

Chemisches Zentralblatt.

1930 Band II.

Nr. 26.

24. Dezember.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

A. Mazzucchelli, *Eine Darstellung des Diagramms der Elemente nach Corbino*. Das Diagramm der Quantenzustände von CORBINO (vgl. C. 1929. I. 185) wird dadurch erweitert, daß neben den Hauptquanten n auch die sekundären l berücksichtigt werden. Die n u. die entsprechenden l -Werte werden als Ordinate aufgetragen, längs der Abszisse sind zwischen vertikalen Doppelreihen die Elektronengruppen vereinigt, die demselben l entsprechen. Auf diese Weise erhält Vf. eine Variante der MENDELEJEFFSchen Tabelle als Darst. der genet. Abhängigkeit des period. Systems von der Quantenverteilung der Elektronen um die Atomkerne. (Gazz. chim. Ital. 60. 531—34. Juli 1930. Pisa, Univ.) WRESCHNER.

J. N. Brönsted, *Neuere Gesichtspunkte für die Säure-Basenfunktion*. In einem Vortrage weist Vf. auf die Notwendigkeit einer geänderten Auffassung der Säure-Base-Funktion hin u. bespricht die Vorteile der von ihm gegebenen Definition. (Ztschr. angew. Chem. 43. 229—33. 1930. Kopenhagen, Polytechn. Hochschule.) KRÜGER.

Henry Leffmann, *Cocos und Valenz*. Ursprung des Wortes Cocos. — Im Gegensatz zu FAJANS (C. 1930. II. 2861) ist Vf. der Ansicht, daß nicht KEKULÉ, sondern FRANKLAND als erster eine Lehre über die Valenz 1852 in einer Arbeit über metallorgan. Verbb. entwickelt hat. Ebenso ist nicht COUPER der erste gewesen, der die Bindung der Atome in den Strukturformeln, wie sie jetzt üblich ist, dargestellt hat. (Science 72. 344. 3/10. 1930.) KLEVER.

Ernst Cohen, *Die Metastabilität der Materie und unsere sogenannten physikalisch-chemischen Konstanten*. G. R. LEVI hat des Vf. bekannte Anschauungen über die Metastabilität des Materials als „katastrophal“ bezeichnet, entkräftet sie aber nicht durch Verss., dabei häufen sich die Erfahrungen, daß Allotropie bei festen Stoffen viel verbreiteter ist als man annahm. Auch bei REGNAULTS Messungen können Fälle vorliegen, wo nicht stabile Systeme, sondern Gemenge stabiler u. metastabiler Formen untersucht sind. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A 150. 418—20. Okt. 1930. Utrecht, VAN'T HOFF-Lab.) W. A. ROTH.

N. v. Raschevsky, *Über durch physikalische Struktur hervorgerufene Kettenreaktionen*. (Vgl. C. 1930. II. 2479.) Unters. der Wachstumserscheinungen von aus mehreren Stoffen bestehenden Stoffen. Unter gewissen Bedingungen können sich die betreffenden Stoffe nur in einer ganz bestimmten Reihenfolge bilden, so daß die Bldg. eines Stoffes nur dann einsetzt, wenn eine gewisse Menge der vorhergehenden Stoffe schon vorhanden ist, wobei dieser Umstand ganz unabhängig von der chem. Natur der betreffenden Rkk. ist u. nur durch das Zusammenspielen von Diffusions- u. Auflösungserscheinungen bedingt wird. (Ztschr. Physik 64. 556—58. 4/9. 1930. East Pittsburgh, Pa., Westinghouse Res. Lab.) LESZYNSKI.

N. v. Raschevsky, *Sind Resonanzerscheinungen bei physikalisch-chemischen Periodizitäten möglich?* (Vgl. vorst. Ref.) Behandlung des Falles einer gegenseitigen Beeinflussung zweier period. Rkk. u. Hinweis auf die Möglichkeit des Auftretens einer der mechan. Resonanz ähnlichen Erscheinung. (Ztschr. Physik 65. 270—72. 16/10. 1930. East Pittsburgh, Pa., Westinghouse Res. Lab.) LESZYNSKI.

Eugene C. Bingham und **Holmes J. Fornwalt**, *Chemische Konstitution und Assoziation*. Deckt sich im wesentlichen mit dem Inhalt der C. 1930. II. 3499 referierten Mitteilung. Nachzutragen ist: Mit zunehmender Länge der Kette nimmt der Assoziationsgrad ab. Eine Verzweigung der Kette erniedrigt die Assoziation, u. zwar um so mehr, je näher der Mitte des Mol. die Kette abzweigt. Die die Assoziation erhöhenden Gruppen (Hydroxyl, Carboxyl etc.) sind um so weniger wirksam, je näher am Kettenzentrum sie sitzen. Die Ester der einzelnen Alkohole streben mit steigendem Mol.-Gew. einem Endwert zu. Oberhalb dieses Minimums erniedrigt bei den Estern die Addition

einer Methylengruppe die Assoziation um genau 46%. (Physical Rev. [2]. **36**. 381. 15/7. 1930. Lafayette Coll.)

