, Asbestine, Al-Pulver, Talk oder Glimmerstaub, entfernt den Überschuß durch Bürsten u. Waschen mit einem flüchtigen Mittel, wie CCl<sub>4</sub> oder Bzn., u. vulkanisiert, worauf die Oberfläche durch Behandeln mit Halogen oder Schwefelhalogeniden gehärtet wird. Ein Bestreichen der Oberfläche mit Seife vor dem Einstäuben ist oft vorteilhaft. Die Behandlung empfiehlt sich für Gegenstände wie Tabaksbeutel u. a., die durch oberflächliche Risse u. Kratzer bald unansehnlich werden. (A. P. 1762165 vom 3/11. 1926, ausg. 10/6. 1930.) PANKOW.

**Goodyear Tire & Rubber Co.**, übert. von: **Lorin B. Sebrell**, Ohio, *Vulkanisationsbeschleuniger*. Man verwendet die Rk.-Prodd. von *Mercaptothiazolen* mit *Schiff-schen Basen*, wie den Kondensationsprodd. von CH<sub>2</sub>CHO u. Anilin, Crotonaldehyd u. Methylamin, Propylaldehyd u. Äthylamin, Butyraldehyd u. Anilin oder Toluidin, Heptaldehyd u. Anilin oder Butylamin, Zimtaldehyd u. Anilin. Man kocht 2 Stdn. am Rückflußkühler molekulare Mengen von Mercaptobenzothiazol u. Crotonaldehyd-anilinkondensationsprod. u. erhält ein halbfestes Prod., das nach dem Abdestillieren von Spuren von Anilin ein harzartiges Prod. darstellt. (A. P. 1763 619 vom 13/9. 1927, ausg. 10/6. 1930.) PANKOW.

**Rubber Service Laboratories Co.**, V. St. A., *Vulkanisationsbeschleuniger*. Man verwendet ein Rk.-Prod. eines Aldehyd-Amins mit einem ungesätt. substituierten Aldehyd. Als Aldehyd-Amin nimmt man Alkyldenamin oder -arylamin, als ungesätt. Aldehyd einen in den  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Stellungen z. B. mit Alkylgruppen substituierten, wie  $\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -propylacrolein. — Man erhitzt etwa molekulare Mengen des Acroleins u. Butylden-anilins unter Zusatz von 3% des Acroleins an Buttersäure ungefähr 40 Stdn. Man kann den Säurezusatz auch fortlassen. Es entsteht ebenso wie in den anderen Fällen ein Öl. Andere Kondensationsprodd. sind: Heptaldehydanilin mit dem Acrolein, Butylden-Isoamylamin mit dem Acrolein in Ggw. von Heptylsäure, Butylden-p-aminodimethylanilin mit dem Acrolein in Ggw. von Valeriansäure, Butylden-p-phenetidid mit dem Acrolein in Ggw. von Buttersäure, Butylden-anilin mit  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -äthylacrolein in Ggw. von Buttersäure. (F. P. 682 085 vom 20/9. 1929, ausg. 22/5. 1930.) PANKOW.

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Delaware, übert. von: **Donald H. Powers**, New Jersey, *Vulkanisationsbeschleuniger*. Man verwendet Substanzen von der Formel  $R\langle\begin{smallmatrix} N \\ S \end{smallmatrix}\rangle C-S-C\langle\begin{smallmatrix} N \\ S \end{smallmatrix}\rangle R$ , z. B. Dibenzo- oder -naphthothiazolmonosulfid oder alkyl-, OH- oder alkoxy-substituierte Derivv. — Man erhält sie z. B. aus dem Na-Salz vom Mercaptobenzothiazol mit ClCN. (A. P. 1763 325 vom 31/8. 1926, ausg. 10/6. 1930.) PANKOW.

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, übert. von: **Harold Walter Elley**, Delaware, *Allerungsschutzmittel*. Man verwendet 1—20 Teile *m-Toluyldiamin* auf 1000 Teile Kautschuk vor oder nach der Vulkanisation durch Einmischen, Aufstreichen, in Dampf-form, als Lsg. oder Emulsion bzw. Paste. (A. P. 1763 293 vom 7/12. 1927, ausg. 10/6. 1930.) PANKOW.

**B. F. Goodrich Co.**, New York, übert. von: **Paul C. Jones**, Ohio, *Allerungsschutzmittel für Kautschuk*. Man verwendet tetrasubstituierte *Hydrazine*, insbesondere arom. substituierte. — Man oxydiert mit der theoret. Menge KMnO<sub>4</sub> in Acetonlsg. u. erhält mit Diphenylamin Tetraphenylhydrazin. Entsprechend werden die anderen Hydrazine, wie z. B. Tetrabenzyl-, -tolyl-, -chlorphenyl-, Dioxyphenylditolylhydrazin

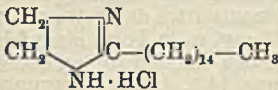


hergestellt. Es ist oft nicht notwendig, das Rohprod. zu reinigen. Man kann die Prodd. in Kautschuk einwalzen, als Emulsion oder Lsg. auf die Oberfläche aufbringen oder bereits Kautschukmilch zusetzen. (A. P. 1 741 778 vom 21/1. 1929, ausg. 31/12. 1929.)

PANKOW.

**Goodyear Tire & Rubber Co.**, übert. von: Albert M. Clifford, Ohio, *Alterungsschutzmittel für Kautschuk*. Man verwendet Alkohole der Formel R—NH—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>2</sub>OH, worin R α- oder β-Naphthyl oder Phenyl bzw. KW-stoff bedeutet. — Man löst 16 g Phenyl-α-naphthylamin in 275 cem A., behandelt mit 8,8 g HCl (D. 1,17) u. sodann mit 5,45 g einer 40%ig. Lsg. von HCHO, erwärmt bis zum Beginn der Rk., filtriert den Nd., löst in A., versetzt mit NH<sub>4</sub>OH u. erhält als Nd. ein weißes Pulver, den *p*-α-Naphthylamidobenzylalkohol. (A. P. 1 763 579 vom 1/3. 1928, ausg. 10/6. 1930.) PANKOW.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von synthetischem Kautschuk nach dem Emulsionsverfahren*. Man polymerisiert die Butadien-KW-stoffe für sich oder in Mischung miteinander in Ggw. von Salzen organ. Basen mit anorgan. oder organ. Säuren, die mit den KW-stoffen in wss. Lsg. Emulsionen bilden können; z. B. die Salze der N-Mono- u. Dicarbonsäureester asymm. substituierter Alkyldiamine oder der einseitig acetylierten Derivv. der Alkyldiamine, sowie ihrer N-Alkylverbb. u. anderer Basen. Man erhält die Polymerisate ganz oder teilweise in Emulsionsform u. koagulierte im Gegensatz zu Naturkautschuk mit Alkali statt mit Säure, da die Emulsion gegen Säure beständig ist. Man kann daher auch in saurer Lsg. polymerisieren,



event. unter Zusatz der üblichen Polymerisationsbeschleuniger. — 5 Teile μ-Pentacycloglyoxalidihydrochlorid (nebenst.) mit 95 Teilen W. u. 5 Teilen 1-n. CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H, sowie 65 Teilen Butadien emulgiert, wird 3 Tage bei 60° geschüttelt. Man erhält in 80–90%ig. Ausbeute eine Paste. — Andere Emul-

giermittel sind Diäthylaminoäthylolyleylamidhydrochlorid oder -acetat, C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>CO·NH·(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, u. Diäthylaminoäthoxyoleylanilidhydrochlorid, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>·N(HCl)·(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·O·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NH·CO·C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>. (F. P. 681 896 vom 17/9. 1929, ausg. 20/5. 1930. D. Prior. 21/9. 1928.)

PANKOW.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Verbesserung der Eigenschaften von synthetischem Kautschuk*. Man verwendet statt Ruß andere sehr fein verteilte Füllstoffe, wie kolloidale Kieselsäure, Infusorienerde, Metalloxyde usw. (F. P. 36 424 vom 21/1. 1929, ausg. 7/6. 1930. D. Prior. 28/1. 1928. Zus. zu F. P. 655 217; C. 1929. II. 2117.)

PANKOW.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Reifen aus synthetischem Kautschuk*. Man verwendet entweder die in Ggw. von Kautschukmilch erhaltenen Polymerisationsprodd. des Butadiens, oder auch nach irgendeinem anderen Verf. erhaltene Polymerisate des Butadiens, aber zusammen mit natürlichen oder künstlichen Harzen, wie man sie z. B. aus Kolophonium u. Äthylenoxyd oder dessen Derivv. erhält, oder den Kondensationsprodd. cycl. Ketone. Man setzt ferner Ruß zu. Man imprägniert das Cordgewebe, stellt die Karkasse her u. bringt den Oberbau aus derselben Mischung auf. (F. P. 36 406 vom 15/1. 1929, ausg. 7/6. 1930. D. Prior. 16/1. 1928. Zus. zu F. P. 660 634; C. 1929. II. 2836.)

PANKOW.

**George J. Miller**, Arizona, *Regenerieren von Kautschuk*. (Vgl. auch A. P. 1 657 171.) Eine schnellere Trennung von Kautschuk u. Baumwolle u. ein besseres Auswaschen erreicht man dadurch, daß der Altkautschuk mit einer Lsg. von ZnCl<sub>2</sub> u. HCl (3–12 bzw. 1–5%) in einem Autoklaven bei 140–180° unter Druck gekocht wird u. nach Entfernung der Lsg. durch entsprechende Nachbehandlung mit W. ausgewaschen wird. Das Zn wird durch Elektrolyse wiedergewonnen. (A. P. 1 759 017 vom 19/3. 1928, ausg. 20/5. 1930.)

PANKOW.

### XIII. Ätherische Öle; Riechstoffe.

**Paolo Rovesti**, *Beitrag zur Kenntnis des ätherischen Öles von Helichrysum Stoechas Moench. aus Italien*. Zur Herst. eignet sich am besten das Extraktionsverf. Das Öl besteht in der Hauptsache aus Nerylacetat, neben wenig Furfurol, α-l-Pinen u. anderen KW-stoffen. (Riv. Ital. Essenze Profumi 12. 149–54. 15/7. 1930. Rom.) GRIMME.

**Francis J. de Villiers**, *Citrusnebenproduktforschung: Orangenöl*. Die nicht völlig einwandfreien, also für den Export ungeeigneten Apfelsinen sind im Erzeugungslande schwer zu verwenden, namentlich die Schalen wurden in Südafrika bisher als Abfall



weggegeben. Die Extraktion liefert ein Öl mit  $D_{20}^{20}$  0,8465 bis 0,8493,  $n_D^{20} = 1,4732$  bis 37, u. mit einer Rechtsdrehung von 107—108°. Ca. 90% des Öles destillieren oberhalb 175° u. bestehen zur Hauptsache aus *d-Limonen*. Das Öl dürfte hinsichtlich seiner parfümist. Eigg. den marktgängigen Ölen entsprechen. — Länger als zwei Monate dauernde Lagerung der Früchte verschlechtert Ausbeute u. Güte des Öles, das seinerseits dunkel u. kühl gelagert werden sollte. (Chem. Age 22. 553—54. 14/6. 1930.) HELL.

**John Petersen**, Norwegen, *Verfahren zur Gewinnung von Riechstoffen aus Pflanzen*. Man bringt das Behandlungsgut mit Stoffen hohen Absorptionsvermögens, z. B. *Silicagel* oder *akt. Kohle*, in innige Berührung. Die Wiedergewinnung der Geruchstoffe aus den Absorptionsmitteln erfolgt durch Extraktion, Erhitzen, Wasserdampfdest., wobei die Absorptionsmittel selbst ebenfalls zurückgewonnen werden. (F. P. 675 658 vom 24/5. 1929, ausg. 13/2. 1930.) ENGEROFF.

**Vianova G. M. B. H.** für Chemische Industrie, Berlin, *Verfahren zur Gewinnung von flüchtigen organischen Stoffen durch Extraktion von solche Stoffe enthaltenden Produkten*, dad. gek., daß man als Extraktionsmittel fl. *Kohlensäure* verwendet. Das Verf. gemäß vorliegender Erfindung läßt sich unter anderm auf *Blüten* (z. B. Gewürznelken, Lavendel), *Samen* (z. B. Kümmel, Koriander, Anis, Fenchel, Vanille), *Wurzeln* (z. B. Iris), *Hölzer* (z. B. Sandelholz) oder *Rinden* (z. B. Zinnmet) anwenden. (Schwz. P. 138 321 vom 18/6. 1928, ausg. 1/5. 1930. D. Prior. 28/6. 1927.) ENGEROFF.

**Ernest Pierre Joseph Meunier**, Frankreich, *Extraktion von Riechstoffen unter Verwendung von Fettkörpern*. Man verwendet als Extraktionsmittel die Fette aus den höheren Reihen der gesätt. KW-stoffe bei gewöhnlicher Temp. u. in Form eines feinen Puders. Der mit Riechstoff beladene Puder wird durch Sieben von den Blüten getrennt u. mit A. gewaschen. (F. P. 673 328 vom 28/7. 1928, ausg. 14/1. 1930.) ENGEROFF.

**Société Anon. des Établissements Roure-Bertrand Fils und Justin Dupont**, Frankreich, *Gewinnung eines Riechstoffes aus der Iriswurzel*. Man führt die *Myristinsäure* u. die anderen, im geeigneten Ausgangsmaterial enthaltenen, fetten Säuren in Ester von niedrigem F. über, indem man das Ausgangsmaterial mit einem Gemisch von Methylalkohol u.  $H_2SO_4$  behandelt. (F. P. 673 341 vom 30/7. 1928, ausg. 14/2. 1930.) ENGEROFF.

**Oskar Simon**, Laboratoriumsbuch für die Industrie der Riechstoffe. 3. umgearb. Aufl. von H. K. Thomas. Halle: W. Knapp 1930. (VIII, 101 S.) gr. 8°. — Laboratoriumsbücher f. d. chem. u. verwandte Industrien. Bd. 3. nn. M. 7.50; geb. M. 9.—

Die Riechstoffe und ihre Derivate. Hrsg. von Alfred Wagner. Bd. 5. Die Aldehyde. Abt. 3. Wien: A. Hartleben 1930. 4°.

(5) 3. Aromatische Oxyaldehyde mit gesättigter Seitenkette. — Zweiwertige Oxyaldehyde. — Äther arom. Oxyaldehyde mit gesättigter u. ungesättigter Seitenkette. — Aroxylaldehyd. Bearb. von Alfred Wagner, Alfons M. Burger, Fritz Elze (XV, S. 775 bis 1086.) M. 40.—

## XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

**J. Zamaron**, *Anwendungsversuche von „Lystonol“ in der Rübenzuckerfabrikation*. Gewisse Zuckerverluste sind auf die Einw. eines Mikroorganismus, des *Bacterium Sacchari* (auch *Leuconostococcus Mesenteroides*, *Micrococcus Colini* genannt) zurückzuführen. Mittels eines Trioxymethylenpräparats „Lystonol“ lassen sich diese Zuckerverluste äußerst herabdrücken. (Bull. Assoc. Chimistes Sucr. Dist. 47. 254—58. Juni 1930.) FRIESE.

**W. Taegener**, *Zuckermüllerei*. Theoret. Erörterungen über die Bldg. u. die physikal. Eigg. der Zuckerkrystalle u. deren Einfluß auf die Zerkleinerungsvorgänge unter besonderer Berücksichtigung der dabei hauptsächlich benutzten Maschinen u. App. (Ztrbl. Zuckerind. 38. 856—59. 880—82. 26/7. 1930.) TAEGENER.

**Geo. Janssen, C. K. Mc Clelland und W. H. Metzger**, *Saftextraktion von Sorghum und die Lokalisation von Saft und Zucker in den Internodien der Pflanze*. Winke zur systemat. Herst. von Sorghumsirup. Die zentralen Internodien liefern die höchste, die unteren geringere, die obersten die geringste Ausbeute. (Journ. amer. Soc. Agronomy 22. 627—39. Juli 1930. Fayetteville [Ark.].) GRIMME.

**Ph. Orth**, *Über die Rübentrocknung nach dem Oxfordprozeß*. Um eine Rübenverarbeitung auch auf größere Zeitschnitte des Jahres ausdehnen zu können, bedient man sich mit Vorteil der Rübentrocknung nach dem Oxford-Prozeß. Die Zuckerverluste



durch Inversion während der Trocknung der Rüben mittels des Oxford-Prozesses sind geringfügig. (Bull. Assoc. Chimistes Suer. Dist. 47. 241—47. Juni 1930.) FRIESE.

**Lauri Paloheimo**, *Zur Verwendbarkeit des jodcolorimetrischen Prinzips bei Stärkebestimmungen*. Es wird eine jodcolorimetr. Methode zur Stärkebest. beschrieben. Erforderliche Lsgg.: 1. mit Jod gesätt. 5%/ig. KJ-Lsg. 2. Standardlsg.: 500 mg Stärke von bekanntem W.-Geh. werden im Becherglas mit wenig k. W. angerührt u. mit soviel sd. W. versetzt, daß das Vol. 400 ccm beträgt. Nach 15-minütigem Kochen werden 20 ccm n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugesetzt, weitere 15 Min. gekocht, abgekühlt u. mit W. auf genau 400 ccm aufgefüllt. 20 ccm dieser Grundlsg. werden mit W. u. 5 ccm Jodlsg. (1.) auf 500 ccm aufgefüllt. — 3. Zu untersuchende Lsg.: 1 g fein gemahlene Material wird wie die Standardlsg. erst 15 Min. mit W., dann 15 Min. mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gekocht, h. durch einen BÜCHNER-Trichter mit Seidensiebstoff filtriert, rasch abgekühlt u. mit W. auf 400 ccm aufgefüllt. Von dieser Lsg. wird in einen 500-ccm-Meßkolben soviel pipettiert, daß die abgenommene Menge sicher mehr Stärke enthält, als 20 ccm der aus reiner Stärke hergestellten Grundlsg. u. 5 ccm Jodlsg. (1.) u. W. bis zur Marke zugesetzt. Die Jodkonz. ist die gleiche wie die der Standardlsg., die Stärkekonz. ist eine höhere, die Farbe der Lsg. demnach dunkler. — 4. Verdünnungslsg.: 5 ccm Jodlsg. (1.) werden mit W. auf 500 ccm verdünnt (wieder gleiche J-Konz.). — Zum Vergleichen der Lsgg. in einem einfachen Pappcolorimeter (siehe Original) gießt man in das eine Vergleichsglas 150 ccm Standardlsg. (2.), in das andere genau 100 ccm der zu untersuchenden Lsg. (3.). Zu Lsg. (3.) wird soviel Verdünnungslsg. (4.) gefügt (wobei der J-Geh. stets gleich bleibt), bis Farbgleichheit u. damit gleiche Stärkekonz. mit der Standardlsg. (2.) erreicht ist. Der Stärkegeh. der untersuchten Substanz wird aus der bei der Verdünnung angewandten Fl.-Menge berechnet. Ist die Standardlsg. nicht von der gleichen Stärkeart wie die analysierte Substanz hergestellt, so muß ein Faktor benutzt werden, da die Farbintensität verschiedener Stärkearten nicht ganz gleich ist (s. Orig.). (Biochem. Ztschr. 222. 150—72. 16/6. 1930. Helsingfors, Inst. f. Haustierlehre d. Univ.) KOBEL.

## XV. Gärungsgewerbe.

**Arthur Harden**, *Die Bedeutung des Phosphats für die alkoholische Gärung*. (Wechschr. Brauerei 47. 317—21. 12/7. 1930. — C. 1930. I. 3567.) KOLBACH.

**Tuneto Higasi**, *Studien über Gärungsprodukte*. Teil V. *Über die Konstitution des „Shōchū“*. Im Destillat von „Shōchū“, dem japan. Whisky, wurden Farbrkk. mit Vanillin + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (dunkelgrün) u. KCNS + FeSO<sub>4</sub> (dunkelrot) erhalten. Es wird dargelegt, daß diese Rkk., die auch in A. u. Ä. erhalten wurden, auf Ggw. von Methyläthylketon zurückzuführen sind. (Scient. Papers Inst. physical. chem. Res. 12. No. 220. Bull. Inst. physical chem. Res. [Abstracts], Tokyo 9. 5—7. 15/1. 1930.) Hs.

**A. A. D. Comrie**, *Der Brauwert des Hopfengerbstoffs*. Zusammenfassende Darst. auf Grund der Literatur. (Journ. Inst. Brewing 36. 307—11. Juli 1930.) KOLBACH.

**R. H. Hopkins**, *Die Löslichkeit der Maisweißstoffe beim Maischen*. II. (I. vgl. C. 1930. I. 2325.) Die Versuchsbedingungen, die bei der Feststellung des durch Hefe assimilierbaren Stickstoffs der Würze einzuhalten sind, werden diskutiert. Die beim gleichzeitigen Vermaischn von Mais u. Malz in Lsg. gehenden Stickstoffverb. sind schwer assimilierbar. (Journ. Inst. Brewing 36. 297—304. Juli 1930.) KOLBACH.

**F. Kutter** und **H. Siegfried**, *Periodische Untersuchungen von zehn verschiedenen Bieren*. In 10 Brauereien wurden von Zeit zu Zeit Proben genommen u. eingehend analysiert. Es zeigt sich, daß die Zus. der Biere weitgehend durch lokale Faktoren bestimmt wird. (Schweizer Brauerei-Rdsch. 41. 163—68. 20/7. 1930. Versuchsstation Schweizer Brauereien.) KOLBACH.