LESZYNSKI.

Wilhelm Jander, *Der innere Aufbau fester, sauerstoffhaltiger Salze bei höheren Temperaturen*. I. Mitt. *Allgemeine theoretische Grundlagen*. Bei den Krystallgittern fester O-haltiger Salze vom Typus $Me_xR_yO_z$ können vier ideale Grundtypen unterschieden werden. 1. Typ: Die Struktur besteht aus einem reinen Ionengitter. Die Gitterpunkte werden von Me u. dem Element R besetzt. Die O-Atome umgeben R unter Bldg. eines Komplexions (z. B. $NaClO_3$, $NaNO_3$, $CaCO_3$). 2. Typ: Die Gitterpunkte werden von Me, R u. O besetzt. Der Abstand $Me-O$ ist aber gleich oder ähnlich dem von R-O. Die Komplexe können aus MeO_4 oder RO_4 bestehend betrachtet werden (z. B. $3CaO \cdot Al_2O_3$). Zwischen diesen beiden Grenztypen können eine ganze Reihe von Übergängen bestehen. 3. Typ: Das Gitter setzt sich aus neutralen Molekülen zusammen (in reiner Form bei Zimmertemp. noch nicht bekannt). 4. Typ: Die O-Atome sind im Krystall nicht als gleichwertig zu betrachten. Ein Teil von ihnen befindet sich näher an Me, der andere an R, so daß man für Me^uRO_4 die Gruppe MeO u. RO_3 („Doppeloxydgitter“) unterscheiden kann (in dieser Form kristallisiert $NH_3 \cdot HF$). Der Typ 4 wird wahrscheinlich bei Zimmertemp. wenig vorkommen. Es ist aber zu erwarten, daß viele Verbb. bei erhöhter Temp. in das Doppeloxydgitter übergehen werden. Aus den Zustandsdiagrammen von bas. reagierenden Oxyden mit saurer reagierenden finden sich Andeutungen, daß bei diesen Verbb. unterhalb des F. eine solche Dissoziation im Krystall stattfindet. Solche Übergänge ergeben sich aus der Diskussion der Schwingungen im Krystall, die besonders bei höheren Temp. in Erscheinung treten dürften. Der innere Aufbau der Salze läßt sich dabei durch Unters. des inneren Platzwechsels, der elektr. Leitfähigkeit (Nachweis von Ionen- oder Elektronenleitung) u. durch besondere Rkk. im festen Zustande aufklären. Es wird zum Schluß das schon vorliegende Material, aus dem die Existenz der Doppeloxydgitter hervorgeht, diskutiert. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **192**. 286—94. 23/9. 1930. Würzburg, Univ., Chem. Inst.)

KLEVER.

Wilhelm Jander, *Der innere Aufbau fester sauerstoffhaltiger Verbindungen bei höheren Temperaturen*. II. Mitt. *Wolframate und Molybdate zweiwertiger Metalle*. (I. vgl. vorst. Ref.) Zur Best. des inneren Aufbaus fester O-haltiger Salze, insbesondere von Verbb. mit Doppeloxydgitter wurden die Wolframate u. die Molybdate zweiwertiger Metalle untersucht. Über die zur Erkennung des inneren Platzwechsels notwendigen Unters. der Diffusionserscheinungen u. der Rkk. im festen Zustande ist schon C. 1930. II. 686. 1492 berichtet worden. Es wurde daher noch die Größe u. die Art der Leitfähigkeit der Molybdate u. Wolframate bestimmt. Aus der Unters. konnte gefunden werden, daß die monoklinen Verbb. $NiWO_4$, $MnWO_4$ u. $ZnWO_4$ den Strom im Temp.-Intervall 600—1000° elektron. leiten; die Leitfähigkeit der Mn- u. Ni-Wolframate ist ziemlich groß, die von Zn-Wolframat sehr klein. $MgWO_4$ besitzt eine so kleine Leitfähigkeit, daß Messungen über die Art derselben nicht eindeutig sind. Um 1000° herum scheint es sich wie ein Elektronenleiter zu verhalten. Das monokline $CdWO_4$ u. ebenso die tetragonalen Verbb. $BaWO_4$, $SrWO_4$, $CaWO_4$, $BaMoO_4$, $SrMoO_4$ u. $CaMoO_4$ zeigen Ionenleitfähigkeit, wobei die Leitfähigkeit von $CaWO_4$ sich als sehr klein erweist. $SrMoO_4$ u. $CaMoO_4$ zerfallen bei hohen Temp. unter Bldg. von niederen Molybdänoxyden, so daß die Größe der Leitfähigkeit nicht genau angegeben werden kann. — Auf Grund dieser Unters. u. der oben erwähnten wird der innere Aufbau dieser Verbb. diskutiert. Es ergab sich, daß $NiWO_4$, $MnWO_4$, $ZnWO_4$, $MgWO_4$ u. die entsprechenden Molybdate zwischen 600 u. 1100° ein Doppeloxydgitter ($MeO \cdot WO_3$) aufweisen. Während $CdWO_4$ u. die Erdalkaliwolframate u. Molybdate in dem gleichen Temp.-Intervall ein Ionengitter besitzen. In $CdWO_4$ könnte auch, da es allem Anschein nach neben der Ionendiffusion auch noch Beweglichkeit der Oxyde zeigt, eine Art Gleichgewicht zwischen des Ionen Cd^{++} u. WO_3^{--} u. den Einzeloxyden CdO u. WO_3 im Krystall auftreten. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **192**. 295—316. 23/9. 1930. Würzburg, Univ., Chem. Inst.)