**H. Schnegg** und **J. Schachner**, *Die Entkeimung des Bieres mittels des Seitzschen Entkeimungsfilters*. Filtrationsvers. mit hellem Bier zeigten, daß die Entkeimung mit dem EK-Filter vollständig ist. Auf sterile Flaschen gefüllt, war das Bier auch nach 2-monatiger Aufbewahrung bei 30° noch keimfrei. Mißerfolge mit dunklem Bier u. Restbier müssen auf Infektion nach der Filtration zurückgeführt werden, denn die Ursache des Verderbens der Biere war ausnahmslos das Auftreten von Sarzina, die nachgewiesenermaßen nicht durch die Entkeimungsschichten geht. Der Ersatz der Pasteurisation durch die Filtration mit E. K.-Filter scheint möglich, sobald die außerhalb der eigentlichen Entkeimung liegenden Fehlerquellen behoben sind. — Die Filtration war ohne nachweisbaren Einfluß auf Geschmack, Kohlensäurebindung u.



Schaumhaltigkeit, dagegen trat eine starke Aufhellung der Biere ein. (Ztschr. ges. Brauwesen 53. 93—96. 101—07. 109—14. 19/7. 1930. Weihenstephan, Gärungsphysiolog. Inst. d. Hochschule.)  
KOLBACH.

**P. Petit**, *Der Kohlensäuregehalt des Bieres in Lagertanks*. Erörterungen im Anschluß an eine Arbeit von KUSENACK über „Die Schichtung des Bieres im Lager-tank“ (Tagesztg. Brauerci), die eine Steigerung des CO<sub>2</sub>-Geh. der Tankbiere von der Oberfläche bis zum Boden ergeben hatte. (Brasserie et Malterie 20. 113—17. 5/7. 1930.)  
KOLBACH.

**Erich Walter**, *Direkte und indirekte Alkoholbestimmung*. Vergleichende Verss. ergaben bei der indirekten Best. im Mittel nur 0,1% höhere Werte. Die indirekte Best. ist nur bei geringen Extraktgehh. anwendbar. (Dtsch. Destillateur-Ztg. 51. 363—64. 7/6. Berlin SW 61, Hagelbergerstr. 1.)  
GROSZFELD.

**Ireks Akt.-Ges. Kulmbach**, Kulmbach (Bayern), *Dauerkultur von Gärerregern sowie Misch- und Versandgefäß für dieselbe*. Die fl. Kultur wird durch indifferente, in hohem Maße bei gewöhnlicher Temp. quellfähige u. schnell wasserbindende lockere Stoffe, insbesondere durch Quellstärke oder Quellstärke enthaltende Gemische aufgenommen. Als Aufnahmemittel wird ein Gemisch von wasserbindende Quellstärke enthaltenden organ. Nährstoffen zusammen mit geeigneten indifferenten mineral. Aufnahmemitteln, wie vorsichtig getrockneter kolloidaler Kieselsäure, verwendet. Dem Gemisch der Kultur der Gärerregere werden mit dem Aufnahmemittel Schutzstoffe, wie Weinsäure, Hopfenbittersäure u. Reizstoffe, wie Ameisensäure, Hefetrocknenpulver oder Hefeautolysat, zugesetzt. Dem Gemisch von fl. Kultur u. Aufnahmemittel werden wasserbindende zuckerartige oder zuckerähnliche Stoffe zugesetzt. Zur Aufnahme der fl. Kultur wird ein Aufnahmemittel von flockiger Beschaffenheit verwendet. Das Misch- u. Versandgefäß für die Dauerkultur von Gärerregern ist ein nahtloses, wasserdichtes Gefäß, dem Inhalt u. den Gärprodd. gegenüber indifferent, aber durchlässig für Gase u. unzerbrechlich u. besteht insbesondere aus Pappguß. (Oe. P. 118 223 vom 8/11. 1928, ausg. 25/6. 1930.)  
M. F. MÜLLER.

**E. Merck**, Darmstadt (Erfinder: **Otto von Keußler** und **Daniel Peters**), *Verfahren zum Klären von Alkohol*, wie er nach dem Kalkverf. oder Kalkdruckverf. gewonnen wird, durch Zugabe von Schwefel- oder Oxalsäure, dad. gek., daß man von diesen Nd.-Mitteln weniger als die theoret. Menge zur Anwendung bringt, z. B. 25 bis 65% der theoret. Menge. — Zu 3000 Liter entwässertem Alkohol, welche 120 g Kalk enthalten, werden 110 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gegeben. Obwohl die theoret. Menge H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 210 g beträgt, so ergibt sich trotzdem innerhalb weniger Stunden eine vollkommene Klärung des ursprünglich trübe u. in der Durchsicht blau u. rötlich opalisierenden A. Der so behandelte A. ist in keiner Weise verunreinigt. (D. R. P. 502 547 Kl. 6d vom 3/3. 1928, ausg. 15/7. 1930.)  
M. F. MÜLLER.

**Distilleries des Deux-Sèvres**, Melle, Deux-Sèvres, *Verfahren zur ununterbrochenen Herstellung von absolutem Alkohol*. (D. R. P. 501 832 Kl. 6b vom 1/7. 1924, ausg. 4/7. 1930. Belg. Prior. 6/7. 1923. — C. 1929. II. 2120 [Holl. P. 20 105].)  
M. F. MÜLLER.

**Diego de Rueda y López**, *Vinificación moderna*. 2. ed. Madrid: Espasa-Calpe 1930. (344 S.)  
8<sup>o</sup>. 5.—.

**Die deutsche Brauindustrie der Gegenwart**. Berlin: Reimar Hobbing; Mannheim: J. Bensheimer 1930. (395 S.) 4<sup>o</sup>. Lw. M. 24.—.

## XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

**R. Strohecker**, *Neuere Untersuchungen auf dem Gebiete der Lebensmittelchemie*. Fortschrittsbericht. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 268. 329—49. Mai 1930.)  
SCHÖNFELD.

**H. Serger**, *Die Konservierung von Lebensmitteln mit Benzotron*. Benzotron ist eine besonders reine u. handliche Form von Na-Benzolat von J. D. RIEDEL, Berlin-Britz. Die Anwendung bei verschiedenen Lebensmitteln wird erörtert. (Konserven-Ind. 17. 351—52. 5/6. 1930. Braunschweig.)  
GROSZFELD.

**H. Hiedewohl** und **Henneberg**, *Bombierte Heringskonserven*. Die Betriebsstörung war durch den Zusatz von Mohrrübenscheiben verursacht worden, die sich in starker Milchsäuregärung (eine dem Streptobakterium casei nahestehende Art) be-



fanden; sie hätte durch Hinzufügung von 2% Essigsäure vermieden werden können. Durch die Gärung u. ferner durch die Einw. der Säure auf das Wandmetall entstand Gas, das die Bombage bewirkte. (Konserven-Ind. 17. 376—77. 12/6. 1930. Kiel, Preuß. Milchforschungsanst.)

GROSZFELD.

**Josef Spousta und Alois Kubásek**, *Die Gärung des Brotes*. Einfluß der Dauer u. des Grades der Gärung auf das Aussehen, die Struktur u. das Volumen des Brotes. Es wurde mit Teig aus verschiedenen Mehlsorten u. Gemischen verschiedener Mehlsorten gearbeitet. Zur Best. des Vol. des Brotes wurde ein von SPOUSTA konstruierter App. verwendet. (Chemické Listy 24. 121—29. 145—150. 10/4. 1930.) MAUTNER.

**M. Lurje**, *Die Trocknung von Getreide in unbewegter Schicht und ihre Wirkung auf die Keimung*. Trocknen von Getreide in unbewegter Schicht durch Warmluft mit einer Geschwindigkeit von 0,3—0,5 m/sec. erfordert für verschiedene Getreidearten bei gleicher Anfangs- u. Endfeuchtigkeit verschiedene Zeiten. Dieselbe steigt an in der Reihenfolge weißer Hafer, gelber Hafer, Weizen u. Mais. Durch Trocknen bei 50° wird die Keimfähigkeit von Hafer nicht geschädigt, die von Weizen verstärkt. Temp. von 80° u. mehr töten den Keimling beider Fruchtarten ab. (Ztschr. ges. Getreidewesen 17. 134—41. 153—58. Moskau, Wärmetechn. Inst.) HAEVECKER.

**Hopf**, *Konservierung von Getreide und Mehl durch Kälte*. Vf. empfiehlt Verwendung von Kälte zum Herunterkühlen feuchten, auswuchshaltigen Weizens, gleichzeitiges Entfeuchten, Entfernen des Dampfgeruches, Abtöten von Kornkäfern u. anderen Schädlingen, künstliche Kälte nach der Weizenvorbereitung bzw. Trocknung, zur Entfeuchtung der Aspirationsluft bei Walzenstühlen u. Sichtern u. zur Konservierung von Lagergut. Mehl u. Futtermittel konserviert man bei 4 bis 7°. Feuchtes Getreide muß vor der Kältebehandlung warm getrocknet werden. Beschreibung einer LINDE-Kühlanlage. (Mühle 67. 833—35. 24/7. 1930.) HAEVECKER.

**Robert Cohn**, *Über die Verfälschung von Fruchtsäften*. Eine Verfälschung von Himbeersaft u. Kirschsafte mit Heidelbeersaft, wie sie neuerdings öfter beobachtet wird, läßt sich nach PLAHL (1907) eindeutig erkennen, nach TILLMANS u. SCHOLZ noch bei 5—10%. Bei Himbeersaft gibt auch der Farbton Hinweise. (Dtsch. Destillateur-Ztg. 51. 465. 5/7. 1930. Berlin W 15.)

GROSZFELD.

**H. Unterhauser**, *Alkoholfreie Säfte*. Vf. gibt nach dem Filtrieren des Preßsaftes zur Konservierung auf 100 l 100 g Citronensäure u. 125 g „Microbin“. Dann wird der Saft 3—4 Monate zur Absetzung der Trübstoffe gelagert. Der durch E-K-Filter geklärte Saft wird unmittelbar in vorher mittels „Antibacterin“ desinfizierte Flaschen gefüllt. (Braunschweig. Konserven-Ztg. 1930. Nr. 6. 25/6. 1930.) FRIESE.

**Schneckenberg**, *Verhütung der Fleischverfärbung beim Gefrieren in Sole*. Es wird über Verss. von OESTERT in Danzig nach dem Verf. von OTTESEN berichtet, die ergaben, daß Zusatz von NH<sub>3</sub> statt Glycerin zur NaCl-Lsg. eine Gefrierpunktniedrigung von 10 für je 1% NH<sub>3</sub> erzeugt u. auch auf die Fleischfarbe günstig einwirkt. In die Oberfläche eingedringenes NH<sub>3</sub> verflüchtigt sich in wenigen Stdn. Die Verfärbungen treten nicht beim Einfrieren, sondern erst nach erfolgtem Auftauen in Erscheinung. Das Eindringen des Salzes kann durch vorheriges Eintauchen in Rindstalg, nicht durch Gelatine oder Öl verhindert werden. Durch nachheriges, 20 Sek. langes Abspritzen mit W. von 60° kann die Verfärbung hinausgeschoben werden. Nach einer anderen Vorschrift kommt Ca(OH)<sub>2</sub> zur Anwendung. (Ztschr. Eis- u. Kälte-Ind. 23. 61. Juni 1930. Aachen.)

GROSZFELD.

**Avery D. Pratt und George C. White**, *Optimale Silagemenge in der täglichen Futtergabe zur stärksten Produktion*. Große Silagegaben erhöhen die Aufnahme von Trockensubstanz u. die Milchproduktion. Schwache Silagegaben geben in bezug auf die Einheit gegebener Trockensubstanz mehr Milch, aber weniger Gewichtszunahme. Mit Berücksichtigung der Kosten, bezogen auf Milchwerbung, ist die schwache Silagegabe etwas überlegen. (Journ. Dairy Science 13. 291—307. Juli 1930.) GRIMME.

**Jacques Joseph Eugène Rivaud**, Angoulême, Frankreich, *Verfahren und Vorrichtung zum Sterilisieren oder Pasteurisieren*, 1. dad. gek., daß die zum Pasteurisieren dienende Fl. in eine Anzahl voneinander unabhängiger, in der Temp. verschiedener Kreisströme unterteilt ist, von denen jeder zunächst auf das zu erwärmende u. danach auf das zu kühlende Gut annähernd gleicher Temperaturstufe einwirkt u. sodann, zweckmäßig unter Verwendung eines Thermostaten, wieder auf seine ursprüngliche Temp. gebracht wird. — 2. dad. gek., daß die Fl. des einzelnen Kreisstromes, durch die Bewegung der Transportvorr. gesteuert, intermittierend dem Gut gleichzeitig an zwei



Stellen zugeführt wird, dann an der einen Stelle durch das Gut abgekühlt, an der anderen jedoch erwärmt u. schließlich wieder von beiden Stellen abgeführt wird. (D. R. P. 502 487 Kl. 53c vom 28/2. 1926, ausg. 12/7. 1930.) SCHÜTZ.

**Rafco, Inc., V. St. A., Konservieren von pastenförmigen oder halbflüssigen Produkten.** Man bedeckt die Oberfläche des in Büchsen verpackten Prod., z. B. Kaviar, mit einem Feuchtigkeit absorbierenden Stoff, wie *Leinen, Schwamm, Löschpapier* u. dgl., wodurch die Ansammlung von W. auf der Oberfläche verhütet wird, so daß der Kaviar u. dgl. ein gutes Aussehen bewahrt. (F. P. 682 144 vom 21/9. 1929, ausg. 23/5. 1930. A. Prior. 27/3. 1929.) SCHÜTZ.

**Pilot Laboratory, Inc., London, Bleichen von Nahrungsmitteln.** Gefärbte Nährstoffe, wie *Eigelb, Öle, Fette* u. dgl. werden mit *Peroxyden der höheren Fettsäuren* gebleicht. Diese Peroxyde werden durch Einw. von *Benzoltrichlorid* u.  $FeCl_3$  auf ein Gemisch höherer *Fettsäuren* hergestellt. Die Mischung der Komponenten wird auf dem W.-Bad bis zur völligen Entfernung der entstehenden HCl erhitzt. (E. P. 327 670 vom 3/10. 1928, ausg. 8/5. 1930.) SCHÜTZ.

**N. V. Chemische Industrie van Hasselt, Amersfort, u. N. V. Meelfabrieken der Nederlandsche Bakkerij, Rotterdam, Bleichen von Mehl u. dgl.** Man versetzt das Mehl mit geringen Mengen fester oder fl. Stoffe, welche schnell gasförmige *Stickoxyde* entwickeln. Beispielsweise wird ein Gemisch aus *Nitrosylschwefelsäure* u.  $SiO_2$  oder einer Doppelverb. von *Nitrosylchlorid* u. einem *Metallchlorid* benutzt. (Holl. P. 21 573 vom 20/3. 1928, ausg. 15/4. 1930.) SCHÜTZ.

**J. R. Short Milling Co., V. St. A., Bleichmittel für Mehle.** Das Mittel besteht aus einem enzymähnlichen Stoffe, der die Fähigkeit besitzt, den gelblichen Farbstoff des Mehles zu zerstören. Man gewinnt es, indem man zerkleinerte Bohnen bei Ggw. von Feuchtigkeit einer mäßigen Temp. unterwirft u. bei einer  $60^\circ$  nicht übersteigenden Temp. trocknet. Man kann auch geringe Mengen von keimenden Bohnen mit dem zu bleichenden Mehl vermischen u. die M. zu Pulver vermahlen. (F. P. 682 653 vom 2/10. 1929, ausg. 31/5. 1930. A. Prior. 5/10. 1928.) SCHÜTZ.

**Wilhelm H. Francke, Aarau, Schweiz, Bleichen von Getreide und Hülsenfrüchten** oder anderen pflanzlichen Samen mit Hilfe von sauren  $H_2O_2$ -Bädern, dad. gek., daß man in ameisensäurehaltigen Bädern bleicht. (D. R. P. 501 909 Kl. 53c vom 28/5. 1929, ausg. 5/7. 1930.) SCHÜTZ.

**Karl Keller, Bad Kreuznach, Haltbarmachung frischer Obst- und Traubensäfte.** (D. R. P. 502 291 Kl. 53k vom 13/2. 1926, ausg. 9/7. 1930. — C. 1929. I. 2712 [Schwz. P. 130 412].) SCHÜTZ.

**F. Billon, Paris, Fischpulver.** (Nachtrag zu F. P. 641 887; C. 1928. II. 2606.) Die Umwandlung der Eiweißstoffe in *Aminosäuren* findet durch Zusatz von 0,1 bis 0,3% Chlorpikrin statt, das zu der Fischpaste zugesetzt wird. (E. P. 286 709 vom 2/2. 1928, Auszug veröff. 2/5. 1928. Prior. 11/3. 1927.) M. F. MÜLLER.

**Emulsol Corp.,** übert. von: **Albert K. Epstein, Chicago, Eierpräparat.** Man versetzt *Eigelb* mit 2—8%  $NaCl$  u. kühlt die M. so weit ab, daß eine Temp. erreicht wird, bei der das unbehandelte *Eigelb* gefriert. Bei dieser Temp. wird das Präparat bis zu seiner Verwendung aufbewahrt. (A. P. 1 730 879 vom 24/12. 1926, ausg. 8/10. 1929.) SCHÜTZ.

**Albert K. Epstein, Chicago, Eierpräparat.** Man behandelt *Eigelb* oder *Eiweiß* mit *pflanzlichen genießbaren Kolloiden*, z. B. *Tragantgummi*, worauf man das Prod. zum *Gefrieren* bringt. Zwecks Verhinderung der Bakterienwrkg. kann der M. vor dem Gefrierenlassen noch  $NaCl$  zugesetzt werden. (A. P. 1 737 365 vom 13/10. 1928, ausg. 26/11. 1929.) SCHÜTZ.

**Heinrich Geffcken und Hans Richter, Leipzig, Verfahren und Vorrichtung zur Vitaminisierung von Nahrungs- und Genußmitteln, z. B. von Milch, durch Ultravioletbestrahlung** mittels einer mit Haube versehenen Strahlungsquelle, dad. gek., daß zwecks Fernhaltung des als schädlich bekannten ozonbildenden Strahlungsanteils vom Bestrahlungsgut in der genannten Haube eine vom Bestrahlungsgut auf die Strahlungsquelle hinggerichtete u. von dort aus dem Bestrahlungsraum herausführende Luftströmung erzeugt wird. Vorr., gek. durch eine mit auf *Erhöhungen* angeordneten Öffnungen versehene *Rieselfläche* für das Beobachtungsgut. (D. R. P. 502 726 Kl. 53c vom 3/4. 1927, ausg. 18/7. 1930.) SCHÜTZ.

**Patent-Treuhand-Ges. für elektrische Glühlampen m. b. H., Berlin, Einrichtung zur Ultravioletbestrahlung von Flüssigkeiten, insbesondere Milch.** Eine oder mehrere Austrittsdüsen für die zu bestrahlende Fl. sind zentral am oberen Ende eines



von einer senkrecht stehenden *Glimmlichtgasentladungsröhre* mit üblichem Kreisquerschnitt umschlossenen *Bestrahlungsschachte* angeordnet. Der Bestrahlungsschacht kann durch den Innenraum einer in enger Schraubenform gewundenen senkrecht ansteigenden Entladungsröhre gebildet sein. (Oe. P. 118 248 vom 21/12. 1928, ausg. 25/6. 1930.) SCHÜTZ.

**Aktiengesellschaft für medizinische Produkte**, Berlin, *Konservierung von Kunst- und Naturbutter*, dad. gek., daß Eiweiß verdauende, ungeformte *Fermente*, vorzugsweise in *saurer Lsg.*, hinzugefügt werden. (D. R. P. 502 290 Kl. 53h vom 20/10. 1927, ausg. 9/7. 1930.) SCHÜTZ.

**Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden.** Hrsg. von Emil Abderhalden. Abt. A. Tl. 14. H. 1. Abt. 5. Tl. 1. H. 5. <Schluß>. Lfg. 328—329. Berlin, Wien: Urban u. Schwarzenberg 1930. 4°.

Abt. 4. Angewandte chem. u. physikal. Methoden. Tl. 14. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel. <Erg. zu Abt. 4, Tl. 8>.

Wilhelm Plücker. Allgemeine Methoden zur Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel. <Tl. 1. S. 1—400.> = Lfg. 328. M. 21.—

Abt. 5. Methoden zum Studium d. Funktionen d. einzelnen Organe d. tier. Organismus. Tl. 1. Allg. Methoden, H. 5. <Schluß>. = Lfg. 329. M. 3.50.

N. Gerber, *Tratado practico de los analisis de la leche y productos derivados*. Ed. corr. y aument. por A. Ottiker. Barcelona: Arte y Letras, S. A. 1930. (166 S.) 8°. Ptas. 3.—

## XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

—, *Olivenöl*. Technolog. u. wirtschaftl. Angaben über die span. Olivenölproduktion. (Ind. Chemist. chem. Manufacturer 6. 109—111. März 1930.) SCHÖNFELD.