KLEVER.

N. Riehl und **H. Käding**, *Über die Verteilungsgesetze bei der fraktionierten Krystallisation von Radiumsalzen*. Die bisher vorgeschlagenen Verteilungsgesetze bei der fraktionierten Krystallisation Ra-haltiger Salze werden ausführlich diskutiert u. an eigenen Verss. mit $RaCl_2 \cdot BaCl_2$ u. $RaBr_2 \cdot BaBr_2$ geprüft. Die Verss. ergaben, daß die logarithm. Verteilungsformel von DOERNER u. HOSKINS (C. 1925. I. 2354) die Verteilung des Ra zwischen Lsg. u. Nd. genau wiedergibt, wenn die Verss.-Bedingungen den Voraussetzungen der Theorie — langsame Krystallisation durch Eindunsten —

entsprechen. Die Übereinstimmung der von CHLOPIN (C. 1930. I. 631) u. HENDERSON u. KRACEK (C. 1927. I. 2814), im Gegensatz zu der logarithm. Verteilungsformel, mit dem NERNST-BERTHELOTSchen Verteilungssatz gefundenen experimentellen Resultate wird dadurch erklärt, daß sich bei den Vers.-Bedingungen — plötzliche Krystallisation aus übersätt. Lsgg. — nicht um eine Ausbildung von wahren Gleichgewichten zwischen Lsgg. u. wachsender Krystalloberfläche handelt, was durch Verss. bei verschiedenen Eindunstungsgeschwindigkeiten nachgewiesen werden konnte. Der NERNST-BERTHELOTSche Verteilungssatz ist nur in einem Falle streng gültig, wenn die Ra-haltigen Krystalle nicht durch Ausfällung erzeugt werden, sondern dadurch, daß man inakt. Ba-Salze in Ra-haltigen Lsgg. mehrfach umkrystallisieren läßt. — Um eine eventuelle Rekrystallisation der Ra-haltigen Salze nachzuweisen, wurde die Menge RaEm, die aus den Krystallen beim Auflösen bzw. beim Umkrystallisieren entweichen müßte, gemessen. Es ergab sich dabei stets, daß einmal ausgefallene gut gewachsene Krystalle keinerlei merkliche Veränderungen mehr erfahren, daß also keinerlei nachträgliche Umkrystallisation der Krystalle stattfindet. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 149. 180—94. Juli 1930. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Chemie, chem.-radioakt. Abt.)

KLEVER.

C. H. Johansson und J. O. Linde, *Krystallstruktur, elektrischer Widerstand, Thermokräfte, Wärmeleitfähigkeit, magnetische Suszeptibilität, Härte und Vergütungserscheinungen des Systems Au-Pt in Verbindung mit dem Zustandsdiagramm.* Das System Au-Pt wurde mittels elektr. Widerstandsmessungen untersucht. Unterhalb der Kurve für den festen Zustand wurde das Vorhandensein einer ununterbrochenen Mischkrystallreihe festgestellt. Im festen Zustandsfeld zeigte sich unterhalb etwa 1150° ein zweiphasiges Gebiet, dessen Breite mit abnehmender Temp. wächst. Parallel zu den Widerstandsmessungen wurden röntgenograph. Unterss. angestellt, die dieselben Ergebnisse bezüglich der Ein- oder Zweiphasigkeit der Legierungen hatten. Diese Befunde passen in das von DOERINCKEL (vgl. C. 1907. II. 785) aufgestellte Zustandsdiagramm für das System Au-Pt u. widersprechen dem von GRIGORJEW (vgl. C. 1929. I. 2295) angegebenen. Für die durch Abschrecken bis auf Zimmertemp. unterkühlten einphasigen Schmelzen wurden die Brinellhärten gemessen. Für die bei 900° getemperten Legierungen kann an der Platinseite der Übergang vom einphasigen zum zweiphasigen Gebiet aus dem Härtekonz.-Diagramm abgelesen werden. Außerdem wurden die Thermokräfte pro Grad, die Wärmeleitfähigkeit u. die magnet. Suszeptibilität gemessen. Aus dem Suszeptibilitäts-Konz.-Diagramm folgt u. a., daß Legierungen mit etwa 27 Atomprozenten Pt magnet. indifferent sind. An übersättigten u. bei niedrigen Temp. vergüteten Legierungen sind die Härten u. die Suszeptibilitäten bestimmt worden. Nach dem Tempern von stark übersättigten einphasigen Legierungen bei 400° wurde eine Zunahme der Härte gefunden. Die Vergütungserscheinungen werden ferner durch elektr. Widerstandsmessungen u. durch röntgenograph. Bestst. verfolgt. Die Verwertung der für niedrige Temp. erhaltenen Widerstandskonz.-Kurven zur Best. der Grenzkonz. des Zweiphasengebietes wird diskutiert. (Ann. Physik [5] 5. 762—92. 7/7. 1930. Stockholm, Physik. Inst. d. Techn.Hochschule.)

SCHNURMANN.

C. H. Johansson und J. O. Linde, *Krystallstruktur, elektrische Leitfähigkeit, Thermokräfte und Vergütungserscheinungen des Systems Ag-Pt in Verbindung mit dem Zustandsdiagramm.* Das System Ag-Pt wurde in ähnlicher Weise untersucht wie das System Au-Pt (vgl. vorst. Ref.). Aus Widerstandsmessungen u. röntgenograph. Bestst. wurde gefunden, daß in dem System Ag-Pt eine Mischungslücke auftritt, die mit abnehmender Temp. größer wird. Bei niedrigen Temp. (unterhalb 750°) ist die Mischungslücke nicht mehr zusammenhängend. Hier treten mehrere Homogenitätsgebiete mit dazwischenliegenden Zweiphasengebieten auf. Die Grenzen der Zweiphasengebiete wurden bestimmt. Die Homogenitätsgebiete weisen mindestens drei verschiedene geordnete Atomverteilungen auf. Die Beeinflussung der Duktilität der Ag-Pt-Legierungen durch das Auftreten disperser Ausscheidungen wird diskutiert. Die Tatsache, daß die Verschlechterung der duktilen Eig. einer Legierung durch Tempern bei niedriger Temp. ohne Umschmelzen der Legierung kaum rückgängig zu machen ist, wird auf Grund der röntgenograph. Unterss. erklärt. Bei Zerstörung der geordneten Phasen entsteht eine hochdisperse Ausscheidung, die erst nach sehr langen Glühzeiten rekrystallisiert. — Wie schon früher an den geordneten Verteilungen in den Systemen Au-Cu, Pd-Cu u. Pt-Cu wurde gefunden, daß nach der Zerstörung einer geordneten Phase ihre

Rückbildung leichter zu erreichen ist, als ihre Neubildung möglich war. (Ann. Physik [5] 6. 458—86. 4/9. 1930. Stockholm, Physik. Inst. d. Techn. Hochsch.) SCHNURM.

M. Crespi, *Graphische Methoden zur Berechnung von Konstanten. I. Neue Verfahren zur Bestimmung der Ordnung einer Reaktion.* Zur Berechnung der Rk.-Ordnung n in der Gleichung $\log(d x/d t) = n \log(a - x) + k$ wird entweder die lineare Funktion aus den Ordinaten $\log(d x/d t)$ u. den Abscissen $\log(a - x)$ graph. konstruiert, wobei man eine Senkrechte erhält, deren Winkelkoeffizient n u. deren Ordinate im Ursprung $\log k$ ist („Methode der Winkelkoeffizienten“) oder man nimmt aus der Gleichung $\log(t''_p/t'_p) = (n - 1) \log(a'/a'')$ als Ordinate $\log(t''_p/t'_p)$, als Abscisse $\log(a'/a'')$, wobei t''_p die beim Übergang von der Konz. a zur Konz. $a \cdot r = a - x$ (r positive Zahl < 1) verstrichene Zeit ist („Methode der partiellen Konz.“). Für beide Verf. werden Anwendungsbeispiele gegeben. Aus der Gleichung $y^{n-1} \Theta = a^{n-1}$, wobei $y = a - x$ ist u. $\Theta = 1 + k(n - 1) a^{n-1} t$, erhält man die Beziehung $y_1/y_2 = y_2/y_3 = y_3/y_4 = \dots = r$ (Konstante > 1) u. daraus $(\Theta_3 - \Theta_2)/(\Theta_2 - \Theta_1) = (\Theta_4 - \Theta_3)/(\Theta_3 - \Theta_2) = \dots = r^{n-1}$, worauf Vff. ein neues Verf. („Methode der geomet. Progressionen“) gründen, indem sie die hyperbol. Kurve t/x in Abständen von geometr. Progression $y = (10/9)^x$ ($x = 0, 1, 2, 3 \dots$) Ordinaten u. Abscissen bestimmen. Ob eine Rk. bimolekular ist, läßt sich auf Grund einer bekannten Eig. der Tangenten u. Sekanten einer gleichseitigen Hyperbel feststellen. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 28. 84—70. 15/8. 1930. Madrid, Lab. de Invest. Fis.) R. K. MÜLLER.