G. Hinard, *Die Verarbeitung von Fischölen*. Sammelbericht über Gewinnung, Reinigung und Eigenschaften von Fischölen und -tranen. (Boll. R. Staz. Industria Pelli 8. 161—67. Juni 1930.) GRIMME.

A. Beythien, *Beobachtungen der Lebensmittelkontrolle über Speisefette im Jahre 1929*. Vf. berichtet über die im Jahre 1929 in Dresden ausgeführten amtlichen Unters. von *Margarine*, tier. u. pflanzlichen *Fetten* u. *Butter*. Die Prüfung des Margarinefettes auf *Erdalkalihydroxyde* u. Carbonate nach der amtlichen Vorschrift kann zu falschen Schlußfolgerungen führen. Die Prüfung darf nur am klar filtrierten Fett vorgenommen werden. — Ein *Olivenöl* der n. n<sub>D</sub> war durch 10% *Erdnußöl* verfälscht (nachgewiesen mit der Arachinsäurek.). Echte Olivenöle haben die D.<sup>15</sup> 0,915—0,918, doch kommen auch Werte bis 0,919 vor. JZZ. unter 79 oder über 88 deuten auf eine Verfälschung hin. — *Butter*. Die Einwände, daß die Unters. eines einzigen Butterstückes keinen Schluß auf den W.-Geh. der ganzen Mischung zulasse, hat sich als unberechtigt erwiesen, da die Schwankungen der einzelnen Stücke meist nur 0,15—0,1 % W. betragen. Zur Bewertung der Refraktion bei der Butterunters. ist folgende vom Vf. gemachte Beobachtung zu berücksichtigen: Die Zus. der Butter ist in den einzelnen Jahreszeiten gewissen regelmäßig wiederkehrenden Schwankungen unterworfen. Die mittlere Refr. betrug im Januar 42,1, im Februar 42,4, in den nachfolgenden Monaten 42,7, 42,5, 42,3, 42,8, 43,3, 43,6, 44,0, 43,7, 42,8, u. im Dezember 42,1. Die Refraktion, ein Maßstab für den Ölsäuregeh., scheint demnach vom Januar bis Oktober anzusteigen, um dann wieder zu fallen. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 27. 57—59. 78—80. 1930. Dresden.) SCHÖNFELD.

A. Schroeder, *Margarine*. Kurze Angaben über Konsum, Nährwert usw. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 27. 165—66. 25/5. 1930.) SCHÖNFELD.

E. van der See, *Eigelb in der Margarine*. Vf. bespricht die Bedeutung des *Helio-cithins* für die Margarineindustrie. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 27. 171—72. 25/5. 1930.) SCHÖ.

Bruno Rewald, *Lecithin und Margarine*. Angaben über die Bedeutung des *Lecithins* für die Margarineindustrie, insbesondere über das *Sojalecithin*. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 27. 169—70. 25/5. 1930.) SCHÖNFELD.

J. Tauß und F. Lorber, *Über Oberflächenspannung und Grenzflächenspannung von Waschmitteln*. Vf. haben an einem einfachen, nur aus fettsaurem Alkali bestehenden, u. an einem kombinierten Waschmittel, das neben Seife noch Soda, Wasserglas u. Na-Perborat enthält, Oberflächen- u. Grenzflächenspannungsmessungen ausgeführt. Die Oberflächenspannung wurde nach der Bügelmethode von LENARD (C. 1924. II. 1013), die Grenzflächenspannung im TRAUBE-Stalagmometer durchgeführt, unter Anwendung von Bzl. u. Heptan als zweites Medium. Ergebnisse: Legt man der Be-



urteilung von Waschmitteln die Erniedrigung der Oberflächenspannung von W. durch die Waschmittellsg. zugrunde, ergeben sich Werte, die nicht in Übereinstimmung sind mit denen, die man findet, wenn man die Grenzflächenspannung der Beurteilung zugrunde legt. Im ersten Falle schneidet das einfache Waschmittel günstiger ab, im zweiten Falle das kombinierte Waschmittel. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 27. 183—84. 10/6. 1930. Karlsruhe, Techn. Hochschule.)

SCHÖNFELD.

**J. van Loon**, *Zur Bestimmung der Ungesättigtheit von Fetten und Fettsäuren*. II. (I. vgl. C. 1930. I. 3502.) Nach SCHMIDT-NIELSEN u. OWE (Best. der JZ. Oslo [1923], S. 61) ist die *Wijssche JZ.-Best.* für wissenschaftliche Unterss. ungenügend, weil die JZZ. der Fette mit der Einwirkungszeit u. dem Hlg.-Überschuß zunehmen, ohne daß man zu einem bestimmten Endwert gelangt. Eine an *Leinöl* ausgeführte Nachprüfung der WIJSSchen JZ.-Methode ergab, daß diese Schlüsse falsch sind. Während einer 7-tägigen Rk.-Zeit fand keine Substitution statt. Der Hlg.-Überschuß hat zwar einen gewissen Einfluß auf die Größe der JZ., jedoch scheinbar nur im Zusammenhang mit den Rk.-Gleichgewichten, u. nicht mit Substitution. Bei *Leinöl* soll dieser Überschuß 150% betragen, damit eine vollständige Sättigung des Öles stattfinden kann. (Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 37. 135—37. 7/5. 1930.)

SCHÖNFELD.

**Schlotterhose & Co. Maschinenfabrik u. Apparatebauanstalt**, Deutschland, *Verfahren und Vorrichtung zur Extraktion von fetthaltigen Stoffen mit einem Lösungsmittel*. Die Vorr. ist gekennzeichnet durch die Anordnung einer Reihe hintereinandergeschalteter Extraktionsschnecken. Man kann das Lösungsm. auch gasförmig im Gleich- oder Gegenstrom die Vorr. durchströmen lassen. (F. P. 679 226 vom 24/7. 1929, ausg. 10/4. 1930. D. Priorr. 24/8. 1928 u. 28/3. 1929.)

ENGEROFF.

**Société Anon. des Ateliers Armand et Déoune**, Frankreich, *Extraktion von Ölen*. Man verwendet in den Extraktionsvorr. an Stelle der Einlagen aus Textilstoffen Metallgewebe verschiedener Dichte, die derart übereinander gelegt werden, daß das Metallgewebe mit feinstem Durchlaß unmittelbar mit dem Extraktionsgut in Berührung gebracht wird. (F. P. 673 644 vom 4/8. 1928, ausg. 17/1. 1930.)

ENGEROFF.

**Minami Manshu Tetsudo Kabushiki Kaisha**, China, *Extraktion fetter Öle*. Man verwendet Alkohole als Extraktionsmittel u. sorgt dafür, daß der Geh. an W. im Extraktionsmittel unter 10% beträgt, selbst wenn das Lösungsm. durch das im Rohmaterial enthaltene W. verd. wird. Die Extraktion wird w. bei über 65° wiederholt. In einer Kühlvorr. wird das Lösungsm. unter 50° abgekühlt u. zurückgewonnen. Man erhält ein reines fettes Öl u. einen Extraktionsrückstand verbesserter Qualität. Eine geeignete Vorr. zur Ausführung des Verf. wird beschrieben. (F. P. 677 246 vom 24/6. 1929, ausg. 5/3. 1930.)

ENGEROFF.

**Minami Manshu Tetsudo Kabushiki Kaisha**, China, *Extraktion von fetten Ölen*. Man behandelt das Rohmaterial, z. B. fetthaltige Bohnen, mit A. oder einem gleichwertigen Stoff u. erhitzt auf eine Temp., die über dem Kp. des Lösungsm. u. unter 120° liegt. Durch Abkühlen auf 50° wird das Öl vom A. getrennt. (F. P. 677 247 vom 24/6. 1929, ausg. 5/3. 1930.)

ENGEROFF.

**De Laval Separator Co.**, New York, übert. von: **Walter D. Cleary**, New York, *Fettextraktion aus Abfallfett enthaltenden Flüssigkeiten*. Nach dem Ausscheiden eines Teiles der festen Bestandteile wird die fetthaltige Ablauge nach vorangegangener Erwärmung zentrifugiert. Der größere Teil der zurückbleibenden festen Stoffe wird so von der Fettlauge, die W. u. den kleineren Teil fester Bestandteile enthält, abgetrennt. Nach dem Abräumen dieses Fettes wird die Fl. erneut zentrifugiert, wodurch das Fett vom W. u. den Bestandteilen, die bei der vorangegangenen Operation noch nicht entfernt wurden, abgetrennt wird. (A. P. 1 764 390 vom 19/11. 1926, ausg. 17/6. 1930.)

ENGEROFF.

**Kichiji Yoshida**, Japan, *Ölextraktion aus Sojabohnen oder ähnlichen pflanzlichen Stoffen*. Man erhitzt die Sojabohnen, indem man sie in h. Sojaöl, das kein W. oder wss. Fl. enthält, eintaucht u. danach in bekannter Weise auspreßt. (F. P. 682 987 vom 9/10. 1929, ausg. 4/6. 1930. Japan. Prior. 29/10. 1928.)

ENGEROFF.

**Hocker Corp.**, Amerika, übert. von: **Ivan S. Hocker**, Amerika, *Zerlegen von ölhaltigen pflanzlichen Stoffen* in ihre festen, wasserlöslichen u. öligen Bestandteile. Das Gut wird zunächst einem Röstprozeß unterworfen, fein zerteilt, mit W. bei Temp. über dem F. der obigen Bestandteile durchgemischt. Alsdann wird fast zum Sieden erhitzt. Schließlich fügt man zu dem abgekühlten Gemisch verzuckernd wirkende Enzyme (*Diastase*) u. Zucker hinzu, erhitzt wieder unter Bewegung des Gemisches.



Es erfolgt dann eine Abscheidung der verschiedenen Fl. auf Grund ihrer verschiedenen Dichte, so daß das Abziehen der einzelnen Fl. leicht gelingt. (A. P. 1751 331 vom 10/3. 1926, ausg. 18/3. 1930.) ENGEROFF.

**Metallgesellschaft Akt.-Ges.**, Deutschland, *Reinigen pflanzlicher und tierischer Öle*. Man behandelt die Öle mit einem Neutralisationsmittel, das O<sub>2</sub> abgibt, z. B. Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lsgg. Die so erhaltene Öl-Seife-W.-Emulsion wird mit verd. Säure versetzt, gekocht u. gewaschen. Das Gemisch Öl- u. Fettsäure wird durch Dest. zerlegt. (F. P. 670 643 vom 1/3. 1929, ausg. 2/12. 1929.) ENGEROFF.

**Joachim Leimdörfer**, Ungarn, *Reinigen und Entsäuern von Ölen und Fetten*. Man trennt die Fettsäuren aus ihren Gemischen mit neutralen Ölen durch Adsorption, indem man das Behandlungsgut über feste, adsorbierend wirkende Oberflächen strömen läßt. Die Oberflächen sind elektr. aufgeladen. Man benutzt z. B. als wirksame Oberfläche eine solche, die mit durch NH<sub>3</sub> gesätt. Adsorptionskohle bedeckt ist. Mit dem Reinigungsprozeß wird ein Extraktionsvorgang mittels NH<sub>3</sub> verbunden. Nach der Extraktion läßt man erhitzte Gase durch die Vorr. strömen, um das im Gut enthaltene Lösungsm. zu vertreiben. (F. P. 680 129 vom 9/8. 1929, ausg. 25/4. 1930. D. Priorr. 13/8. u. 9/11. 1928.) ENGEROFF.

**Paul W. Prutzman**, Los Angeles, Californien, *Entfärben von Fetten, Ölen mit Adsorptionsmitteln*. Die Öle werden auf etwa 110° erhitzt u. danach mit *Magnesiumsilicatpulver* innig vermischt. Alsdann wird das Gemisch weiter erhitzt, jedoch nicht über 120° unter ständigem kräftigem Rühren. Auf mechan. Wege wird das Öl vom MgSiO<sub>3</sub> getrennt. Eine geeignete Vorr. wird beschrieben. (A. P. 1745 952 vom 20/4. 1927, ausg. 4/2. 1930.) ENGEROFF.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Entfernen der Bleichkohle aus den Ölen und Fetten beim Entfärbungsprozeß*. Die Trennung wird durch Filtration bewirkt, nachdem zuvor dem Filtriergut Flockungs- oder Adsorptionsmittel, wie Elektrolyte (Na<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KCl, KNO<sub>3</sub>, Mn-Resinat, Mn-Stearat) oder Fullererde oder *Silicagel* zugefügt ist. (F. P. 678 796 vom 20/7. 1929, ausg. 4/4. 1930. D. Priorr. 20/9. 1928.) ENGEROFF.

**Metallgesellschaft Akt.-Ges.**, Deutschland, *Entfernung der ungesättigten Verbindungen aus tierischen und pflanzlichen Ölen und Fetten*. Man behandelt die Öle, in Abwesenheit oder in Ggw. von Katalysatoren, in geeigneter Weise mit Oxydationsmitteln, die eine Zers. der ungesätt. Verbb. bewirken. Ein derart bearbeitetes Öl bleibt geruch- u. geschmacklos. (F. P. 676 774 vom 17/6. 1929, ausg. 27/2. 1930.) ENGEROFF.

**Co-Operative Wholesale Society Ltd.**, Manchester, **Arthur Glover** und **Charles William Couche**, Manchester, *Bleichen von Palmöl*. Man erhitzt das Gut auf eine Temp. von etwa 250° unter Luftabschluß u. ohne Zerstäubung oder Einleitung von Dampf in einer zum Wärmeaustausch eingerichteten Vorr. (E. P. 327 990 vom 14/12. 1928, ausg. 15/5. 1930.) ENGEROFF.

**Émile-André André**, Frankreich, *Gewinnung von Ricinusöl verschiedener Qualität*. Man extrahiert die Samen mit *Petroläther*, *Ligroin*, zunächst bei einer Temp., die nicht höher als 30° liegt, u. gewinnt die Glyceride der Stearin-, Öl- u. Linolsäure. Darauf wird die Temp. des Extraktionsmittels auf etwa 45° gesteigert, wobei die *Tricinolsäureester* in Lsg. gehen. Schließlich behandelt man das Gut bei 80° u. mehr u. löst nunmehr die gemischten Ester der *Dioxytstearinsäure* u. *Ricinolsäure*. (F. P. 677 360 vom 19/10. 1928, ausg. 7/3. 1930.) ENGEROFF.

**Cudahy Packing Co.**, Omaha, Nebraska, übert. von: **Llewellyn B. Parsons**, Omaha, Nebraska, *Entsäuern von Schmalz*. Man behandelt das Fett mit einem Überschuß von NaHCO<sub>3</sub> in Ggw. einer bestimmten Menge von W. Das Gemisch wird lebhaft bei einer Temp. von 60–93° gerührt. Man erhält ein Verf.-Prod., das weniger als 0,1% freie Fettsäuren enthält. (A. P. 1767 999 vom 1/6. 1929, ausg. 24/6. 1930.) ENGEROFF.

**Cudahy Packing Co.**, Omaha, Nebraska, übert. von: **John R. Shipner**, Omaha, Nebraska, *Herstellung eines schmalzartigen Produktes*. Das Schmalz wird durch Umschmelzen geläutert, wodurch die freien Fettsäuren u. andere Verunreinigungen beseitigt werden. Danach wird das Fett bis zu einem bestimmten Grad gehärtet durch Behandeln mit H<sub>2</sub>. Dieses Fett wird noch desodoriert u. durch Kühlen auf die schmalzähnliche Konsistenz gebracht. (A. P. 1755 185 vom 1/6. 1929, ausg. 15/4. 1930.) ENG.

**Eugène Mertens**, Belgien, *Gewinnung von Wollfett*. Man bewirkt die Abscheidung des Wollfettes als Schaum, indem man das wollfetthaltige W. durch ein Bäderschlagwerk bearbeiten läßt. Das abgeschiedene Fett wird mit W. gewaschen u. im Autoklaven



bei 2—3 at. getrocknet. (F. P. 667 527 vom 17/1. 1929, ausg. 17/10. 1929. Blg. Prior. 6/11. 1928. E. P. 328 606 vom 30/1. 1929, ausg. 29/5. 1930. Blg. Prior. 6/11. 1928.)

ENGEROFF.

**Vaman R. Kokatnur**, New York, *Wasserfreie Seife*. Man führt die Verseifung des Fettes mit wasserfreiem Alkali in einem wasserfreien organ. Verdünnungsmittel durch, das kein Lösungsm. u. in bezug auf die Seife chem. inert ist. Als Verdünnungsmittel werden verwendet: *Benzin, Kerosin, Schmieröle, arom. KW-stoffe, Chlor-KW-stoffe, heterocycl. Basen, Aminverb., Nitroverb., Ketone, Senföle*. Beim Kühlen der verfahrensgemäß bereiteten Seife erhält man ein dichtes Seifengel von hellgelb bis brauner Farbe, das etwas elast. ist u. nicht näßt. (A. P. 1 753 659 vom 13/5. 1926, ausg. 8/4. 1930.)

ENGEROFF.

**Vacuum Oil Co.**, New York, übert. von: **John F. Turner, David H. Matthews und M. Frank Ross**, New York, *Nicht emulgierend wirkende Seife*. Man behandelt Mineralöl mit starker Säure. Der entstandene Säureschlamm wird abgetrennt u. gewaschen. Danach wird der Schlamm durch offenen Dampf erhitzt u. nach Entfernung der wss. Anteile wird der Schlammrückstand neutralisiert. Man kann den Rückstand auch noch mit dem „Milchwasser“, das ist das beim Waschen des Säureschlammes anfallende Waschwasser, nachbehandeln. Das getrocknete Verf.-Prod. ist neutral oder schwach alkal. u. dient für all die Zwecke, für die nicht emulgierend wirkende Seife verwendet wird. (A. P. 1 742 623 vom 30/11. 1927, ausg. 7/1. 1930.)

ENGEROFF.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung einer Lösungs-mittelseife*. 10 Teile Marseillersoife werden in 30—40 Teilen A. gel. u. dazu werden 8 Teile Ölsäure, 20 Teile Petroleumbenzin u. 100 Teile Crackbenzin zugegeben. (E. P. 287 114 vom 8/11. 1926, Auszug veröff. 9/5. 1928. Prior. 9/11. 1925.) **M. F. MÜLLER**.

**Siegfried Zimmermann**, Österreich, *Herstellung von Seifen, die Fettlösungsmittel enthalten*. Die Verseifung der Neutralfette wird in der Weise bewerkstelligt, daß außer den sauren Salzen der Fettsäuren darüber hinaus saure Salze aus dem Neutralfett gebildet werden. Die Auflösung des Lösungsm. in der Seifenmasse kann während der Verseifung oder zu verschiedenen Zeitabschnitten erfolgen. Die Verseifung wird also nur mit einem Teil des zur Vollverseifung erforderlichen Alkalis durchgeführt. Gegebenenfalls wird *Isopropyl- oder Propylalkohol* zur Verseifung mitverwandt. (F. P. 682 546 vom 1/10. 1929, ausg. 28/5. 1930. Oe. Prior. 2/10. 1928.)

ENGEROFF.

**Guido Mazetti**, Italien, *Seife oder Reinigungscreme mit Benzol- oder Alkoholgehalt*, die auch ohne Mitverwendung von W. gebraucht werden kann. Ein Gemisch von Cocosnußöl u. Glycerin wird mit KOH verseift. Nach der Verseifung fügt man ein Gemisch von A., Alkohol für Motore, Bzl. oder Leichtpetroleum hinzu. Die KW-stoffe können auch durch Terpentinessenz, CCl<sub>4</sub> oder CS<sub>2</sub> ersetzt werden. (F. P. 675 321 vom 17/5. 1929, ausg. 8/2. 1930. It. Prior. 23/8. 1928.)

ENGEROFF.

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

**M. Freiberger**, *Eine Methode zur Bestimmung des Reinheitsgrades von Cellulosefasern*. Zur Messung desjenigen O<sub>2</sub>, welchen die veränderten Gruppen der Cellulose zur Oxydation verbrauchen, wird Kaliumeiscyanid u. NaOH-Lsg. benutzt. Das Ablösen der abgebauten Stoffe wird mit Alkali besorgt, die Oxydation mit K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, der Überschuß davon wird nach Abscheiden des Ferrosalzes mittels ZnSO<sub>4</sub> jodometr. bestimmt. Der Gang der Unters. ist näher beschrieben. (Melliands Textilber. 11. 127—31. Febr. 1930.)

SÜVERN.

**Mancunian**, *Fehler in Kunstseidegeweben. Einfache Prüfungen für den Fabrikanten*. (Rayon Record S. 631—33. 4. 369—71. 641—43. 13/6. 1930.)