L. S. Ornstein und **G. E. Uhlenbeck**, *Über die Theorie der Brownschen Bewegung.* Vortrag. Behandlung der BROWNSCHEN Bewegung auf Grund der Theorie von ORNSTEIN (Proc. Acad. Amst. 21 [1917]. 96). (Physical Rev. [2] 35. 1434—35. Juni 1930. Univ. Utrecht u. Univ. of Michigan.) LORENZ.

W. G. Shilling und **A. E. Laxton**, *Die Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung von Luft.* Die innere Reibung von Luft wird nach der Capillarmethode zwischen 23 u. 850° gemessen. Es ergibt sich eine kleine, aber systemat. Abweichung von der SUTHERLANDSCHEN Formel. (Philos. Magazine [7] 10. 721—33. Okt. 1930. London, Chem. Dep., East London College, Univ.) EISENSCHITZ.

E. Schmid, *Werkstoffverformung und -festigkeit.* Vortrag. Zusammenfassender Bericht der Arbeiten über Kristalldeformation u. Übertragung der Erfahrungen auf den Vielkristall. (Vgl. u. a. BOAS u. SCHMID, C. 1930. I. 323. 2999.) (Physikal. Ztschr. 31. 892—96. 15/10. 1930. Berlin-Dahlem.) LORENZ.

I. N. Stranski, *Zur Theorie der isomorphen Fortwachsung (orientierter Ausscheidung) von Ionenkristallen aufeinander.* Es wird die Übersättigung, bei welcher sich ein Ionenkristall aus Lsg. über einem mit ihm isomorphen Ionenkristall ausscheidet, für den Fall zu berechnen versucht, daß beide Krystalle dem Typ AB angehören u. sich nur durch die Ladungen der sie aufbauenden Ionen unterscheiden. Ausführlicher behandelt wird der NaCl-Typ: Krystall $Kt'' An'$ in Lsg. von $Kt An' Kt'' An''$ im Lösungsm. prakt. unl. — Annahme: Ähnlich wie beim Wachstum der reinen Krystalle lagern sich die fremden Ionen vorwiegend an solchen Stellen an, welchen die größten Abtrennungsarbeiten zukommen. Daraus ergibt sich, daß sich die fremden Ionen ebenfalls so anlagern, daß die einmal gebildeten Netzebenenkeime allein weiterwachsen, u. daß man den einzelnen Adsorptionsschichten bestimmte Löslichkeiten zuschreiben kann. Die Löslichkeiten der einzelnen, einander folgenden Adsorptionsschichten sind aber im Gegensatz zum reinen Krystall verschieden, da die zugehörigen Abtrennungsarbeiten im allgemeinen verschieden sind. Die Konz., bei welcher Abscheidung eintritt, ergibt sich auf diese Weise gleich der maximalen Löslichkeit, die eine Adsorptionsschicht haben kann. Eine Überschlagsrechnung für den Fall *Galenit*-wss. $NaBr$ -Lsg. ergibt eine Übersättigung von rund 3%₀. Der Hauptanteil der Differenz der Abtrennungsarbeiten entfällt hierbei der Ionendeformation. — Am System *Kalkspat*- $NaNO_3$ wird gezeigt, daß bei der Berechnung der Übersättigung die Ionendeformation nicht vernachlässigt werden darf. Es müßte sich sonst $NaNO_3$ ohne jede Übersättigung an Kalkspat abscheiden, was nicht der Fall ist. — Ferner wird die Bildg. von *Mischkristallen* zwischen isomorphen Verbb. behandelt, deren Ionen verschieden geladen sind (z. B. $BaSO_4 \cdot KMnO_4$). Die theoret. Erklärung stößt auf Schwierigkeiten. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A 142. 453—66. Aug. 1930. Sofia, II. Chem. Inst. d. Univ.) SKALIKS.

I. N. Stranski und **K. Kuleliev**, *Beitrag zur isomorphen Fortwachsung von Ionenkristallen aufeinander.* (Vgl. vorst. Ref.) Es werden die Übersättigungen in Abhängigkeit von der Temp. bestimmt, bei welchen sich $NaNO_3$ -Krystalle aus wss. Lsg. auf

Kalkspat, *Siderit*- u. *Rhodochrosit*krystallen, ferner $\text{NaBr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ auf *Galenit*krystallen abscheiden. Die Übersättigungen scheinen durch System u. Temp. eindeutig bestimmt (reproduzierbar) zu sein. Nach der Methode von VOLMER u. WEBER (C. 1926. II. 691) konnte keine Ausscheidung von *NaBr* über *Galenit* erhalten werden, da die Übersättigungen über $50,7^\circ$ dafür noch zu klein sind. Unterhalb dieser Temp. scheidet sich $\text{NaBr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ auch primär aus. — NaNO_3 wird sowohl über *Kalkspat* wie auch über *Siderit* u. *Rhodochrosit* orientiert ausgeschieden, u. zwar stets zuerst an den Ecken u. dann an den Kanten des Rhomboeders. Eine Ausscheidung in der Flächenmitte ist stets mit vorhandenen Unebenheiten verbunden (Stufen, Risse). Es wird geschlossen, daß Wachstum (u. Auflösung) der zu diesem Typ gehörenden Ionenkrystalle ganz analog wie beim NaCl -Krystall verläuft. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A 142. 467 bis 475. Aug. 1930. Sofia, II. Chem. Inst. d. Univ.) SKALIKS.

I. N. Stranski und Z. C. Mutafschiew, *Über die Auskrystallisierung von NaBr aus übersättigten Lösungen*. (Vgl. vorst. Ref.) Es wird die Ausscheidung von *NaBr* u. von $\text{NaBr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ über folgenden Stoffen untersucht: *Pyrit*, pyritfreier u. pyrithaltiger *Galenit*, *Sphalerit*, *Cuprit*, *Rutil*, *Markasit*. Die Ausscheidung von *NaBr*-Würfeln an *Galenit*krystallen tritt nicht immer auf. Über *Pyrit* scheidet sich (bis auf gelegentliche Bldg. von *NaBr*-Würfeln an Dreiphasenlinien bzw. Ecken) nur $\text{NaBr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ aus, desgleichen auch über pyrithaltigen *Galenit*krystallen, jedoch bei beträchtlich höherer Temp. Sehr leicht gibt die 3-Phasengrenzlinie Gas-Lsg.-Glasgefäßwand Anlaß zur Bldg. von Würfeln unterhalb $50,7^\circ$. Würfelbldg. auch auf *Sphalerit*, *Rutil*, *Magnetit* u. a. Krystallen, die kein dem *NaBr* ähnliches Gitter besitzen. Löslichkeit von *NaBr* bei $34^\circ 53,6 \pm 0,05$ Gew.-%. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A 150. 135—38. Sept. 1930. Sofia, Univ.) KRÜGER.

Hans Erlenmeyer, *Bemerkungen über die Trachten gekletterter Krystalle*. (Vgl. C. 1929. II. 2857.) Beim Klettern von *KCl* werden Krystalltrachten beobachtet, die mit den von der Natur ausgebildeten u. bei gewöhnlicher Krystallisation in Lsgg. erhaltenen vergleichbar sind, z. B. Krystallnadeln bzw. Haare bis zu 1 cm Länge. Das Wachstum dieser Nadeln, die einen durchgehenden capillaren Hohlraum enthalten, findet an der Spitze statt; Wachstumsgesetze ganz andere wie bei den ähnlichen in Lsgg. entstehenden Nadeln. Auch der Würfel wird vielfach an gekletterten Krystallaggregaten in deutlichen Formen ausgebildet, die aber nicht durchgehend kompakt sind. (Helv. chim. Acta 13. 1006—08. 1/10. 1930. Basel, Anstalt f. anorgan. Chem.) KRÜ.

Eduardo Maria Galvez Laguarda, *Problemas de química y física*. Zaragoza: Imp. del Hospicio Provincial. 1930. (81 S.) 4^o. Ptas. 5.50.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

G. W. Kellner, *Die Kausalität in der Physik*. (Vgl. C. 1930. II. 2225.) (Ztschr. Physik 64. 568—80. 4/9. 1930. Berlin, Inst. für theoret. Physik d. Univ.) SKALIKS.

E. Fermi, *Die Deutung des Kausalitätsprinzips in der Quantenmechanik*. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 11. 980—85. 30/5. 1930.) WRESCHNER.

M. Didlaukis, *Zur Einstein-Boseschen Statistik*. (Ztschr. Physik 65. 84—87. 8/10. 1930. Berlin-Reinickendorf, Forsch.-Inst. d. AEG.) LESZYNSKI.

G. Racah, *Über die Quantenelektrodynamik*. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 11. 1100—1104. 15/6. 1930.) WRESCHNER.

Ernst Reichenbächer, *Die Diracsche Wellengleichung I. Ordnung mit zwei Komponenten*. Vortrag. (Physikal. Ztschr. 31. 886—88. 15/10. 1930. Königsberg.) LOR.

L. A. Young und G. E. Uhlenbeck, *Über die von Wentzel-Brillouin-Kramers gegebene Näherungslösung der Wellengleichung*. (Physical Rev. [2] 36. 1154—67. 1/10. 1930. Univ. of Michigan, Dep. of Phys.) EISENSCHITZ.