SÜVERN.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Mottenschutzmittel*, bestehend aus den Kondensationsprodd. von Phenolen u. hydroaromat. Ketonen, wie sie in dem E. P. 310 325; C. 1929. II. 3598) beschrieben sind. — Z. B. taucht man Gewebe in eine Hexanon-Ligroinlsg. solcher Kondensationsprodd., oder man behandelt Gewebe mit einer Sodalsg. der Kondensationsprodd. u. schlägt die Prodd. mittels H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf der Faser nieder. In der gleichen Weise werden Kondensationsprodd. von *Cyclohexanon* u. *o-Chlorphenol* oder *Guajacol* oder solche von dem Gemisch der isomeren *Methyl-*



*cyclohexanone* u. *Phenol* verwendet. (E. P. 326 451 vom 10/12. 1928, ausg. 10/4. 1930.) SARRE.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Mottenschutzmittel*, bestehend aus Thioharnstoffen der allgemeinen Formel  $S=C \begin{matrix} \text{NH}-R \\ \text{NH}-R_1 \end{matrix}$ , wobei R eine Alkyl-, Aryl- oder Aralkylgruppe bedeutet, z. B. den *Allyl*-, *Cyclohexyl*-, *Benzyl*-, *Phenyl*-, *Tolyl*-, *Methoxyphenyl*-, *Chlorotolyl*- oder *Trichlorophenylrest*, u. R<sub>1</sub> einen Säurerest, z. B. der *Essig*-, *Valerian*-, *Stearin*-, *Olein*- oder *Benzoesäure* oder auch von substituierten Säuren, wie z. B. der *Dichlorobenzoe*-, *Phenyllessig*- oder *Hexahydrobenzoesäure* usw. — Man taucht die Gewebe in Lsgg. der Harnstoffe in den üblichen organ. Lösungsmm. von solcher Konz., daß nach dem Trocknen 1—2% der akt. Substanz auf der Faser zurückbleibt. (E. P. 326 567 vom 20/12. 1928, ausg. 10/4. 1930.) SARRE.

**Hermann Haakh und Keller, Stemberger & Co.**, Österreich, *Extrahieren von tierischen Fasern wie Wolle und aus ihr gefertigte Gebilde*. Man verwendet wasserl. Lösungsmm. für *Wollfett* u. fügt den Lösungsmm. zwecks Herabsetzung ihres Lösungsvermögens für *Wollfett* W. hinzu. (F. P. 683 536 vom 19/10. 1929, ausg. 13/6. 1930. D. Prior. 20/10. 1928.) ENGEROFF.

**Egon Elöd**, Deutschland, *Roßhaarsatz*. Man kocht pflanzliche Rohfasern mit alkal. Laugen bei Temp. über 100° u. behandelt das Gut anschließend mit Lsgg. hygroskop. Stoffe, z. B. mit *Glycerin* oder *MgCl<sub>2</sub>*, oder mit Emulsionen von Fetten oder Fettsäuren. (F. P. 676 538 vom 11/6. 1929, ausg. 24/2. 1930. D. Prior. 1/5. 1929.) ENGEROFF.

**Dahlberg & Co. Inc.**, V. St. A., *Künstliche Massen aus Fasermaterial*. Die entzuckerten Rückstände des *Zuckerrohres* oder ähnliche vegetabil. Fasermaterialien werden zwecks Entfernung von Inkrusten, wie Leim-, Gummi-, Harzsubstanzen, u. Ausflockung der Faserbündeln einem fermentativen Prozeß, der durch Zusatz von *Borsäure* vor dem Angriff auf die Faser selbst aufgehalten wird, unterworfen u. dann durch Vorkochen mit reinem W. bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck gereinigt. Die so vorbereiteten Fasermassen werden nach teilweiser Entwässerung bei ca. 175° in geeigneten App. gepreßt, wobei gegebenenfalls als Bindemasse *Papierfasern* zugesetzt werden. Es resultiert eine trockene, feste u. harte M., die ein nicht faserndes u. splitterndes, künstliches *Holz* darstellt. Ein Hauptmerkmal des Verf. besteht darin, daß keine der üblichen Bindemittel verwendet werden. (F. P. 681 794 vom 16/9. 1929, ausg. 19/5. 1930.) R. HERBST.

**Linke-Hoffmann-Busch-Werke Akt.-Ges. Abt. Füllnerwerk**, Warmbrunn, Schlesien, *Verfahren und Vorrichtung zum Pergamentieren von Papier*, dad. gek., daß die Papierbahn vor der Einführung in das Säurebad einer Kälteeinw. ausgesetzt wird, die die Papierbahn in einen kolloidähnlichen Zustand bringt, so daß bei Zutritt der Säure eine Oberflächenpergamentierung eintritt, während die innere Papiersicht von der Säure nicht durchdrungen wird. Die dabei in bekannter Weise zur Kühlung verwendeten Kühltrommeln sind in einer gegen den Außenraum möglichst abgeschlossenen Kühlkammer angeordnet, die die Kühlung der Papierbahn vor dem Eintritt in das Säurebad verstärkt. An Hand einer Zeichnung ist die Apparatur u. der Gang des Verf. beschrieben. (D. R. P. 502 129 Kl. 55f vom 15/4. 1928, ausg. 8/7. 1930.) M. F. MÜ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Verfahren zum Aufschließen von cellulosehaltigen Stoffen, wie Holz, Stroh u. dgl.* (vgl. E. P. 274 892; C. 1928. I. 444. E. P. 279 036; C. 1928. II. 1281), dad. gek., daß man das angefeuchtete Material mit HNO<sub>3</sub>-haltiger Luft behandelt oder daß man das aufzuschließende Material mit verd. HNO<sub>3</sub> imprägniert u. danach mit Luft behandelt oder daß man das aufzuschließende feuchte Material zunächst mit Stickoxyden u. dann mit Luft behandelt. — Luft wird bei 30—40° durch 60%ig. HNO<sub>3</sub> geleitet u. dann über angefeuchtete Fichtenholzspäne, die sich in einem Rohr befinden. Nach wenigen Stunden ist der Aufschluß beendet. Das Material wird in bekannter Weise mit alkal. Mitteln aufgearbeitet. Man erhält eine Cellulose von großer Reinheit. — Gedämpftes Fichtenholz wird mit k. 10%ig. HNO<sub>3</sub> bis zur völligen Durchtränkung digeriert, hierauf von der Säure durch Dekantieren befreit u. in einem Rohr oder Turm mit Luft von ca. 50° behandelt, bis eine Probe beim Kochen mit verd. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. vollständig zerfällt. Die Aufarbeitung des aufgeschlossenen Materials erfolgt in der bekannten Weise. — Über angefeuchtetes Fichtenholz werden eine oder mehrere Stunden lang Stickoxyde bei 40—50° geleitet. Hierauf wird 24 Stdn. mit ca. 50° w. Luft nachbehandelt. Der so erhaltene Aufschluß



ist vollständig u. splitterfrei. Die Aufarbeitung erfolgt in bekannter Weise. (Oe. P. 118 237 vom 12/5. 1927, ausg. 25/6. 1930. D. Priorr. 21/7., 13/8., 13/10. 1926.) M. F. Mü.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, übert. von: **Emil Hubert, Alexander Röst-Grande und Erich Correns**, Elberfeld, *Verdrängen des Wassers aus wasserfeuchter Cellulose mittels organischer Flüssigkeiten*. Man preßt die wasserfeuchte Cellulose zu einem Kuchen u. läßt die organ. Fl. ( $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ , Bzl., Pyridin) unter Druck auf den Cellulosekuchen einwirken. (A. P. 1 752 596 vom 16/3. 1927, ausg. 1/4. 1930. D. Prior. 17/3. 1926.) ENGEROFF.

**Eastman Kodak Co.**, übert. von: **George H. Tozier**, Rochester, V. St. A., *Verfahren zur Verminderung der Viscosität von Nitrocellulose*. Man behandelt Nitrocellulose in geschlossenem Gefäß mit W., leitet unter Druck überhitzten W.-Dampf ein u. erwärmt auf höhere Temp. u. Druck, wobei unter Zufuhr von W. ständig das die Zersetzungsprodd. der Nitrocellulose enthaltende W. entfernt wird. (A. P. 1 757 491 vom 6/11. 1926, ausg. 6/5. 1930.) SCHÜTZ.

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, England, *Behandeln von Cellulose mit Alkali*. Man fügt zu der alkal. Behandlungsfl. ein Gemisch, das besteht aus einem Phenolhomologen u. einem alkylierten oder aralkylierten Alkohol, der zumindest 4 C-Atome enthält. Das Verf. findet insbesondere Anwendung beim Mercerisieren von Textilstoffen u. beim Nachbehandeln von künstlicher Seide. (F. P. 672 808 vom 8/4. 1929, ausg. 7/1. 1930. E. Prior. 14/4. 1928.) ENGEROFF.

**Albert Giebmanns**, Deutschland, und **Emil Roth**, Schweiz, *Verfahren zum Acetylieren von Cellulose*, dad. gek., daß man das Acetylierungsgemisch mittels geeigneter Mittel durch ein enges Röhrenbündel oder mehrere solcher Art hindurchpreßt. Man erzielt auf diese Weise eine sehr rasche innige Vermischung der Reaktionskomponenten. Zweckmäßig benutzt man die gleiche Vorr. auch zur Durchführung des Reifungs- u. des Ausfällungsprozesses der Celluloseester. (F. P. 670 620 vom 28/2. 1929, ausg. 2/12. 1929.) ENGEROFF.

**Arthur Russell**, Baltimore, und **Joseph F. Hegeman**, New York, *Herstellung von Celluloseacetat*. Man acetyliert in der ersten Verfahrensstufe Cellulose unter Druck. Danach fügt man ein hydratisierend wirkendes Gemisch ( $\text{CH}_3\text{CO}$ )<sub>2</sub>O u. W. zur M. u. erhöht gleichzeitig den Druck unter Aufrechterhaltung der Temp. Die Acetylierung ist in 2—3 Stdn., die Reifung in 12—60 Stdn. beendet. (A. P. 1 752 853 vom 15/2. 1929, ausg. 1/4. 1930.) ENGEROFF.

**Henry A. Gardner**, Washington, Amerika, *Herstellung von Acetylcellulose* unter Verwendung eines Rk.-Gemisches, das  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  u. ( $\text{CH}_3\text{CO}$ )<sub>2</sub>O enthält, u. unter Rückgewinnung der Rk.-Komponenten. Das Rk.-Gemisch wird mit Ä. ausgefüllt. Nach Abtrennung des Celluloseacetats wird das Gemisch zwecks Rückgewinnung seiner Bestandteile fraktioniert dest. (A. P. 1 764 204 vom 27/4. 1928, ausg. 17/6. 1930.) ENGEROFF.

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Amerika, übert. von: **Erich Gebauer-Fuelnegg**, Österreich, *Herstellung von Cellulosesulfonsäurekondensationsprodukten*. Man behandelt Cellulose mit einem Gemisch, das ein tertiäres Amin u. einen Stoff, der das Radikal  $\text{O} \gg \text{S} < \text{O}^-$  aufweist, enthält. Man verwendet z. B. ein Gemisch von Pyridin u. Chlor-sulfonsäure. Die Verf.-Prodd. lassen sich auf Kunstseide verarbeiten. (A. P. 1 734 291 vom 19/8. 1927, ausg. 5/11. 1929.) ENGEROFF.

**Société des Usines Chimiques Rhônes-Poulenc**, Frankreich, *Verseifung von in Phenolen gelösten Celluloseacetaten*. Man behandelt das Celluloseacetat, das in Phenol oder wasserfreien oder wss. Polyphenolen gel. ist, mit Alkaliverbb., z. B. mit Alkaliphenolat oder Resorcinat. (F. P. 676 631 vom 13/6. 1929, ausg. 25/2. 1930. E. Prior. 12/7. 1928.) ENGEROFF.

**Leon Lilienfeld**, Wien, *Verfahren zum Fällen von Viscoselösungen*. Man verwendet als Fällbäder Lsgg. starker Basen, insbesondere solche von Ätzalkali oder Alkalisulfid, für sich oder im Gemisch mit anderen Viscosefällmitteln, in w. oder h. Zustand. (F. P. 676 781 vom 17/6. 1929, ausg. 27/2. 1930. Oe. Prior. 18/6. 1928.) ENGEROFF.

**Leon Lilienfeld**, Wien, *Kunstfäden aus Viscose mit einer Trockenfestigkeit von über 2 g pro Denier*. Die Koagulation der Fäden wird mit gasförmiger Mineralsäure durchgeführt. Beispiel: HCl,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ . (E. P. 321 679 vom 11/8. 1928, ausg. 12/2. 1929. Zus. zu E. PP. 274 521 u. 274 690; C. 1927. II. 2131.) ENGEROFF.

**Leon Lilienfeld**, Wien, *Verfahren zur Erhöhung der Dehnbarkeit künstlicher Fäden von hoher Trockenfestigkeit, die aus Viscose hergestellt sind*. Man behandelt die Fäden



in trockenem, feuchtem oder nassem Zustand mit einer Alkalilauge, die zwischen 2 u. 5% Ätzalkali, berechnet als NaOH, enthält. (E. P. 319 293 vom 11/6. 1928, ausg. 17/10. 1929. Zus. zu E. P. 281 352; C. 1928. I. 1476.)  
 ENGEROFF.

**La Viscamine (Société Anon. pour la Fabrication de la Soie Artificielle)**, Frankreich, *Unschädlichmachen und Wiedergewinnung der bei der Viscoseseideherstellung frei werdenden Gase*. Man stellt die Spinnmaschinen in Glasschränke, die an eine Entlüftungsanlage angeschlossen sind. Die mit den schädlichen Gasen erfüllte Luft wird mit Ozon oder O<sub>2</sub> im status nascendi behandelt, wobei man die in den Gasen enthaltene H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zurückgewinnen kann. (F. P. 679 054 vom 28/11. 1928, ausg. 8/4. 1930.) ENG.

**N. V. Nederlandsche Kunstzijdefabriek**, Arnhem, Holland, *Verfahren zum Reinigen der bei der Viscoseseideherstellung entweichenden Luft*. Man führt die Luft mit den überreichenden Gasen durch eine alkal. Fl., die einen Katalysator zur Förderung der Oxydation der aufgenommenen Stoffe durch den Sauerstoff der Luft enthält. (Holl. P. 21 798 vom 5/7. 1928, ausg. 15/5. 1930.)  
 ENGEROFF.

**Alliance Artificial Silk Ltd.**, London, *Kunstseide nach dem Trockenspinnverfahren*. Man hält verfahrensgemäß die Spinnlg. bis zu dem Augenblick ihres Austritts aus den Düsen auf einer Temp., die geringer ist als der Kp. des Lösungsm., u. setzt die Spinnlg. erst nach dem Verlassen der Düsen einer über dem Kp. des Lösungsm. liegenden Temp. aus. (Aust. P. 21 088/1929 vom 8/7. 1929, ausg. 21/1. 1930.) ENG.

**Ruth-Aldo Co., Inc.**, New York, übert. von: **Melitta Klein**, Wien, *Vorrichtung zur Herstellung von Kunstseide aus Cellulosederivatlösungen nach dem Trockenspinnverfahren*. (A. P. 1 787 216 vom 27/3. 1928, ausg. 24/6. 1930. F. Prior. 22/6. 1927. — C. 1928. II. 1407 [E. P. 292561].)  
 ENGEROFF.

**Société d'Applications et de Recherches Scientifiques et Industrielles**, Frankreich, *Vorrichtung zur Erzeugung von Fäden aus hochviscosen kolloiden Lösungen, z. B. aus Proteinlgg.*, dad. gek., daß die Spinnlg. tropfenweise in eine Spinnzelle austritt u. die Fadenbldg. durch den freien Fall eines Tropfens bewerkstelligt wird. (F. P. 680 551 vom 24/11. 1928, ausg. 2/5. 1930.)  
 ENGEROFF.

**Alexander Nathansohn**, Deutschland, *Nachbehandeln von Cellulosederivaten*. Man löst die abgeschiedenen Celluloseester oder Äther in einem Lösungsm. u. läßt alsdann *Phosphorhalogenverbh.*, z. B. POCl<sub>3</sub>, oder solche, die organ. Radikale enthalten, in Ggw. von organ. Basen auf die Cellulosederiv. einwirken. (F. P. 683 251 vom 14/10. 1929, ausg. 10/6. 1930. D. Prior. 16/10. 1928.)  
 ENGEROFF.

**Carl Landeskroener**, Dresden, *Nachbehandeln von Kunstseide in Form von Spinnkuchen*. Man hängt die Spinnkuchen nebeneinander über einen geeigneten Stab, der einen eckigen Querschnitt besitzt, beschwert die Kuchen, indem man einen Stab in die Kuchen unten hineinlegt u. besprüht die Kuchen alsdann mit den erforderlichen Fl. (A. P. 1 787 294 vom 28/1. 1929, ausg. 24/6. 1930. — D. Prior. 13/2. 1928.) ENG.

**Du Pont Rayon Co. Inc.**, Delaware, übert. von: **Lewis A. Paley**, New York, *Nachbehandlung, insbesondere Waschen von Kunstseide*. Die Seide wird auf einer Reihe von miteinander verbundenen hohlen Trommeln aufgewunden. Die Behandlungsl. wird alsdann in das Innere der Trommeln u. von dort durch das Behandlungsgut hindurchgedrückt. Eine geeignete Vorr. wird beschrieben. (A. P. 1 756 435 vom 15/6. 1925, ausg. 29/4. 1930.)  
 ENGEROFF.

**Eastman Kodak Co.**, übert. von: **Stewart J. Carroll**, Amerika, *Celluloseätherfilme* aus einer M., die Alkylcellulose u. zumindest eine Verb. aus der Gruppe der Monoalkyläther des *Äthylenglykols*, in denen die Alkylgruppen weniger als 6 C-Atome aufweisen, enthalten. Eine derartige Filmmasse enthält auf 100 Teile Alkylcellulose 5—75 Gewichtsteile eines solchen Äthers. (A. P. 1 735 157 vom 7/10. 1925, ausg. 12/11. 1929.)  
 ENGEROFF.

**Eastman Kodak Co.**, übert. von: **Stewart J. Carroll**, Amerika, *Celluloseätherfilme*, dad. gek., daß sie aus einer M. geformt werden, die auf 100 Teile Alkylcellulose 10—50 Gewichtsteile *Äthylenglykol* enthält. (A. P. 1 735 158 vom 7/10. 1925, ausg. 12/11. 1929.)  
 ENGEROFF.

**Albert Giebmanns**, Deutschland, *Verfahren zum Gießen von Folien aus Cellulosederivaten*. Man arbeitet in einem Gießraum, dessen Feuchtigkeitsgeh. konstant gehalten wird u. nach Belieben regelbar ist. Auf diese Weise vermeidet man auch das Aufladen der Folien mit stat. Elektrizität. (F. P. 670 191 vom 23/2. 1929, ausg. 26/11. 1929.)  
 ENGEROFF.

**Albert Giebmanns**, Deutschland, *Feuchtigkeitsregelung in Räumen zum Gießen von Folien aus Cellulosederivaten*. Im oberen Teil des Raumes ist eine Saugvorr. an-



geordnet, die ähnlich wie eine Wasserstrahlpumpe eingerichtet ist. Diese Vorr. wird jedoch an Stelle des Wasserstrahls durch einen Benzolstrom betätigt, der gleichzeitig die Lösungsm. der Folien absorbiert. (F. P. 670 192 vom 23/2. 1929, ausg. 26/11. 1929.) ENGEROFF.

**Albert Giebmanns**, Deutschland, *Herstellung von Folien und Filmen aus Cellulose-derivaten*. Man verwendet eine Gießkammer, die in mehrere, zweckmäßig in vier Räume unterteilt ist. Jeder dieser Räume ist mit Heizvorr. ausgerüstet, die in einer solchen Entfernung von der Oberfläche der Gießvorr. angeordnet sind, wie es die Menge des noch zu entfernenden Lösungsm. erfordert. (F. P. 670 193 vom 23/2. 1929, ausg. 26/11. 1929.) ENGEROFF.

**Albert Giebmanns**, Deutschland, *Herstellung von Beuteln aller Art aus Cellulose-derivaten*. Man fügt zu der zu verarbeitenden Gießlg. *Triphenylphosphat*. Eine Verleimung der Beutelhänder mittels eines Spezialleimes ist dann nicht erforderlich. Man kann die Ränder vielmehr unter Benutzung eines h. Eisens oder durch Pressung oder mittels eines Zahnrades miteinander verbinden. (F. P. 670 194 vom 23/2. 1929, ausg. 26/11. 1929.) ENGEROFF.

**La Cellophane**, Frankreich (Seine et Oise), *Herstellung von Wursthüllen u. dgl. aus Cellulose*. Man umhüllt einen Stab o. dgl. von gewünschtem Durchmesser mit aus *Viscose, denitrierter Nitrocellulose* u. dgl. hergestellten *Cellulosehäutchen* derart, daß die beiden parallelen Kanten der Haut sich leicht berühren, worauf man sie mit einem *Celluloselösungsm.*, z. B. konz.  $ZnCl_2$ -Lsg., befeuchtet, so daß die Kanten sich mit einander verschmelzen. (F. P. 648 414 vom 24/6. 1927, ausg. 10/12. 1928.) SCHÜTZ.

**La Cellophane**, Frankreich (Seine), *Herstellung von Wursthüllen u. dgl. aus Cellulose*. Zwecks Zusammenschließens der gemäß F. P. 648 414 zur Verwendung kommenden *Cellulosehäutchen* wird  $H_3PO_4$  (60° Bé) oder ammoniakal.  $CuO$ -Lsg. oder *Ca-Sulfocyanat*-lsg. oder  $H_2SO_4$  (66° Bé) o. dgl. benutzt. (F. P. 35 371 vom 7/4. 1928, ausg. 8/3. 1930. Zus. zu F. P. 648414; vorst. Ref.) SCHÜTZ.

**Soc. An. „La Cellophane“**, Paris, *Herstellung von Wursthüllen u. dgl.* (Schwz. P. 134 243 vom 9/5. 1928, ausg. 1/10. 1929. F. Priorr. 24/6. 1927 u. 7/4. 1928. — vorst. Ref.) SCHÜTZ.