E. Persico, *Über die Beziehung $E = h\nu$ in der Wellenmechanik*. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 11. 985—88. 30/5. 1930.) WRESCHNER.

W. de Groot, *Einige Bemerkungen über die Analogie der Ausbreitung elektromagnetischer Wellen unter bestimmten Voraussetzungen und der Bewegung einer Korpikel im Potentialfeld*. (Philos. Magazine [7] 10. 521—40. Okt. 1930.) EISENSCHITZ.

W. Heisenberg, *Die Selbstenergie des Elektrons*. Es wird das Verh. sehr schneller Elektronen untersucht, deren Energie groß gegen $m c^2$ u. $M c^2$ ist. Da für derartige Bewegungen die Ruhemasse des Elektrons vernachlässigt werden kann, spielt für die Frage der Selbstenergie ein charakterist. Elektronenradius keine Rolle. Es werden die

Bedingungen untersucht, unter denen die Selbstenergie des Elektrons verschwindet. (Ztschr. Physik 65. 4—13. 8/10. 1930. Leipzig.) LESZYNSKI.

H. E. Stauss, *Anwendung der Brechung von Röntgenstrahlen zur Bestimmung der spezifischen Ladung des Elektrons*. Der Brechungsindex für Röntgenstrahlen bei hinreichendem Abstand von den Absorptionsfrequenzen steht in einfachem Zusammenhang zum Verhältnis der Ladung zur M. des Elektrons. Diese Größe soll neu bestimmt werden, da die absol. Messungen der Wellenlänge von Röntgenstrahlen nicht mit den nach anderen Methoden berechneten übereinstimmen. Die Messung wird mittels eines rechtwinkligen Prismas vorgenommen; der einfallende Strahl passiert die erste Prismenfläche nahezu senkrecht. Dabei bildet die Prismenkante mit einer Bleiplatte eine Blende für einen ungebrochenen Anteil des einfallenden Strahls. Gemessen wird der Winkel zwischen einfallendem u. gebrochenem Strahl; dann wird das Prisma um die brechende Kante als Achse um einen meßbaren Winkel soweit verdreht, bis Totalreflexion an einer Prismenfläche auftritt, u. der Totalreflexionswinkel gemessen. Aus den gemessenen Winkeln berechnet sich der Brechungsindex. An kristallinem Quarz von der D. 2,6480 ausgeführte Messungen ergeben für $Mo-K\alpha_1$ -Strahlung einen Brechungsindex von $1 - (1,804 \pm 0,001) \cdot 10^{-6}$, für $K\beta$ -Strahlung $1 - (1,436 \pm 0,001) \cdot 10^{-6}$. Die Berechnung der spez. Ladung des Elektrons führt mit den absol. Wellenlängen auf Werte, die in so weitem Bereich schwanken, daß eine Entscheidung zwischen den beiden zur Diskussion stehenden Werten nicht möglich ist. (Physical Rev. [2] 36. 1101—08. 1/10. 1930. RYERSON Phys. Lab., The Univ. of Chicago.) EISENSCHITZ.

G. Bernardini, *Charakteristische Geschwindigkeiten der Elektronen, die von Metalloberflächen zurückgeworfen werden*. (Vgl. C. 1930. II. 191.) Vf. ließ 34—50 Volt-Elektronen auf Cu-, (Al-), Zn-Platten fallen u. untersuchte auf photograph. Wege das magnet. Spektrum der zurückgeworfenen Elektronen; dabei wurden Diskontinuitäten der Spektren beobachtet, die auf charakterist. Geschwindigkeitsverluste der primären Elektronen hinzuweisen scheinen. Eine sichere Deutung dieser ersten Verss. kann noch nicht gegeben werden; die krit. Potentiale können adsorbierten Gasen oder dem Metall zugehören. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 11. 1096—99. 15/6. 1930.) WRESCHNER.

Otto Beeck, *Bemerkung zu meiner Arbeit: Über den Einfluß der Blendengröße auf den Absolutwert von Wirkungsquerschnittsmessungen*. Es wird richtiggestellt, daß bei Benutzung der Zweikäfigmethode nach RAMSAUER die Blendengröße prinzipiell ohne Einfluß auf den Zahlenwert des Wirkungsquerschnittes ist. Die früher veröffentlichten Betrachtungen (C. 1930. II. 691) behalten für Messungen mit nur einem Käfig ihre Gültigkeit. (Ztschr. Physik 64. 727—28. 10/9. 1930.) BRÜCHE.

Carl Eckart, *Das Überschreiten einer Potentialschwelle durch Elektronen*. Lösung der SCHRÖDINGERSchen Gleichung für dieses Problem u. Berechnung des Reflexionskoeffizienten für Elektronen, die sich der Potentialschwelle nähern. (Physical Rev. [2] 35. 1303—09. Juni 1930. Univ. of Chicago, Ryerson Physical Labor.) LORENZ.