**Kalle & Co. Akt.-Ges.**, Deutschland, *Lackieren von Folien aus Cellulosehydrat*. Man setzt die lackierten Gebilde zeitweise der Einw. von feuchter Luft, W.-Dampf oder von W. bei gewöhnlicher oder erhöhter Temp. aus. Derart behandelte Folien, die durch den Lackierungsprozeß spröde geworden waren, sind nunmehr wieder geschmeidig. (F. P. 680 258 vom 13/8. 1929, ausg. 28/4. 1930. D. Prior. 16/8. 1928.) ENGEROFF.

**Phon-Book-Index Co., Inc.**, übert. von: **Carl F. Brenne**, Seattle, V. St. A., *Überziehen von Celluloid mit einem Klebstoff*. Man versieht *Celluloidhäute* oder *Celluloidplatten* mit einer Schicht von *Firnis* u. einem Celluloid erweichenden Mittel, z. B. *Amylacetat*, worauf der Überzug getrocknet wird. Er kann dann mit einer Klebschicht aus mit Essig verd. Leim überzogen werden. (A. P. 1 745 977 vom 28/1. 1925, ausg. 4/2. 1930.) SCHÜTZ.

**Harry P. Bassett**, Cynthiana, Kentucky, *Rückgewinnung flüchtiger Weichmachungsmittel, insbesondere von Campher aus Nitrocellulose*. Man bringt das Behandlungsgut, z. B. *Celluloid*, in W., das ein organ. Salz einer starken Base (Na-Acetat) enthält, u. läßt Dampf durch die M. strömen. Die flüchtigen Stoffe werden so abgetrieben u. wiedergewonnen. (A. P. 1 756 331 vom 10/2. 1927, ausg. 29/4. 1930.) ENGEROFF.

**Arthur Lehmann**, Wiesbaden, *Verfahren zur Rückgewinnung von Campher aus campherhaltigen Stoffen, insbesondere Celluloidabfällen*, durch Zersetzen derselben, z. B. mit Alkalihydroxyd, u. Abdestillieren des in Freiheit gesetzten Camphers durch W.-Dampf, 1. dad. gek., daß der Zersetzungs Vorgang mit der W.-Dampfdest. vereinigt wird, z. B. derart, daß W.-Dampf zweckmäßig von unten durch die Celluloidabfälle geleitet u. gleichzeitig das Zersetzungsmittel, z. B. NaOH, zweckmäßig kontinuierlich zugeführt wird. — 2. dad. gek., daß mit der Zufuhr von Lauge erst begonnen wird, nachdem die Celluloidabfälle durch W.-Dampf vorgewärmt sind. (D. R. P. 497 311 Kl. 39b vom 13/5. 1927, ausg. 7/5. 1930.) ENGEROFF.

**Étienne Barillot**, Frankreich, *Masse zum Überziehen von Behältern und Verpackungsmaterial*, bestehend aus fl. oder porösen, wss., alkal. oder erdalkal. Lsgg. von *Casein*, gegebenenfalls mit Zusatz von wasserabstoßenden u. flammensicher-machenden Zusätzen, wie Salzen des Al bzw.  $(NH_4)_3PO_4$ , ferner von Füllmitteln, wie Sand, Kork usw. (F. P. 678 575 vom 5/11. 1928, ausg. 2/4. 1930.) SARRE.



„Glorith“ Kunsthornwerke Schiel & Co., Sternberg, Tschechoslowakei, Verfahren zum Erzeugen von Kunsthorn aus Eiweiß enthaltenden Stoffen, wie Casein, die mit den üblichen Zusätzen (Farben, Füllmitteln u. Chemikalien) zu einer einheitlichen pulverförmigen M. zermahlen u. mit weniger als 15% W. in einem trommelartigen, heizbaren, mit Widerständen u. einem Umlaufkörper von wellenförmigem Querschnitt versehenen Behälter plastifiziert werden, dad. gek., daß die dank der innigen Feuchtmahlumverteilung relativ leicht plastifizierbare M. in dem Behälter ohne Mitwirkg. besonderen Druckes zwischen dem umlaufenden Körper u. entsprechend abgerundeten festen Umfangswiderständen in lange Fasern ausgezogen u. ohne Auspressung plastifiziert wird. (Oe. P. 117480 vom 9/8. 1926, ausg. 25/4. 1930. Tschechoslowak. Prior. 10/8. 1925.) ENGEROFF.

Der Flachs. Abt. 1. Berlin: J. Springer 1930. 4<sup>o</sup>. = Technologie d. Textilfasern. Bd. 5. Tl. 1.

1. Botanik, Kultur, Aufbereitg., Bleicherei u. Wirtschaft d. Flachses. Mit e. Einf. in d. Feinbau d. Cellulosefasern. Bearb. v. W. Kind, P. Koenig, W. Müller, E. Schilling, C. Steinbrinck. (IX, II, 427 S.) Lw. M. 54.—

Die Jute. Abt. 1. Berlin: J. Springer 1930. 4<sup>o</sup>. = Technologie d. Textilfasern. Bd. 5. Tl. 3.

1. Pflanze u. Fasergewinnung, Handel u. Wirtschaft, Spinnerei. Von E. Nonnenmacher. (VIII, II, 571 S.) Lw. M. 86.—

## XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

Ernst Terres und Wilhelm Steck, *Untersuchungen über die Entstehung von Kohle und Öl*. Vff. besprechen krit. die bisherigen Theorien über Urmaterial u. Entstehungsweise der Mineralkohlen u. des Erdöls u. betonen ihren Standpunkt diesen Fragen gegenüber, wonach Braunkohlen u. Steinkohlen nicht in nahem genet. Zusammenhange miteinander stehen, hauptsächlich wegen des beträchtlichen N-Geh. der letzteren, der auf das Vorhandensein von Eiweißsubstanzen im Urmaterial zurückzuführen sei, u. wegen des ihnen allein eigentümlichen Backvermögens. Dagegen halten sie einen Zusammenhang von Steinkohlen mit Erdöl für möglich. — Nachdem Vff. in Vorvers. durch Druckerhitzung in Ggw. von W. aus Cellulose, Stärke, Lignin braunkohlenartige, nicht backende, aus Eiweiß, Hefe u. künstlichem Faulschlamm ähnliche, aber backfähige Prodd. (in Ggw. von Salzen, wie NaCl oder MgCl<sub>2</sub> führt dieser Inkohlungs Vorgang zu fl. Prodd.) erhalten hatten, führten sie zwei größere Vers.-Reihen durch. Zur Nachahmung der Vertorfung wurden größere Mengen Sphagnum (Torfmoos) gereinigt, zerkleinert u. in großen Glasballons mit Gärverschluß unter W. 9—10 Monate lang bei 25—30° der bakteriellen Zers. überlassen. Die dabei entweichenden Gase waren zuerst reines CO<sub>2</sub>, das dann allmählich in fast reines CH<sub>4</sub> (mit ca. 10% CO<sub>2</sub> u. wenig N, ohne H, CO oder sonstige KW-stoffe) überging. Das Produkt war ein durchaus torfartiges Material in einer Ausbeute von 79,5%. Eine Erhitzung dieser Masse in Autoklaven über 24 Stdn. auf 280—300° verwandelte sie in ein Prod., das bzgl. Zus., Verh. u. Aussehen durchaus einer älteren Braunkohle gleich; daneben Gase, die ungesätt. KW-stoffe, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> u. H enthielten. Durch Lösungsmittel ließen sich aus der festen Masse 35,2% eines dunkelbraunen, zähen, bitumenähnlichen Öls extrahieren, das frisch wie Braunkohlenteer, nach längerer Einw. der Luft wie Holzteer roch. Das feste sowie das fl. Zers.-Prod. waren reich an N. — Als eiweißhaltige Materialien — gewaschene Bierhefe u. Hühnerweiß — in gleicher Apparatur viele Monate gärender Fäulnis unterworfen wurden, entwich unter lebhafter Rk. u. Auftreten der verschiedensten Fäulnisbakterien ein CO<sub>2</sub>-reiches Gasgemisch (mit H, CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, N u. kleinen Mengen H<sub>2</sub>S) u. es entstand ein künstlicher Faulschlamm Aus diesem konnte beim Erhitzen im Autoklaven unter Abspaltung von Gasen 23,7 bis 24,5% des ursprünglichen Rohmaterials an einem Öl hergestellt werden, das dem aus Sphagnum entstandenen auffallend ähnlich war. Es besaß ein spezif. Gewicht von 0,975, 34° Engler bei 20°, destillierte bis 180° zu 48% u. hatte einen oberen Heizwert von 9260 W.-E. sowie eine J-Zahl von 129; es enthält ca. 6% gesätt. KW-stoffe, läßt sich infolge seines S-Geh. u. der Salzbdg. mit Metalloxyden nur unvollkommen hydrieren, gibt die Säurezahl 11,8. Das Öl ist opt. akt. mit einer spezif. Drehung von 0,186, etwa dem natürlichen Erdöl entsprechend. Bei der Druckdest. wird wenig W. erhalten, daneben 23% eines sehr leichtflüssigen Destillats; bis 180° dest. 90% des Öls mit einem O-Geh. von 9,7%, der Rückstand (3,5% O enthaltend) ist eine schwarze, sehr zähe, asphaltartige Masse. Vff. vermuten, daß die Druckdest. den Weg der Über-



führung von Faulschlamm in Bitumen weise. (Gas- u. Wasserfach 78. Sonder-Nr. 1—5. 24/5. 1930. Braunschweig.)

W. H. Wilcockson, *Die Kohlenflöze der ostpenninischen Kohlenfelder.* (Fuel 9. 30—37. Jan. 1930. Sheffield, Univ., Abt. f. Geologie.)

P. Rosin, *Verbrennungslehre und Feuerungstechnik.* Entw. der Aufgaben, die die theoret. Verbrennungslehre zu lösen hat, um der Feuerungstechnik eine wissenschaftlich gesicherte Grundlage zu geben. (Wärme 58. 452—54. Juni 1930.)

R. Holroyd und R. V. Wheeler, *Die primäre Zersetzung der Steinkohlen durch Hitze.* Vff. behandeln die Zers.-Erscheinungen, die bei der langsam gesteigerten Erhitzung der Steinkohlen auftreten. Nach eingehendem Bericht über die bisher auf dem Gebiete erschienenen Arbeiten wenden sie sich der Zerlegung der Steinkohlen durch Extraktionsmittel von CLARK u. WHEELER in  $\alpha$ -,  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Prodd. u. der letzteren durch COCKRAM u. WHEELER in  $\gamma_1$ -,  $\gamma_2$ - u.  $\gamma_3$ -Prodd. zu, mit denen sie die Ergebnisse ihrer Dest.-Vers. vergleichen. Diese führten sie in einer Apparatur aus, die die Dest. der Kohlen unter hohem Vakuum u. bei langsam steigender Temp. in leicht reproduzierbarer Form gestattete. Eine senkrecht stehende zylindr. Retorte aus Jenaer Glas wurde im elektr. Ofen geheizt u. stand durch Glasschliffe mit drei hintereinander geschalteten Vorlagen für die fl. Destillate in Verbindung. Die zweite u. dritte Vorlage wurde zur Aufnahme der leichteren Destillate durch ein Gemisch von festem CO<sub>2</sub> u. Ä. gekühlt, der Druck in der ganzen Apparatur durch eine Sprengelpumpe während der ganzen Vers. unterhalb 2—3 mm Hg gehalten. Die gasförmigen Zers.-Prodd. beförderte die Pumpe in ein geteiltes Eudiometer, wo sie über Hg aufgefangen wurden. Für jeden Vers. wurden Proben von 250 g verwandt, die man nicht vorher trocknete, sondern durch 50-stündige Evacuation bei gewöhnlicher Temp. entwässerte. Die Erhitzung wurde in Stufen von 0—100, 100—200, 200—275, 275—300, 300—325, 325 bis 350 u. 350—400° geteilt u. dauerte meist 120 Stdn. für jede Stufe, so daß der ganze Einzelvers. ca. 6 Wochen in Anspruch nahm. Als Material diente eine Anzahl engl. Steinkohlen, in besonderen Fällen die aus diesen durch Handscheidung isolierten Sonderbestandteile Vitrain, Durain u. Fusain.

Aus der Gesamtheit der Vers. werden die folgenden Schlüsse gezogen: Die meisten bituminösen Steinkohlen mit über 80% erleiden unterhalb 300° keine Zers., die octudierten Gase entweichen bis zu 150°, zwischen 220 u. 300° dest. der größte Teil der freien KW-stoffe ( $\gamma_1$ -Verbb., die durch Lösungsmm. extrahierbar sind) unzersetzt. Bei 300° oder wenig höher beginnt die Zers. der in der Kohle vorhandenen pflanzlichen Gebilde, was besonders bei Durain erkennbar ist. Dabei entweicht reichlich CO, W. u. schweres Öl, das hauptsächlich ungesätt. KW-stoffe u. indifferente O-Verbb. ent-

Bestandteile	Hauptsächl. gasf. Prodd.	Hauptsächl. fl. Produkte		
		Art	Menge	Temp.-Bereich
Freie KW-stoffe	Paraffin in kl. Menge	Ges. u. unges. KW-stoffe, nahezu gleichviel	Gleich dem ursprüngl. Geh. an freien KW-stoffen in der Kohle	225—300°
Harze	Paraffine und höh. Olefine	Harze u. unges. KW-stoffe	gewöhnlich etwas weniger als der ursprüngl. Harzgehalt in der Kohle	325—375°
geformte Pflanzengebilde (Sporen-Exinen)	CO u. einige Paraffine	unges. KW-stoffe, indiff. O-Verbb. und W.	ca. 30% des ursprüngl. Gehalts an pflanzl. Gebilden in der Kohle	300—320°
Humin-Verbb.	Paraffine u. einige C-Oxyde	phenol. u. saure Öle, unges. KW-stoffe, arom. u. hydroaromat. Verbb. und W.	Abnahme mit Anwachsen d. Humin-Verbb., 6—1% W. u. 3—0,05% Phenole u. Säuren bei Kohlen von 77—90% C.	Zers.-Pkt. steigt mit Humin-Geh.; 290—365° bei Kohlen von 77 bis 90% C. Alle Öle dest. unter 400°



hält. Das geschieht ziemlich gleichmäßig bei allen bituminösen Kohlen zwischen 310 u. 350° (bei sehr langsamer Erhitzung bei 300—320°). Oberhalb 300° beginnt deutliche Zers. der Huminverb. unter Bldg. von gasförmigen Paraffinen, W., phenol. Ölen u. fl. arom. u. hydroarom. Verb. Dieser wohldefinierte „aktive Zers.-Punkt“ steigt mit der Menge der Huminverb. u. zeigt den Zerfall ihrer Kernstruktur an. Seine Temp.-Höhe stieg bei den untersuchten Kohlen mit 77—90%<sub>0</sub> C von 290 bis zu 365°. Öle aus den Huminverb. entwickeln sich nur innerhalb 25—30° oberhalb dieses akt. Zers.-Punktes. Oberhalb des letzteren tritt zugleich Zers. u. Dest. der Huminverb., organisierten pflanzlichen Gebilde u. Harze ein unter Bldg. eines komplizierten fl. Gemisches. Über die Herkunft des letzteren sind Einzelheiten nicht anzugeben, es wurde nur beobachtet, daß die Harze, aus denen ölige KW-stoffe entstehen, von ca. 325 bis zu 375° sich verflüssigen u. zersetzen. Dieser Temp.-Intervall ist bei allen Kohlen der gleiche u. kann durch sehr langsame Erhitzung in gewissem Grade herabgesetzt u. verengt werden. Die durch unveränderte Dest. der Harze erhaltene Substanzmenge ist gewöhnlich kleiner als die durch Lösungsm. erhaltenen  $\gamma_2$ -Verb., wird aber bei Kohlen mit reichlich vorhandenen pflanzlichen Gebilden ergänzt, so daß man annehmen kann, ein Teil der Harze sei „dampfdestilliert“. Über 400° entweichen große Mengen von Gasen, deren H-Geh. rasch zunimmt. S- u. N-Verb. finden sich in den fl. u. gasförmigen Zers.-Prodd. bei allen Temp.-Graden nur in geringen Mengen. Vff. stellen die bei der Zerlegung der Steinkohlen durch Hitze zunächst entstehenden gasförmigen u. fl. Prodd. in obenstehender Tabelle zusammen. (Fuel 9. 40—51. 76—93. 104—14. März 1930. Sheffield Univ., Abt. für Technologie der Brennstoffe.) BÖRNST.

**J. Ivon Graham**, *Die bei Feuer und unterirdischen Bränden entstehenden gasförmigen Produkte*. Vf. bestimmte die O-Mengen, die von verschiedenen Steinkohlen sorten absorbiert werden. Die geolog. jüngeren, O-reicheren Kohlen nehmen allgemein mehr O auf, als die älteren u. an sich ärmeren; mit erhöhter Temp. wächst die O-Aufnahme. Infolge der O-Aufnahme spalten die Kohlen CO<sub>2</sub> u. CO — letzteres in kleineren Mengen — ab. Die Prozentzahlen für die abgegebenen Gasmengen im Verhältnis zum aufgenommenen O, CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> · 100 resp. CO/O<sub>2</sub> · 100 wachsen mit der Temp.-Steigerung, so daß man abnorme unterird. Wärmeentw. durch Analyse der dort vorhandenen Gasgemische diagnostizieren kann; bei Temp. über 100° wächst die CO<sub>2</sub>-Entw. sehr stark; auch mit der Zeitdauer der Temp.-Erhöhung mehr sich die Gasabspaltung im Verhältnis zu der O-Aufnahme. — Ferner wurden in einem Rohr oder unter einer umgestülpten Glocke Kohlenproben im Luftstrom entzündet, dann die Luftzufuhr abgestellt u. nach Verlauf von verschiedenen Zeitspannen danach (5, 10, 20 etc. Min.) in den Gasgemischen die Verhältniszahlen CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, CO/O<sub>2</sub> u. CO/CO<sub>2</sub> ermittelt; sie stiegen im allgemeinen mit der Dauer der seit dem Luftabschluß verflorbenen Zeit; besonders stark war die Entw. von CO, das bei Verbrennung in freier Luft sich nur im geringen Maße bildet, bei Luftabschluß. — Im Gasgemisch ist der CO-Geh. bei fortgeschrittener Verbrennung geringer als im ersten Erhitzungsstadium, der Wert CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> wächst im Gegenteil unter diesen Umständen. Fortschreitende Erhitzung scheint am besten durch Kontrolle des Wertes für CO/O<sub>2</sub> erkennbar, der mit der Temp. wächst, während der Übergang von Erhitzung zu lebendigem Feuer durch starkes Anwachsen der Zahl für CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> charakterisiert wird. — Es folgen zwei Verss. über die Verbrennung von Anhäufungen feinen Kohlenstaubes in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit des übergeleiteten Luftstromes. (Colliery Guardian and Journ. Coal Iron Trades 140. 902—04. 7/3. 1930. 1008—09. 14/3. 1930.) BÖRNSTEIN.

**C. J. Goodwin**, *Brikettierung mit rauchlosen Bindemitteln aus Pflanzenstoffen*. Zum Pressen von Feinkohle zu Briketts in Ländern (wie Japan), in denen Pech dafür nicht zur Verfügung steht, empfiehlt sich eine kolloidale Masse, wie sie aus nicht-holzigen Pflanzenteilen, wie Gras, Stroh, Bagasse etc. durch Fermentation, feine Zerkleinerung u. Alkalisierung nach dem Verf. der „Pulp Binder Development Co., Ltd.“ in Kimberley hergestellt werden kann. (Journ. Soc. chem. Ind. 49. 53—55. 17/1. 1930.) BÖRNSTEIN.

**David Brownlie**, *Der Plassmann-Prozeß*. (Gas Age-Record 65. 541—43. 546. 19/4. 1930. — C. 1930. I. 3740.) BÖRNSTEIN.

**S. Berrisford**, *Trockenseparation von Steinkohlen und Schiefen*. Beschreibung der BERRISFORD-Maschine für die Separation u. ihrer Arbeitsbedingungen. (Colliery Guardian and Journ. Coal Iron Trades 140. 1480—81. 17/4. 1930.) BÖRNSTEIN.

**W. G. Adam und J. S. Sach**, *Entstehung freien Kohlenstoffs in Steinkohle-Teeren und -Pechen*. Die Beobachtung, daß bei der Dest. von Steinkohlenteer einer vermehrten



Bldg. von freiem C Abnahme des wertvollen Kreosotöls u. Zunahme der Pechbldg. entspricht, veranlaßt die Vff., die Methoden der Prüfung auf freiem C u. das Verh. der verschiedenen, dafür angewandten Lösungsm. zu untersuchen. Letztere lassen sich in zwei, ihrer Wrkg. nach verschiedene Klassen teilen, die aromat. KW-stoffe (Bzl. u. Toluol) u. die aromat. Basen (Anilin u. Pyridin). Von diesen fallen letztere nur den von HODUREK mit C<sub>1</sub> bezeichneten, im Rohteer suspendierten C, während erstere auch den bei Bzl.-Zusatz fallenden C<sub>2</sub> ausscheiden, dem nach HODUREK bituminös harzige Natur zukommt. Auf dieses Verh. gegründete Unterss. verschiedener roher u. destillierter Steinkohlenteere u. -peche auf ihren Geh. an C<sub>1</sub> u. C<sub>2</sub> u. deren Verhältnisse zueinander führen zu allgemeinen Regeln für die Leitung der Dest. Durch Vermeidung lokaler Überhitzung u. Niedrighaltung der Dest.-Temp. u. -Zeit wird die Bldg. von freiem C in engen Grenzen gehalten. (Journ. Soc. chem. Ind. 48. Transact. 337—41 T. 15/11. 1929.)

BÖRNSTEIN.

W. S. Dole, *Gasentwässerung*. Die Vorteile der Gasentwässerung werden aufgezählt u. drei Verff. dafür kurz besprochen: 1. Gasentwässerung durch Kompression, 2. durch chem. Absorption des W. mittels CaCl<sub>2</sub> oder NaCNS (eine Anlage, die NaCNS-Lsg. anwendet, befindet sich in Grand Rapids Mich), 3. Ausfrieren. Der Absorptionsprozeß stellt sich in der Einrichtung am billigsten. (Gas Age-Record 66. 19—22. 5/7. 1930. New York, Federal Light and Traction Co.)

NAPHTALI.

K. Bunte und A. Gießen, *Einfluß der Reaktionsfähigkeit von Koksen auf die Wassergasbildung*. Vff. haben in besonderer Apparatur sieben verschiedene Kohlen- u. Koksproben — Grudekoks; naß gelöscht; Holzkohle; Grudekoks, trocken gekühlt; Halbkoks; Gaskoks, naß gelöscht; Gaskoks, trocken gekühlt; Zechenkoks — bei von 600 bis 1000° um je 100° steigenden Temp. einem mit W.-Dampf beladenen N-Strome ausgesetzt u. die jeweilige W.-Zers. teils volumetr., teils gravimetr. festgestellt. Obgleich die erhaltenen Zahlen durch die Nebenrk., die das Streben des entstandenen Gasgemischs nach Einstellung des Wassergasgleichgewichts veranlaßt, modifiziert wurden, ließ sich doch eindeutig feststellen, daß die angewandten Brennstoffe sich nach ihrer Rk.-Fähigkeit gegen W.-Dampf in derselben Reihenfolge verhalten, wie gegen O<sub>2</sub> u. CO<sub>2</sub>, nämlich der oben eingehaltenen. (Gas- u. Wasserfach 78. 241—47. 15/3. 1930. Karlsruhe.)

BÖRNSTEIN.

Gwosdz, *Die Teer- und Ölcarburierung im Wassergasbetrieb mit Steinkohlenvergasung*. Die Vorteile der Kohlenwassergaserzeuger mit Ölcarburierung für die Gaswerke gegenüber den Kokswassergasanlagen werden dargelegt. (Erdöl u. Teer 6. 234—36. 15/5. 1930.)

LOEB.

H. Winkelmann, *Apparate für die Überwachung der Frischgaszusammensetzung*. Es wird ein entsprechend abgeänderter „Duplex-Mono“-App. zur Unters. von Generatorgas beschrieben. (Chem.-Techn. Rdsch. 45. 37—38. 64—66. 1930. Ratibor, O.-S.)

BÖRNSTEIN.

A. A. Tscherepennikow, *Wege zur chemischen Verwertung des Methans aus Erdgas*. Es werden die Möglichkeiten der Verwertung der Erdgas-KW-stoffe zur Gewinnung wertvoller Prodd., wie CH<sub>3</sub>Cl, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Chlf., CH<sub>3</sub>OH usw. erörtert. (Petroleum-ind. [russ.: Neftjanoe Chosjaistwo] 18. 796—99. 1930. Leningrad.)

SCHÖNFELD.

H. Bode, *Neue Beobachtungen zur Entstehung des Fusits*. Der vom Vf. geführte Nachweis, daß Fusit in Dolomitknollen der Torflager u. auch in Braunkohlensphärosideriten enthalten ist u. durch ehem. Mittel daraus isoliert werden kann, führt zu dem Schlusse, daß im Urtorf, also schon in den Stein- u. Braunkohlenmooren Holzkohle in derselben Form vorhanden war, wie sie uns heute als Bestandteil dieser Kohlen entgegentritt. Das führt die Frage nach der Entstehung des Fusits zurück auf die Frage: Welche Faktoren können in Torfmooren zur Bldg. von Holzkohle führen? (Mitt. Abt. Gesteins-, Erz-, Kohle- u. Salz-Unterss. Preuss. Geolog. Landesanstalt 1928. Nr. 3. 12—22.)

BÖRNSTEIN.

Forrest G. Harmon, *Korrosionsprobleme der Ölindustrie und ihre Lösung*. (Petroleum World Oil Age 27. Nr. 7. 73—77. Juli 1930.)

NAPHTALI.

Karl Bender, *Stetiges Cracken ohne Kokszerzeugung*. Ein vom H. WOLFF erfundenes Crackverf. besteht im wesentlichen darin, daß das zu crackende Öl mit beträchtlicher Geschwindigkeit durch enge Röhren unter 40—60 atu geleitet wird, bis es die zur Crackung notwendige Temp. erreicht hat. Nach Erreichung dieser Temp. wird der Druck plötzlich auf 1 at herabgesetzt u. die Temp. durch Frischölzugabe um ca. 100° verringert. Vorkühlen des Frischöls durch das Hochdruckröhrensystem, leichte Ablaßmöglichkeit der nicht mehr zur Crackung verwendbaren Schwerölbestandteile werden als Vorteile der Anordnung genannt. Eine 5-t-Anlage ist bereits



seit 2 Jahren im Betrieb und mehrere Großanlagen werden von der Firma Borsig in Tegel gebaut. (Chem. Apparatur 17. 76—77. 10/4. 1930.) LOEB.

C. R. Wagner, *Fortschritte beim Cracken in Dampfphase*. An Hand von Abbildungen wird die Entw. des GYRO-Crackverf. erläutert. Als Rohmaterial kann neben Gasöl u. getopptem Rohöl auch Röhrenkesselrückstand verwendet werden. Die Ausbeute an Endpunktkraftstoff aus dem Destillat nach der chem. Behandlung ist von 85% neuerdings auf 95% gesteigert worden. Durch Gewinnung von Gasolin mit hohem Geh. an cycl. KW-stoffen aus den Gasen dieses Crackprozesses konnte die Endausbeute qualitativ u. quantitativ weiter verbessert werden. Eine Tabelle zeigt die Zus. der beim CROSS-u. beim GYRO-Verf. erhaltenen Gase, die beim letzteren erheblich reicher an ungesätt. KW-stoffen sind. Der Gum-Geh. des GYRO-Gasolins hält sich nach Verss. des Vf.s auch nach Aufbewahrung von über 6 Monaten unter der zulässigen Grenze (0,01 g in 20 cem). (Refiner and natural Gasoline Manufacturer 9. 70—74. 112. Juni 1930. Pure Oil Co.) NAPHTALI.

H. Fleschner, *Gecrackte Öle*. Gemeinverständliche Ausführungen über Gewinn. von Bzn. durch Cracken. (Chem.-Techn. Rdsch. 45. 447—48. 20/5. 1930. Frankfurt a. M.) NAPHTALI.

A. D. David, *Fortschritte in der Technologie der Erdölraffination*. Kurze Zusammenfassung. Katalyt. Hydrierung nach dem Verf. der I. G. Farbenindustrie u. der Standard Oil Co., Dest. im Vakuum, Cracken in der Dampfphase, wobei sich klopffeste Brennstoffe bilden u. weitere Ausblg. des Crackens in der fl. Phase werden als Fortschritte des letzten Jahres genannt. (Chem. metallurg. Engin. 37. 153. März 1930.) LOEB.

J. A. Carpenter, *Spezialprodukte*. Zusammenstellung der Arbeiten von 1928 bis 1929 über Paraffin, Insektenschutzmittel aus Petroleumderiv., über Oxydation u. Oxydationsprodd. des Erdöls u. seiner Nebenprodd., z. B. des CH<sub>4</sub>, ferner der über Naphthensäuren, Asphalt, Pech u. Bitumen. Genaue Literaturangaben im Text. (Journ. Inst. Petroleum Technologists 16. 284—312. April 1930.) LOEB.

N. I. Burda, *Neues Verfahren zur Gewinnung von Cumaronharzen*. Vf. stellte aus Schwerbenzol vom Kp. 145—200°, welches nicht von Phenolen u. Pyridinbasen befreit war, durch Einw. von 1—4 Vol.-% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ein durchsichtiges, gelb bis braun gefärbtes Cumaronharz dar, dessen Erweichungspunkte zwischen 62° u. 85° lagen. (Ukrain. chem. Journ. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal] 4. Techn. Teil 249 bis 255. 1929. Charkow.) TAUBE.

—, *Vorschlag für eine Methode zur Bestimmung der Verdünnung von Motorölen*. Von der American Society for Testing Materials wird ein Verf. zur Best. der Verdünnung von Motorölen zur Diskussion gestellt, das in allen Einzelheiten beschrieben wird, u. auf der Messung der Menge der durch Kochen mit W. abdest. Anteile eines Öles innerhalb einer bestimmten Zeit unter den Versuchsbedingungen beruht. Ein besonderer App. zum Auffangen der aus dem Rückflußkühler zurücktropfenden verdünnenden öligen Bestandteile ist abgebildet. (National Petroleum News 22. Nr. 27. 35—36. 2/7. 1930.) NAPHTALI.

W. Ra., *Staubbindeöle*. Staubbindeöle für Luftfilter u. für Fußböden werden besprochen u. einige Vorschriften dafür mitgeteilt. (Ölmarkt 12. 209—10. 8/7. 1930.) NAPHTALI.

N. I. Tschernoshukow und A. M. Gutzait, *Einfluß der Reinigung auf die Oxydierbarkeit und die Benetzungskraft von Ölen*. Vf. untersuchten den Einfluß der Behandlung von Mineralölen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Floridin auf die Oxydierbarkeit u. Benetzungskraft der Öle. Die Verss. wurden mit Spindelöl, Maschinenöl u. Goudron aus Baku u. Emba-Erdöl ausgeführt. Die Benetzungskraft wurde nach v. DALLWITZ-WEGNER (Benetzung von Metallflächen) bestimmt. Bei der Reinigung von Baku-Spindelöl mit Floridin (50°) wird die Benetzungskraft des Öles prakt. nicht verändert; sie steht ferner in keiner Beziehung zur Acidität des Öles. Die Farbe der mit Floridin gereinigten Öle verschlechtert sich sehr stark bei Einw. von Licht; eine stabile Entfärbung ist also mit Floridin allein nicht möglich. Die Acidität geht nach Behandeln mit Floridin zurück, zur völligen Entfernung der Acidität aus den Spindelöldestillaten (ursprüngliche Acidität 3,03 bzw. 3,95) sind aber 50% Floridin notwendig.

Oxydierbarkeit (bestimmt durch die nach Oxydation gebildeten, in PAe. unl. Ndd.) u. Acidität des oxydierten Öles: Emba-Spindelöl ist erst nach Behandeln mit 30—40% Floridin völlig beständig (keine Nd.-Bldg. bei der Oxydation), bei Baku-Spindelöl genügen bereits 5% Floridin. Dieses unterschiedliche Verh. der beiden Öle



ist darauf zurückzuführen, daß die Oxydationsprodd. aus Embaoöl aus S-Verbb. entstanden sind, für die Floridin wenig spezif. ist, während die Ndd. aus Bakuöl aus Oxy-säuren bestanden. Bessere Resultate wurden beim Embaoöl mit Silicagel erzielt, u. 5% Silicagel entsprachen in der Wrkg. 18% Floridin. Zwischen der Acidität des ursprünglichen Emba-Spindelöles u. der Aciditätszunahme nach der Oxydation wurde völlige Parallelität festgestellt; umgekehrt verhielt sich Baku-Spindelöl: die Acidität des oxydierten Öles war um so größer, je mehr Floridin bei seiner Reinigung verwendet wurde. — Besser ließ sich S-haltiges Spindelöl bei 150° mit Floridin reinigen. S-haltige Öle, die bei der Oxydation Asphaltene liefern, sollten deshalb mit Floridin bei hohen Temp. unter Durchblasen von Luft behandelt werden. Eine Reinigung mit 2% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> genügt, um Emba-Spindelöl in ein prakt. nicht mehr oxydierbares Prod. zu verwandeln. Beim Bakuöl waren größere H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Mengen notwendig. Ein sehr beständiges Prod. wird aus dem Emba-Spindelöl nach Reinigung mit 1% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 2% Silicagel erhalten. Für das Bakuöl wird 1% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 2–3% Floridin empfohlen. Sämtliche Verss. zeigen, daß aus der Farbe keine Schlüsse auf die Oxydationsresistenz der Öle gezogen werden können. Die bei der Oxydation der Spindelöle entstehenden Oxy-säuren sind ungesätt. Die Stabilität der Öle nimmt beim Stehen zu. Analoge mit Emba- u. Baku-Maschinenöl ausgeführte Verss. führten zu folgenden Schlüssen: Die Benetzungskraft des Bakuöles nimmt bei der Behandlung mit Floridin anfänglich zu, dann ab. Die Zähigkeit des Bakuöles nimmt nach Reinigung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu. Zur restlosen Bindung der Acidität der Maschinenöle waren 80% Floridin erforderlich. Die Acidität der mit Säure gereinigten Maschinenöle ist um so größer, je größer die angewandte Säuremenge war. Im übrigen wurden ähnliche Resultate erhalten wie bei der Reinigung der Spindelöle. Am zweckmäßigsten ist die kombinierte Reinigung mit 2% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. hierauf mit 3% Floridin. — Für die Reinigung von Ölgoudron wird folgendes Verf. empfohlen: Behandeln mit 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 60°, Absitzenlassen, Behandeln mit 10–15% Floridin bei 200°. (Petroleumind. [russ.: Neftjanoe Chosjaistwo] 18. 806–17. Moskau, Erdöllab. Wärmetechn. Inst.) SCHÖNFELD.

C. I. Kelly, *Analysen und Untersuchungsmethoden*. Die Fortschritte in der Analyse u. den Unters.-Methoden des Petroleums u. seiner Prodd. im Jahre 1928–1929 von engl. u. amerikan. Instituten, wie der Institution of Petroleum Technologists, der British Engineering Standards Association (B.E.S.A.), der American Society of Testing Materials (A.S.T.M.) u. a. werden besprochen. Ausführliche Literaturzusammenstellung. (Journ. Inst. Petroleum Technologists 16. 325–33. April 1930.) LOEB.

Guy S. Mitchell, *Tafeln für die Temperaturkorrektur des Ölvolumens*. Tabellen zur Red. der in Tanks, Kesselwagen u. dgl. beobachteten Ölvolumina auf das Vol. bei 60° F. u. Anweisung zu ihrem Gebrauch. (National Petroleum News 22. Nr. 27. 61–62. 64. 67. 68. 2/7. 1930.) NAPHTALI.

N. I. Burda, *Quantitative Bestimmung von Cumaronharzen in Solventnaphthafractionen*. Die KW-stofffraktionen werden mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> behandelt, der Wasserdampfdest. unterworfen u. die gebildeten Harze als solche gewogen. (Ukrain. chem. Journ. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal] 4. Techn. Teil 257–58. 1929. Charkow.) TAU.

Henri Philipon, Frankreich, *Vergasung aschenreicher Brennstoffe*. Diese werden nach Zuschlag von Koks u. kalkhaltigem Material, sodaß der Brennstoff etwa 30% C enthält u. eine schmelzbare Schlacke ergibt, in der das Verhältnis SiO<sub>2</sub>:CaO etwa 0,9 beträgt, im Gaserzeuger mit h. Winden von etwa 300–700° behandelt. Dabei wird ein hochwertiger Schmelzement u. ein CO-reiches Gas erhalten. Zwecks Verdünnung des bei Ggw. von Eisen sich bildenden, hoch schmelzenden Ferrosiliciums werden gegebenenfalls z. B. Eisenminerale oder Fe-haltiger Koks zugegeben; im ersten Falle wird der Kokszuschlag um die Menge vergrößert, die zur Red. des Eisenoxys des Minerals verbraucht wird. An Stelle von Kalk kann auch Phosphorit verwendet werden. Durch Einblasen von W.-Dampf an geeigneter Stelle wird in diesem Falle Phosphorsäure erhalten, die an NH<sub>3</sub> gebunden wird u. somit als Ammoniumphosphat anfällt. (F. P. 674 061 vom 26/4. 1929, ausg. 23/1. 1930. D. Prior. 27/11. 1928.) R. HERBST.

Harry G. Jennison und Charles R. Faben, Toledo, Ohio, V. St. A., *Verkoken*. Durch Kohlen-teer, Pech, Petroleumrückstände usw. werden h. Verbrennungsgase geleitet. Leichtere KW-stoffe dest. dabei ab. Gegen Ende wird die Rk. durch gleichzeitiges Einleiten von Luft mit den h. Verbrennungsgasen beschleunigt. Durch eine



schemat. Zeichnung wird die Anlage erläutert. (A. P. 1 749 138 vom 28/7. 1928, ausg. 4/3. 1930.) R. HERBST.

Georg Zotos, Berlin-Steglitz, *Verbesserung minderwertiger Brennstoffe*. Dieselben werden in Abwesenheit von Luft bei Temp., die über den zur Trocknung erforderlichen liegen, z. B. über 500°, der Einw. reduzierender Gase, die durch unvollständige Verbrennung von Kohlenstaub erhalten werden, unterworfen. Neben einer Trocknung findet eine Anreicherung an C statt, so daß der Heizwert sich erhöht. Die zur Ausübung des Verf. dienende Apparatur wird durch Zeichnungen veranschaulicht. (Aust. P. 20 990/29 vom 1/7. 1929, ausg. 21/1. 1930. F. Prior. 15/9. 1928.) R. HERBST.

„Hydrogen“ Towazystwo Wyzyskania Gazu Ziennego i Fabryka Przetworów Chemicznych Sp. z ogr. odp., Polen, *Kohlenoxyd und Wasserstoff aus Kohlenwasserstoffen*. Die für die Rk. erforderliche Wärme wird durch Verbrennung eines Teiles der KW-stoffe mit beigemischem O<sub>2</sub> erzeugt; die Rk. wird in Ggw. von W-Dampf oder CO<sub>2</sub> in Kontaktkammern durchgeführt. (Poln. P. 10 425 vom 28/4. 1928, ausg. 25/9. 1929.) SCHÖNFELD.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: Mathias Pier, Heidelberg, Martin Müller-Cunradi, Gustav Wietzel und Karl Winkler, Ludwigshafen a. Rh., *Reinigung von Gasen zur Methanoldarstellung*. Die CO-H<sub>2</sub>-Gemische werden von ungesätt. oder arom. KW-stoffen befreit u. hierauf mittels NaOH oder KOH die vorhandenen S-Verbb., wie COS, entfernt. Man kann auch nach Zusatz von Dampf über Fe-Oxyd leiten, wobei organ. S-Verbb. unter Bldg. von H<sub>2</sub>S zers. werden, welcher sich leicht entfernen läßt. Zwecks vollständiger Befreiung von Fe-Carbonylverbb. leitet man die Gase über akt. Kohle oder in der Hitze über Cu-Kontaktmasse oder einen zur Methanoldarst. geeigneten Katalysator. Hierzu vgl. auch D. R. P. 407085; C. 1925. I. 743, — F. P. 598751; C. 1926. I. 1914 u. D. R. P. 475269; C. 1929. II. 79. (A. P. 1 766 763 vom 15/9. 1923, ausg. 24/6. 1930.) ALTPETER.

William W. Odell, Chicago, Illinois, und Clifford W. Seibel, Amarillo, Texas, *Adsorptionsmittel*. Feuchter Torf mit möglichst geringem Aschengeh. wird in geeigneter Atmosphäre maceriert, gegebenenfalls mit katalyt. wirkenden Stoffen imprägniert u. geformt. Anschließend erfolgt Trocknen unter passenden Bedingungen u. Verkohlen unter Luftabschluß. Das Abkühlen der M. mit W.-Dampf oder einem Gas erfolgt ebenfalls unter Luftabschluß. Das erhaltene Prod. stellt gleichzeitig einen Katalysator u. ein Absorptionsmittel dar. Hat man z. B. zum Imprägnieren des Rohmaterials Sn-Salze benutzt u. die Verkohlungs so geleitet, daß das Sn als Metall vorliegt, so läßt sich die M. zur Reinigung von *Leuchtgas* verwenden. Hierbei werden Bzl. u. Toluol adsorbiert, während die Phenole gemäß der Gleichung  $C_6H_5OH + H_2 \rightarrow C_6H_6 + H_2O$  in Bzl. übergeführt werden. (A. P. 1 768 963 vom 24/9. 1924, ausg. 1/7. 1930.) DREWS.

Franz Bönemann, Deutschland, *Gewinnung des Gesamtgehaltes an Ammoniak aus Kohlendestillationsgasen*. Mehr als 1 Mol. H<sub>2</sub>S, je 2 Mol. NH<sub>3</sub> enthaltendes Rohgas wird abgekühlt u. das NH<sub>3</sub> enthaltende Kondensat gewonnen. Von dem nicht kondensierten Gas wird ein dem überschüssigen H<sub>2</sub>S entsprechender Teil abgetrennt, diesem das NH<sub>3</sub> entzogen u. das entzogene sowie das im Kondensat enthaltene NH<sub>3</sub> dem Hauptgasstrom vor seinem Eintritt in den Turm wieder zugeführt, in welchem NH<sub>3</sub> u. H<sub>2</sub>S zur Rk. gebracht werden. Der abgezweigte Gasstrom wird in einem besonderen Verf. von H<sub>2</sub>S befreit. (F. P. 682 838 vom 7/10. 1929, ausg. 3/6. 1930.) KÜHLING.

Premis Gas Plants, Ltd., und A. Docking Westminster, *Entfernen von Schwefel aus Gasen*. Das zu reinigende Gas, z. B. Generatorgas, wird nach dem Abkühlen in den Wäschern oder Skrubbern wieder auf ca. 90° F, jedoch nicht über 120° F, erwärmt u. alsdann über den üblichen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kontakt geleitet. Hiernach wird auf n. Temp. abgekühlt. (E. P. 329 973 vom 25/1. 1929, ausg. 26/6. 1930.) DREWS.

Semet-Solvay Engineering Corp., New York, übert. von: Frank W. Steere, Highland Park, Michigan, V. St. A., *Gasfabrikation*. Die bei der Herst. von *Wassergas* anfallenden Gasreinigungswässer werden in einem Klärbassin gesammelt u. nach Abtrennung der abgesehenen leichteren u. schweren Öle für die W.-Dampferzeugung zur Wassergasfabrikation wiederbenutzt. Eine Wassergasanlage mit Generator, Carburator, Überhitzer, Wäscher, Gasometer, Kühler usw. sowie mit Klärbassin wird durch eine Zeichnung veranschaulicht. (A. P. 1 752 037 vom 27/7. 1926, ausg. 25/3. 1930.) R. HERBST.

Coal and Oil Products Corp., V. St. A., übert. von: Alfred Schwarz, Upper Montclair, New Jersey, V. St. A., *Herstellung von carburiertem Wassergas*. Die h.



Abgase vom Heißblasen des Generators dienen im Wärmeaustausch zur Dest. von *KW-stofföl*, wie *mexikanischem Rohöl*, u. zur Erzeugung von überhitztem W.-Dampf, der seinerseits für die Wassergasherst. dient. Die Rückstände der Öldest. werden zur Anreicherung des Wassergases während des Kaltblasens des Generators in denselben geführt, wo sie eine Crackung erleiden. Während des Kaltblasens wird ein zweiter Generator heiß geblasen, dessen h. Abgase in gleicher Weise wie die des ersten nutzbar gemacht werden. Beide Generatoren ergänzen sich in ihrer Arbeitsweise in dieser Art. Die Anlage wird durch Zeichnungen erläutert. (A. P. 1 745 454 vom 18/11. 1925, ausg. 4/2. 1930.) R. HERBST.

**Bowen-Dumars Power Corp.**, New York, und **Hermann F. Cuntz**, New York, übert. von: **Horace Dumars**, New Suffolk, New York, V. St. A., *Verflüssigung von Naturgas*. Die Verflüssigung erfolgt durch adiab. Expansion in einer Expansionsmaschine, die durch Zeichnung schemat. dargestellt wird, unter Vorkühlung des Gases vor dem Eintritt in die Maschine durch Wärmeaustausch mit bereits expandiertem u. kühlem Gase aus derselben. Es wird lediglich die Expansionsenergie des unter natürlichem Drucke stehenden Naturgases ausgenutzt u. eine künstliche Kompression vermieden. (A. P. 1 747 761 vom 8/9. 1922, ausg. 18/2. 1930.) R. HERBST.

**Edward Sucharda** und „**Polmin**“ **Państwowa Fabryka Olejów Mineralnych**, Polen, *Chlorieren von Erdgas*. Das Chlorieren von Erdgas wird mit HCl u. O-haltigen Gasen in Ggw. von Katalysatoren ausgeführt. Die Rk. wird bei möglichst geringer W.-Dampfkonz. u. unterhalb 440° ausgeführt; es bildet sich  $CCl_4$  u. *Chlf*. Z. B. wird über ein mit  $CuCl_2$ -Bimsstein (140 cm) gefülltes Rohr von 40 mm Durchmesser bei 390—440° ein Gemisch von  $CH_4$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ , HCl (1:2:10:8) mit einer Geschwindigkeit von 2 l/Min. während 6 Stdn. durchgeleitet. Das Rk.-Prod. wird an Aktivkohle gebunden u. von dieser abdest. Es lieferte 160 g reines  $CCl_4$ . (Poln. P. 10 462 vom 4/4. 1928, ausg. 25/9. 1929.) SCHÖNFELD.

**Galicyskie Towarzystwo Naftowe „Galicja“ S. A.**, **Walcaw Junosza-Piotrowski** und **Berman Spanier**, Polen, *Raffination von Mineralölen*. Mineralöl von sehr beständiger Farbe, charakterist. grüner Fluorescenz u. angenehmem Geruch erhält man, wenn man sie mit geringen Mengen 96%ig.  $H_2SO_4$  u. dann bei 250° mit Bleicherde behandelt. (Poln. P. 10 540 vom 6/12. 1927, ausg. 5/10. 1929.) SCHÖNF.

**Galicyskie Towarzystwo Naftowe „Galicja“ S. A.**, **Karol Bauer**, **Henryk Wischnowitz** und **Hugo Burstin**, Polen, *Behandeln der Abfallsäure der Mineralölraffination*. Die Trennung der Abfall- $H_2SO_4$  in Schichten: absorbiertes Öl, Asphalt u.  $H_2SO_4$  erfolgt durch Erhitzen der Abfallsäure in Autoklaven. (Poln. P. 10 541 vom 7/2. 1928, ausg. 5/10. 1929.) SCHÖNFELD.

**Carlo Randaccio**, Italien, *Reinigung und Wiedergewinnung mineralischer, vegetabilischer Öle und Schmieröle im allgemeinen*. Das Öl wird mit gepulvertem  $ZnCl_2$  behandelt. Die Verunreinigungen scheiden sich ab u. bilden mit dem  $ZnCl_2$  einen festen Nd. Nach Entfernung des Nd. wird das Öl mit *Fullerde* behandelt. (F. P. 670 366 vom 27/2. 1929, ausg. 28/11. 1929. It. Prior. 27/2. 1928.) ENGEROFF.

**Georges Wisner**, Frankreich, *Schmiermittel*. Die nach dem Verf. des Hauptpatents zugesetzten oxydationsverhindernden Prodd. werden ganz oder teilweise durch in den vegetabil. Ölen l. Mineralöle ersetzt, insbesondere durch solche, die alicycl. Verbb. enthalten, wie z. B. Asphalt- oder Naphthenöle. Im Falle, daß die vegetabil. Öle säurehaltig sind, wird neutralisiert u. darauf filtriert oder zentrifugiert. (F. P. 36 428 vom 22/3. 1927, ausg. 7/6. 1930. Zus. zu F. P. 646 756; G. 1929. I. 1648.) RICHTER.

**Union Oil Co.**, Kalifornien, übert. von: **David R. Merrill**, Kalifornien, *Wasserlösliches Öl*, gek. durch die Verwendung eines Lösungsm., das Seife u. Öl löst. Man benutzt als Lösungsm. die Monoäther von *Glykol* oder die Diäther von *Glycerin*, allgemein Äther mehrwertiger Alkohole, die zumindest eine freie Hydroxylgruppe enthalten. Die Verf.-Prodd. werden als *Schmiermittel*, *Schneideöle* u. dgl. verwendet. (A. P. 1 739 686 vom 4/1. 1928, ausg. 17/12. 1929.) ENGEROFF.

**Manufacture de Machines Auxiliaires pour l'Électricité et l'Industrie**, Frankreich, und **Daniel Armand Lucien Texier**, Frankreich, *Imprägnieren von Holz, Geweben, Papier usw. mit Lacken aus Kunstharzen*. Die mit den Lacken imprägnierten Stoffe werden zunächst zwecks Entfernung des größten Teiles des Harzlösungsm. mit h. Luft behandelt, die durch Kühlung von dem mitgenommenen Lösungsm. wieder befreit wird, u. schließlich mit überhitztem W.-Dampf, der die vollkommene Trocknung u. Polymerisation bewirkt u. aus dem die flüchtigen Prodd. durch Kondensation wiedergewonnen werden. Das Verf. wird an Hand einer schemat.



Zeichnung, die die Apparatur wiedergibt, näher beschrieben. (E. P. 329 066 vom 6/3. 1929, ausg. 5/6. 1930.)  
R. HERBST.

Charles R. Gibson, About coal and oil. London: Blackie 1930. 8°. 1s. 6 d. net.

Hans Metzger, Starrpunkt und Viscosität bituminöser Stoffe. Methode zur genauen Bestimmung d. Starrpunktes u. gesetzmäßige Beziehgn. zwischen d. Viscositätszahlen bituminöser Stoffe. Halle: W. Knapp 1930. (VII, 59 S.) gr. 8°. = Mitteilungen d. Straßenbauforschungsstelle Ostpreußen an d. Techn. Hochschule Danzig. H. I. = Kohle, Koks, Teer. Bd. 22. nn. M. 5.60; geb. nn. M. 7.—

## XX. Schieß- und Sprengstoffe; Zündwaren.

M. Giua, Die Explosivstoffe von Phenolcharakter. Die Industrie der Pikrinsäure. (Vgl. C. 1930. II. 859.) Schluß des Übersichtsreferats. (Riv. Chimica scient. ind. 1. 129—31. 1930.)  
OHLE.

Eugène Besson, Frankreich (Seine), Herstellung von Sprengstoffen, welche nach der Herstellung einer mechanischen Behandlung unterworfen werden und gegen Erwärmen empfindlich sind. Man setzt den betreffenden Sprengstoffen während ihrer Herst. Verdünnungsmittel, wie Graphitpulver, zu, wodurch die innere Reibung zwischen den Bestandteilen vermindert wird. (F. P. 675 093 vom 2/10. 1928, ausg. 9/2. 1930.) SCH.

E. I. Du Pont de Nemours & Co., Wilmington, übert. von: William H. Ward, Parkside, V. St. A., Ammonsalpeter-Sicherheitsprengstoff. Der Sprengstoff besteht im wesentlichen aus 4—7% Nitroglycerin oder einem anderen fl. Explosivstoff, 23 bis 27% körnigem  $NH_4NO_3$  u. 68—74%  $NaNO_3$  u. brennbaren Stoffen, wie S, Hornmehl u. dgl. (A. P. 1 743 172 vom 14/8. 1923, ausg. 14/1. 1930.) SCHÜTZ.

Trojan Powder Co., New York, übert. von: Walter O. Snelling, Allentown, und Joseph A. Wyler, South White-Hall Township, V. St. A., Ammoniumnitrat-sprengstoff. Man erhitzt eine Mischung von  $NH_4NO_3$ , W., Pb u. Trinitrotoluol auf eine 100° überschreitende Temp., bis eine Rk. unter Dunkelfärbung der M. eintritt. (A. P. 1 749 613 vom 14/10. 1922, ausg. 4/3. 1930.) SCHÜTZ.

Fredrich Olsen, Dover, V. St. A., Verzögerungspulver. Das Pulver besteht aus 15,3% Kohle, 8,4% S, 74,1%  $KNO_3$  u. 2,2% Triphenylphosphat. (A. P. 1 748 455 vom 30/10. 1923, ausg. 25/2. 1930.) SCHÜTZ.

Safety Mining Co., V. St. A., Exothermische Mischung für Minenkartuschen. Man versetzt Kohle oder Holzkohle mit einem weniger brennbaren Stoff, z. B. einem fein verteilten Metall, wie Al, der weiter brennt, nach dem seine Verbrennung durch die Kohle in die Wege geleitet ist. Als brauchbare Mischungen haben sich beispielsweise folgende erwiesen: 81%  $NaClO_3$ , 13% Al, 6% Kohle oder Holzkohle oder 80,1%  $KClO_3$ , 13,6% Al u. 6,3% Kohle. (F. P. 677 722 vom 2/7. 1929, ausg. 13/3. 1930.) SCH.

Nobel (Australasia) Ltd., Melbourne, Zündmasse. Die durch den elektr. Strom zu entzündende M. wird hergestellt, indem man ein Alkalisalz des 2-Mononitroresorcins u. ein l. Pb-Salz in Lsg. aufeinander einwirken läßt. (Aust. P. 18 867/1929 vom 12/3. 1929, ausg. 8/10. 1929.) SCHÜTZ.

Ellis-Foster Co., übert. von: Carleton Ellis, New Jersey, V. St. A., Synthetische Produkte enthaltende Zündmasse. Die M. besteht beispielsweise aus: 15 Gewichtsteilen synthet. Harz, 2 Gewichtsteilen Ricinusöl, 5 Gewichtsteilen Nitrocellulose, 2 Gewichtsteilen  $ZnO$ ,  $\frac{1}{2}$  Gewichtsteil  $SiO_2$ , 20 Gewichtsteilen Butylacetat, 30 Gewichtsteilen Äthylacetat u. 50 Gewichtsteilen Benzol. (A. P. 1 745 893 vom 26/9. 1924, ausg. 4/2. 1930.) SCHÜTZ.

William F. Gehrig, Berkley Heights, V. St. A., Feuerwerksmischung für unterbrochene Detonationen, bestehend aus einer S-P-Verb., einem  $O_2$  abgebenden Chlorat, einem aus einem Erdalkalichlorid u. -oxyd zusammengesetzten Bindemittel u. einem Alaun. Z. B. besteht die Mischung aus 35 Teilen  $KClO_3$ , 35 Teilen  $MgO$ , 10 Teilen  $MgCl_2$ , 1 Teil  $KCr(SO_4)_2$  u. 12 Teilen  $P_2S_5$ . (A. P. 1 736 743 vom 5/3. 1928, ausg. 12/11. 1929.) THIEL.

Bond Mfg. Corp., übert. von: S. C. Bond, Ladepfropfen für Kartuschen, bestehend aus Korkpulver, das mit einem Bindemittel aus 2 Teilen Paraffin oder Wachs u. 8 Teilen Asphalt angerührt wird. Es werden 1,1 Teile Kork mit 2 Teilen Bindemittel zusammgebracht. (E. P. 286 238 vom 14/6. 1927, Auszug veröff. 25/4. 1928. Prior. 1/3. 1927.) M. F. MÜLLER.



## XXI. Leder; Gerbstoffe.

**A. Harvey**, *Neuere gerbereiwissenschaftliche Arbeiten*. Kurze Angaben über die Unterss. von R. O. u. A. W. PAGE über den Einfluß des Trypsins auf die Eigg. von Kollagen (vgl. C. 1930. II. 678), ferner über den neuen automat. Extraktionsapp. für die Gerbstoffanalyse von G. PARSY (vgl. C. 1930. II. 1324) u. über die Vergleichsverss. zur Gerbstoffanalyse von DE LA BRUERE (Cuir techn. 1930. 196). (Leather World 22. 494. 12/6. 1930.)  
SELIGSBERGER.

**A. Küntzel** und **K. Buchheimer**, *Herstellung und Eigenschaften von Rohkollagen*. Das Rohkollagen wurde aus einer Rindshaut hergestellt, die halbiert u. crouponiert wurde, um nur die Kernstücke zu verwenden. Diese wurden in einer Bandmesserspalmaschine zuerst so gespalten, daß der Narbenspalt etwas unterhalb der Haarwurzeln weggeschnitten wurde, damit die in gleicher Höhe liegenden Blutgefäße mit entfernt wurden. Der zurückbleibende Retikularspalt wurde darauf in 3 Spalte zerlegt u. dieselben getrocknet. Diese getrockneten Spalte sind das Ausgangsmaterial für die Unterss. der Vff. u. sie bezeichnen dieses als Rohkollagen. Vff. untersuchen die Quellung des Rohkollagens im W., den W.-Geh., Stickstoffzahl, Fett u. Asche. Die erhaltenen Werte stimmen mit denen der Literatur gut überein. Der Geh. an nichtkollagenen Eiweißstoffen wurde durch Behandeln des Rohkollagens 1. mit 10% NaCl-Lsg., 2. mit gesätt. Kalkwasser bestimmt. Hierbei wurden bei beiden Methoden annähernd gleiche Werte erhalten. Zum Schluß geben Vff. eine Übersicht über die verschiedenen Kollagenpräpp. u. ihre Eignung für die verschiedenen Unterss.-Aufgaben. (Collegium 1930. 205—17. Mai. Darmstadt, Techn. Hochsch.) MECKE.

**A. Küntzel**, *Über die Wirkungsweise verschieden zusammengesetzter Pickel*. I. *Säureaufnahme und Quellung von Kollagen in Salzsäure-Kochsalzpickeln*. Der Pickel in der Gerberei hat 2 Funktionen zu erfüllen: 1. Das Zuendeentkalken u. Neutralisieren der von der Beize noch schwach alkal. reagierenden Blöße, 2. die eigentliche Pickelwrkg., durch welche die Blöße eine bestimmte Menge Säure aufnimmt. In der vorliegenden Arbeit werden vollständig unbehandelte Kollagenstücke in Salzsäure-Kochsalzpickellsgg. auf Säureaufnahme u. Quellung untersucht. Die Pickelbestandteile werden auf Trockenkollagen (vorst. Ref.) bezogen u. in Äquivalenten HCl bzw. NaCl ausgedrückt. Die Flüssigkeitsmenge des Pickels wird in Liter pro kg Trockenkollagen bemessen. Man hat zwischen gebundener u. capillar aufgenommenen Säure unterscheiden. Die Säureaufnahme geht bis zur Erreichung des Maximums (0,7 Äquivalente) ungefähr proportional der angewandten Säuremenge. Durch den Salzgeh. des Pickels wird die Säureaufnahme nur wenig erhöht. Vff. gibt eine Berechnung der gebundenen u. capillar aufgenommenen Säure an, wenn man die Pickelzus. u. die eingebrachte Kollagenmenge kennt. Die Säurequellung wird durch den Salzgeh. stark beeinflusst, aber erst durch hohe Salzmengen vollständig aufgehoben. Dagegen wird die Salzquellung schon durch geringe Säuremengen unterdrückt. Pickel mit hoher Salzkonz. rufen eine Quellung hervor, die etwa dem Quellungszustand eines reinen Kollagens in reinem W. entspricht. Die Unterdrückung der Säurequellung ist nicht vom Äquivalentverhältnis Säure: Salz, sondern von der absol. Salzkonz. abhängig. Bei NaCl-Konz. > 5 Äquivalente NaCl/kg Trockenkollagen tritt keine Säurequellung mehr ein, gleichgültig, ob viel oder wenig Säure im Pickel enthalten ist. Eine Säure- oder Alkaliquellung des Kollagens vor dem Pickel wird nur unvollständig auch durch stark wirksame Pickel zurückgedrängt. (Collegium 1930. 218—33. Mai. Darmstadt, Techn. Hochsch.)  
MECKE.

**L. Meunier** und **Le Viet**, *Das Problem der Gerbung und seine Verallgemeinerung*. (Journ. Int. Soc. Leather Trades Chemists 14. 153—69. April 1930. — C. 1930. I. 1419.)  
SELIGSBERGER.

—, *Moderne Sohledergerbung*. Nach einer ausführlichen Schilderung des Farbengangs u. des Versatzes wird die Aufarbeitung von Kernstücken unter Verwendung moderner Maschinen u. Vorrichtungen u. die Bearbeitung von Seiten u. Halsen beschrieben. (Leather World 21. 526—28. 622—23. 699—701.)  
GIERTH.

**A. Deforge**, **J. Maheu** und **Heim de Balsac**, *Beitrag zum Studium der gerbstoffhaltigen Rinden Madagaskars*. IV. *Die Rinde von „Sakoa“ und von „Lalona“ (Sclerocarya caffra Soud.)*. (Vgl. C. 1930. I. 1573.) (Halle aux Cuirs [Suppl. techn.] 1929. 207—11. 278—86.)  
STATHER.

**Jules Houllier**, *Algarobilla aus Chile*. Angaben über Herkunft, Gerbstoffgeh. u. Gewinnung des Algarobilla u. über seine Anwendung beim Gerben verschiedener



Leder; Aufforderung, den in Deutschland, England u. in den Vereinigten Staaten verwendeten Gerbstoff auch in Frankreich zu benutzen. (Cuir techn. 23. 237—38. 15/6. 1930.) SELIGSBERGER.

Václav Kubelka und Vladimír Němec, *Die Gerbstoffanalyse. I. Quantitative Analyse.* Erschöpfende Darst. der quantitativen Gerbstoff- u. Gerbmittelanalyse. (Gerber 55. 1—3. 11—12. 21—23. 31—32. 41—42. 49—52. 59—61. 67—69. 77—78. 87—89. 97—100. 112—13. 119—21. 129—31. 141—43. 160—61. 179—80. 188—89. 195—200. 25/10. 1929.) GIERTH.

Gabriel Desmurs, *Einige spezielle Verwertungsmöglichkeiten von Fluoreszenzerscheinungen in der qualitativen Gerbstoffanalyse.* Statt Seide, Acetylcellulose, Baumwolle usw. zur Aufnahme der Gerbstoffe verwendet Vf. gebeizte Streifen aus Mühlhausener Baumwollstoff u. Perkal. Der Mühlhausener Baumwollstoff wird mit 5 Beizen, 1. Fe stark, 2. Fe + Al, 3. Al stark, 4. Al schwach, 5. Fe schwach vor der Einw. der Gerbstofflg. präpariert. Der Perkalstreifen wird erst nachher mit einer Mischung von Brehweinstein u. Na-Acetat gebeizt. Durch die Beizen entstehen mit den Gerbstofflgg. auf dem Streifen Farblacke, die bei Unters. mit der Quarzlampe charakterist. Fluoreszenz ergeben. Vf. beschreibt nun eingehend die gelben, violetten, weißen Fluoreszenzen, die er bei Unters. seines zahlreichen Materials (vegetabil. u. synthet. Gerbstoffe, Paraffine, Wachse, Harze, Eiweißstoffe) bekommen hat. (Journ. Int. Soc. Leather Trades Chemists 13. 616—24. Nov. 1929.) MECKE.

Wilhelm Schindler, *Zur Kenntnis und Beurteilung von sulfurierten Ölen.* (Cuir techn. 23. 216—19. 1/6. 1930. — C. 1930. II. 859.) GIERTH.

## XXII. Leim; Gelatine; Klebmittel usw.

Gustav Günther, *Ist der Bezug von Leimgallerte an Stelle von Trockenleim empfehlenswert?* Der Bezug von Leimgallerte an Stelle von Trockenleim ist nur da empfehlenswert, wo die Fracht für die ca. 50—60% W. enthaltende Gallerte zum Verbraucher gering ist, die Emballage billig zu erhalten ist, keine allzugroßen Ansprüche auf Reinheit usw. gestellt werden. Verwendung findet gute Haut- u. Knochenleimgallerte in der Zimmermalerei, Weißbinderei, Kartonagen u. Textilindustrie, während die Holzverarbeitende Industrie vorteilhafter Trockenleim verwendet. Best. des % Geh. durch Zugabe einer bestimmten W.-Menge, Auflösung u. Konz.-Best. mittels der Leimspindel. evtl. Best. der Viscosität nach Einstellung auf 17,75%. Die KLEVER-Capillare hat sich hierzu gut bewährt. Beschreibung der Leimherst. Der Vorteil der Gallertherst. besteht in der Ersparnis an Kraft, Wärme etc. zum Formen, Trocknen etc. des Trockenleimes. Die Nachteile in dem Verlust durch Leckage, Schwierigkeit der Aufbewahrung in der Fabrik bei Absatzstockung, Eintrocknen der Gallerte, keine Dauerware trotz Konservierung. (Farben-Ztg. 35. 1957—59. 2005—07. 28/6. 1930.) GOEBEL.

E. Pallas, *Die Anwendung und Bearbeitung von Leim in der Holzverarbeitenden Industrie.* (Kunstdünger- u. Leim-Ind. 27. 176—78. 5/7. 1930. — C. 1930. II. 183.) GOEBEL.

Wolff & Co., Kommanditges. auf Aktien, und Richard Weingand, Deutschland, *Klebstoff* zum Verleimen von Stoffen, deren Oberflächen mit Überzügen versehen sind, dad. gek., daß der Klebstoff auf den Überzügen u. den Stoffen selbst gut haftet u. außerdem ein gewisses Lösungsvermögen für die Überzüge besitzt. — Z. B. verwendet man zum Verleimen von 2 mit Nitrocelluloselack überzogenen Viscoseglashäutchen ein Gemisch aus Gummi arabicum, Zucker u. Acetaldehyd u. von mit Acetylcelluloselack überzogenen Viscosehäutchen ein solches aus Gelatine, Glycerin u. Aceton. Aceton u. Acetaldehyd lassen sich durch Milchsäure, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H oder andere, auf die Überzüge quellend wirkende Lösungsm. ersetzen. (F. P. 677 698 vom 1/7. 1929, ausg. 13/3. 1930. D. Prior. 31/7. 1928.) ENGEROFF.

Pierre Colavito, Frankreich, *Herstellung von Gegenständen für die Flößerei.* Man vereinigt die auf das W. zu bringenden Korkstücke mittels eines Leimes, der aus mit Ammoniak behandeltem Casein besteht. (Schwz. P. 138 326 vom 7/7. 1928, ausg. 1/5. 1930. F. Prior. 13/7. 1927.) ENGEROFF.

Maurice-Marie-Léopold-Félix Billaudot, Frankreich, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Gelatine u. dgl.* Man kocht verhältnismäßig geringe Mengen der leimgebenden Substanz in verschließbarem Kessel mit doppelten Wandungen. In dem



Zwischenraum, der mit W. gefüllt ist, befindet sich eine Heizschlange. Durch Regulieren des Dampfdruckes in dem Zwischenraum läßt sich die Kochtemp. auch im inneren Gefäß genau regeln, ohne daß die leimgebende Substanz durch Überhitzen geschädigt wird. Der ganze Kessel hängt zwecks leichter Entleerung kippbar in einem Gestell u. kann außerdem, z. B. während des Kochens, um seine senkrechte Achse gedreht werden. (F. P. 677 949 vom 6/7. 1929, ausg. 17/3. 1930.) THIEL.

Parke, Davis u. Co., Detroit, V. St. A., *Gelatineflaschenkapseln*. Zu dem Ref. nach F. P. 656 556; C. 1929. II. 1371 ist folgendes nachzutragen: Man taucht die wenigstens 25% W. enthaltenden Kapseln, bevor man sie von ihren Formen abzieht, in ein Härungsbad, das aus 0,2–30% Aldehyd, 1–12% Glycerin u. W. oder aus 0,2–1,25% Aldehyd, 5–12% Glycerin u. W. besteht. Als Aldehyd können höhere Aldehyde, vorzugsweise *Benzaldehyd*, verwendet werden. (E. P. 315 103 vom 16/7. 1928, ausg. 1/8. 1929.) SARRE.

J. E. Thornton, Jersey, Channel-Islands, England, *Sprechmaschinenplatten*. Auf einen Träger aus Papier, auch in fortlaufender Bahn, bringt man ein- oder doppel-seitig mehrere Überzüge von mit Alaun versetztem Leim auf, darauf nochmals mehrere Überzüge von konz. Leim oder besser von Gelatine im Gemisch mit Weichmachungsmitteln, wie Melasse, Glycerin oder Zucker. Nach dem Härten mit CH<sub>2</sub>O oder Alaunen preßt man die Rillen, gegebenenfalls in der Hitze, ein. (E. P. 319 038 vom 12/6. 1928, Auszug veröff. 6/11. 1929.) SARRE.

J. E. Thornton, Jersey, Channel-Islands, England, *Sprechmaschinenplatten*. Auf einen Träger aus Leinen-, Baumwoll- oder Seidengewebe bringt man mehrere Überzüge aus Leim oder Gelatine, gegebenenfalls ein Gemisch mit Füllstoffen, Weichmachungs- u. Härtungsmitteln hintereinander auf, wobei jeder Überzug für sich festgewalzt wird. Nach dem Trocknen werden die Rillen eingepreßt. Man kann auch zwei Hilfsträger aus gewachstem Papier, Celluloid oder anderem wasserfesten Material mit einem Kolloid überziehen, das eigentliche Trägergewebe dazwischen legen, mittels Walzen das Ganze zusammenpressen, trocknen lassen u. die beiden äußeren Träger entfernen. (E. P. 320 962 vom 31/7. 1928, ausg. 21/11. 1929. Zus. zu E. P. 319 038; vorst. Ref.) SARRE.

J. E. Thornton, Jersey, Channel-Islands, England, *Sprechmaschinenplatten*. Der Träger besteht aus 3 aufeinandergeliebten Schichten u. zwar zwei äußeren aus Papier u. einer inneren aus Woll-, Baumwoll-, Leinen- oder Seidengewebe. Auf diesen Träger werden eine oder mehrere Überzüge aus Leim oder Gelatine aufgebracht, die in bekannter Weise gehärtet werden. Man kann auch die Papiere auf der einen Seite, z. B. in fortlaufenden Bahnen, mit dem Kolloid überstreichen, dann das Gewebe beiderseitig mit Klebstoff bestreichen u. die überzogenen Papiere, mit der Kolloidschicht nach außen, auf das Gewebe aufpressen. (E. P. 320 963 vom 31/7. 1928, ausg. 21/11. 1929. Zus. zu E. P. 319 038; vorst. Ref.) SARRE.

J. E. Thornton, Jersey, Channel-Islands, England, *Sprechmaschinenplatten*. Als Träger dient hydrolysiertes Papier bzw. Pappe, das zunächst mit Leim unter Zusatz von Alaun mehrmals überzogen wird. Nach dem Trocknen bestreicht man beiderseitig den Träger mit einer Leim- oder Gelatineslg., die Melasse, Zucker oder Glycerin u. ein Härtungsmittel, wie z. B. Alaun, enthalten kann. (E. P. 320 964 vom 31/7. 1928, Auszug veröff. 18/12. 1929. Zus. zu E. P. 319 038; drittvorst. Ref.) SARRE.

J. E. Thornton, Jersey, Channel-Islands, England, *Sprechmaschinenplatten*. Man überzieht Papier, vorteilhaft in fortlaufenden Bahnen, auf der einen Seite mit Leim, auf der andern ein- oder mehrmals mit Leim oder besser Gelatine. Zwei derartig vorbereitete Papierbahnen werden dann mit dem Klebstoff aufeinandergepreßt, gegebenenfalls unter Erhitzen, die Platten herausgeschnitten u. mit Rillen versehen. (E. P. 320 965 vom 31/7. 1928, Auszug veröff. 18/12. 1929. Zus. zu E. P. 319 038; viertvorst. Ref.) SARRE.

J. E. Thornton, Jersey, Channel-Islands, England, *Sprechmaschinenplatten*. Dickes saugfähiges Papier oder dünne Pappe wird, vorzugsweise in fortlaufenden Bahnen, mit einer dicken Leimslg. getränkt u. mit Formaldehyd- oder Alaunslg. gehärtet. Dann bringt man ein- oder beiderseitig eine oder mehrere Gelatinefolien, gegebenenfalls unter Druck u. Hitze, auf, in die nach dem Trocknen die Rillen eingepreßt werden. (E. P. 321 014 vom 19/9. 1928, Auszug veröff. 18/12. 1929. Zus. zu E. P. 319 038; fünftvorst. Ref.) SARRE.

Bradley Dewey, Cambridge, und Ernest C. Crocker, Belmont, Massachusetts, V. St. A., *Siegelmasse*. Sie besteht aus einer Emulsion von *Kautschukmilchsaft*, der



zwecks Erzielung einer gewissen Plastizität *Bentonit* einverleibt ist u. durch Zusatz einer wss. Emulsion von *Gummi* eine höhere Viscosität erteilt worden ist. Zur Färbung der M. können fein gemahlene Erdfarben, z. B. Eisenoxyd, zugemischt werden. Die M. wird im fließenden Zustande angewendet. (A. P. 1765134 vom 10/6. 1924, ausg. 17/6. 1930.) R. HERBST.

G. T. Hutson, Falmouth, Cornwall, *Politur für Holz, Leder oder dgl.*, bestehend aus 7 Teilen rohem Leinöl, 9 Teilen Holzgeist, 7 Teilen Essig, 1 Teil  $\text{SbCl}_3$  u. 1 Teil Bismarckbraun. Eventuell werden noch 0,25 Teile Lavendelöl zugesetzt. (E. P. 328920 vom 2/2. 1929, ausg. 5/6. 1930.) M. F. MÜLLER.

R. Bates, Athens, Tennessee, *Reinigungs- und Poliermittel*, erhalten durch Auflösen u. Erhitzen von Neutralseife in einem wss. Extrakt des Saftes von *vitis cordifolia*, sowie durch Zusatz einer geringen Menge  $\text{NaCl}$  u.  $\text{NaHCO}_3$ . Dabei wird eine dicke Paste erhalten. Die wss. Lsg. dieses Prod. dient als Reinigungs- u. Poliermittel für Metall, Glas, Lackanstriche u. Überzüge aller Art. (E. P. 328769 vom 16/4. 1929, ausg. 29/5. 1930.) M. F. MÜLLER.

T. E. Thorpe, Aldwych, London, P. H. Waller, Oxhey, Hertfordshire, C. H. Gribb, High Holborn, London, und J. T. Hannen, Richmond, Surrey, *Reinigungsmittel*, insbesondere für Öfen oder andere harte Oberflächengegenstände, bestehend aus Gummi, Alkali u. chloriertem Paraffin, eventl. werden noch zugesetzt Leinöl, Harz oder Alaun. — Z. B. werden 30 ccm  $\text{CCl}_4$ , 1,5 ccm Harz u. 25 ccm einer konz.  $\text{NaOH}$  wenige Minuten verrührt, dann werden eine Lsg. von 6 g Gummi arabicum in 20 ccm W., ferner 3 ccm rohes Leinöl u. 2 ccm einer gesätt. Alaunlsg. zugesetzt. Die Lsg. wird bis zum Festwerden verrührt u. dann 1 Stde. stehen gelassen, wobei eine gallertartige M. entsteht. (E. P. 329025 vom 12/2. 1929, ausg. 5/6. 1930.) M. F. MÜLLER.

Douglas Derby Brooks, England, *Reinigungsmittel*, bestehend aus Seife oder seifehaltigen Stoffen oder Gemischen, denen man *Trinatriumphosphat* u. *Natriumsesquicarbonat* ( $\text{Na}_4\text{C}_3\text{O}_8$ ) u. oder *Saponin* zugefügt hat. (E. P. 326755 vom 24/9. 1929, ausg. 10/4. 1930.) ENGEROFF.

Wilhelm Lohmann, Hamburg, *Reinigungsmittel in Block- und Stangenform*, bestehend aus Faktis, welchem vor dem Erstarren außer Sand, Bimsstein o. dgl. ein aus Kalk u.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bestehendes Gemisch zugesetzt worden ist. — Z. B. werden 300 g Rüböl, 1000 g Quarzsand, 50 g Kalk u. 100 g Salmiak gut gemischt u. unter ständigem Umrühren werden nach u. nach 60 g  $\text{SCl}_2$  hinzugegeben. Man gießt das Gemisch in Formen u. läßt erstarren zu Blöcken, Stangen, Scheiben o. dgl. (D. R. P. 502816 Kl. 22g vom 5/1. 1929, ausg. 15/7. 1930.) M. F. MÜLLER.

H. Pickup und W. E. Claringbold, London, *Reinigungs- und Desinfektionsmittel*, bestehend aus  $\text{NaHSO}_4$  oder einem Gemisch von  $\text{NaHSO}_4$  u.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in Pulverform, sowie aus Kiefernöl, Zedernholzöl oder Nelkenöl. (E. P. 330099 vom 3/5. 1929, ausg. 26/6. 1930.) M. F. MÜLLER.

Antoni Marynowski, Polen, *Mittel zur Entfernung von Flecken aus Geweben u. dgl.* Das Fleckenentfernungsmittel besteht aus 35 Teilen *Bzl.* oder *Bzn.*, 65 Teilen  $\text{CCl}_4$  u. 1,5 Teilen *Amylacetat*. (Poln. P. 10461 vom 17/2. 1928, ausg. 25/9. 1929.) SCHÖNF.

## XXIV. Photographie.

Josef Maria Eder, *Die Geschichte der Erfindung der Chlorsilbergelatine für Diapositive und positive Papierbilder mit chemischer Entwicklung.* (Photogr. Industrie 28. 855—56. 6/8. 1930. Wien.) LESZYNSKI.

Erich Stenger, *Frühe Verwendung von Lichtfiltern in der praktischen Photographie.* Histor. Übersicht. Die Verwendung von Lichtfiltern ist ebenso alt wie die Photographie selbst, denn bereits ARAGO erwähnte, als er 1839 in der Akademie der Wissenschaften zu Paris das Arbeitsverf. der Daguerreotypie bekannt gab, die Anwendung von Blaufiltern bei der Herst. von Porträts. Später wurden Lichtfilter zur Unters. der BECQUERELSchen „rayons continuatours“ benutzt. Die Verwendung zur Herst. farbrichtiger Aufnahmen datiert aus dem Jahre 1844, also aus einer Zeit, wesentlich vor der Benutzung orthochromat. Lichtschichten. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 29. 43—47. 1930. Berlin.) LESZYNSKI.

Henry Leffmann, *Das latente Bild. Eine Kritik.* Vf. ist der Ansicht, daß weder die Möglichkeit der Entw. nach dem Fixieren, noch die Umkehrungserscheinungen bei Überexposition, noch die Einw. der Emanationen nicht radioakt. Metalle (Al,



Zn, Hg, Mg) auf die photograph. Schicht durch die vorliegenden Theorien des latenten Bildes erklärt werden können. (Journ. Franklin Inst. 208. 661—63. Nov. 1929.) LESZ.

**S. E. Sheppard**, *Betrachtungen über die Theorie des latenten Bildes*. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 29. 8—20. 1930. Rochester [N. Y.], Kodak Res. Co. Comm. No. 423. — C. 1930. I. 3513.) LESZYNSKI.

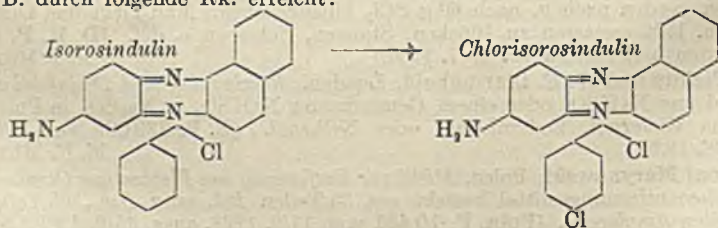
**S. E. Sheppard** und **W. Vanselow**, *Gitterenergien und photochemische Zersetzung der Silberhalogenide*. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 28. 121 bis 153. 1930. Rochester [N. Y.], Kodak Res. Co. Comm. No. 360. — C. 1929. I. 3967.) LESZYNSKI.

**A. Steigmann**, *Punktkonzentrations- bzw. Zentripetaltheorie der Lichtwirkung*. (Vgl. TRIVELLI, C. 1930. II. 185.) Im Anschluß an einige histor. Bemerkungen gibt Vf. eine kurze zusammenfassende Darst. der Punktkonzentrationstheorie. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 28. 167—68. 1930. Heidelberg.) LESZ.

**Raphael Ed. Liesegang**, *Mineralogische Beiträge zur Theorie des latenten Bildes*. Hinweis auf die Bedeutung der Arbeiten von PRZIBAM (C. 1930. II. 194) u. von BLANK u. URBACH (C. 1930. II. 211) für die Theorie des latenten Bildes. (Photogr. Industrie 28. 805—06. Frankfurt a. M., Inst. f. physik. Grundlagen d. Med.) LESZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Bruno Wendt** und **Hans Bincer**, Dessau), *Fixierbare Schicht für das Farbensaubere Verfahren*, dad. gek., daß das Bindemittel für die Ausbleichfarbstoffe besteht aus einem Gemisch von die Farbstoffe lösenden Stoffen mit Stoffen, welche die Farbstoffe prakt. nicht lösen u. welche in dem jeweils anzuwendenden Fixiermittel quellbar sind. — Beispiel: Die Ausbleichschicht wird aus einem Gemisch von 70 Teilen *Celluloseäthylbenzyläther* und 30 Teilen *Nitrocellulose* hergestellt u. mit *Diäthylthiosinamin* sensibilisiert. Die Schicht kann mit einem Gemisch von Bzn. u. *Anisol*, 3:1, fixiert werden. (D. R. P. 498 028 Kl. 57b vom 15/5. 1929, ausg. 14/7. 1930.) GROTE.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Bruno Wendt** und **Hans Bincer**, Dessau), *Herstellung von Ausbleichfarbschichten*, dad. gek., daß man Farbstoffe anwendet, deren Ausbleichgeschwindigkeiten durch Hydrierung oder Substitution in den unmittelbar oder mittelbar an das Chromogen gebundenen arom. Resten aufeinander abgestimmt sind. — Die Erhöhung der Farbstoffempfindlichkeit wird z. B. durch folgende Rk. erreicht:



(D. R. P. 500 202 Kl. 57b vom 10/9. 1929, ausg. 2/7. 1930.) GROTE.

**Ulrich Diem-Bernet**, Speicher, Appenzell, Schweiz, *Herstellung einer Kopiervorlage für Reproduktionszwecke*, dad. gek., daß das Vorlageneгатiv durch Aufdruck oder sonstigen Auftrag der Positivvorlage auf einen schichtlosen, in seiner M. homogen sensibilisierbaren, glasartig durchsichtigen, korn- u. unterlagsfreien Film aus Celluloseverbb., dessen Oberfläche nach erfolgter Belichtung vom aufgedruckten, aufgeschriebenen usw. Auftrag ohne Gefährdung der photographischen Kopie während oder nach der photochemischen Behandlung völlig befreit werden kann, gewonnen wird. — Hierfür kann z. B. eine Folie aus *Cellulosenatriumxanthogenat* verwendet werden, welche mit *Ammoniumferricitrat* sensibilisiert ist. (D. R. P. 481 234 Kl. 57d vom 18/1. 1928, ausg. 7/6. 1930. Schwz. P. 136 411 vom 14/1. 1929, ausg. 16/5. 1930. D. Prior. 17/1. 1928.) GROTE.

**Kurt Jacobsohn**, *Theorie und Praxis der Hypersensibilisierung*. Berlin: Union Zweigniederlassung 1930. (97 S.) 8°. = Photographische Bibliothek. Bd. 6. M. 6.—