G. Podolanski, *Die Polarisation zweier Wasserstoffatome im Grundzustand*. Mit Hilfe des RITZschen Verf. berechnet Vf. die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei H-Atomen im Grundzustand in höherer Näherung als HEITLER u. LONDON (C. 1927. II. 1657). Die Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit den von EISENSCHITZ u. LONDON (C. 1930. I. 2997) nach der SCHRÖDINGERSchen Störungstheorie berechneten. (Physikal. Ztschr. 31. 803. 1/9. 1930. Jena. Vortrag.) LORENZ.

C. Pawlowski, *Untersuchungen über die künstliche Zertrümmerung einiger Elemente*. Vf. ließ α -Teilchen aus Po auf C, Mg, Al, Si, S, Fe, Zn, Ag, Pb wirken u. untersuchte die Scintillationswrkg. nach der Rückwärtsmethode. Bei C, Mg, Al, Si, S wurden Zerfallsteilchen gefunden, bei den schwereren Elementen Fe, Zn, Ag, Pb wurden nur reflektierte α -Teilchen beobachtet. Die Anzahl der H-Teilchen, die bei Al u. C gefunden wurde, stimmt recht gut überein mit den nach anderer Methode erhaltenen Verss.-Ergebnissen von BOTHE u. FRÄNZ (vgl. C. 1928. II. 1418). Vf. glaubt, daß es sich bei diesen H-Teilchen tatsächlich um Atomtrümmer handelt. Kohle, Graphit, Diamant u. Zuckerkohle gaben ähnliche Resultate. Die Beobachtungen des Vis. bei Fe u. Zn sind gleichfalls in Übereinstimmung mit den Messungen von BOTHE u. FRÄNZ. (Compt. rend. Acad. Sciences 191. 658—60. 20/10. 1930.) WRESCHNER.

M. C. Neuburger, *Röntgenographie und Chemie*. Der Wert röntgenograph. Methoden für Chemie u. Technik wird an Beispielen erläutert. (Mikrochemie 8. Beiheft Nr. 2. 41—48. 1930. Wien.) SKALIKS.

C. N. Wall, *Das Potential und die potentielle Energie von Raumgittern*. Vf. stellt

Ausdrücke für das Potential eines Gitters auf, das aus positiven Punktladungen u. einer negativen Raumladung besteht. Das Potential wird als Fourierreihe dargestellt; die Koeffizienten hängen mit dem Strukturfaktor zusammen, wenn die negative Ladung durch passend verteilte Elektronen ersetzt wird. Die Kenntnis der aus dem Strukturfaktor errechneten Koeffizienten ermöglicht eine Prüfung der Theorie an NaCl , NaF , LiF . Die Energie wird nämlich als Funktion der Translationsperiode angesetzt; es zeigt sich, daß in der Nähe der experimentellen Translationsperiode die Energie ein Minimum hat. (Physical Rev. [2] 36. 1243—50. 1/10. 1930. Naperville, Illinois, North Central College.)

EISENSCHITZ.

Wilhelm Büsser, Friedrich Groß und Karl Herrmann, *Über die Struktur dünner Wismutschichten*. Auf verschiedene Weise durch Verdampfung im Vakuum oder kathod. Zerstäubung in H_2 hergestellte Schichten von Bi auf Glas wurden mit Cu-Strahlung untersucht. Die Schicht war normal zum Primärstrahl oder etwas geneigt. — Sämtliche Schichten erwiesen sich als kristallin. mit dem rhomboedr. Gitter des gewöhnlichen Metalls. Die Größe der Krystallite nahm mit wachsender Schichtdicke zu. Blanke Schichten hatten einfache, fast vollkommene Fasertextur nach [1 1 1] senkrecht zur Unterlage. Graue Schichten bestanden aus ungerichteten Krystalliten. — Bei Aufnahmen von angenähert senkrecht zum Primärstrahl justierten Schichten mit Fasertextur traten unsymm. Linien im Röntgendiagramm auf; ihre Entstehung hängt mit dem Vorhandensein von weißem Röntgenlicht zusammen. (Ztschr. Physik 64. 537—46. 4/9. 1930. Berlin.)

SKALIKS.

Werner Eulitz, *Ein einfaches graphisches Verfahren zur Auswertung von Debye-Scherrer-Diagrammen*. Bei den bisherigen graph. Verff. wird die Auswertung oft deswegen mehrdeutig, weil kein bestimmter Fixpunkt zum Anfang der Auswertung gegeben ist. Außerdem lassen sich die β -Reflexe schwer erkennen. Das Verf. des Vf. vermeidet diese Schwierigkeiten. Es ist prinzipiell für die Auswertung kub. Diagramme gedacht, aber auch auf hexagonale u. tetragonale Substanzen anwendbar; es ergibt hier evtl. mehrere Lösungen u. ist nicht wesentlich einfacher als andere Methoden, erlaubt aber eine sichere Scheidung der α - von den β -Reflexen. Die Methode wird am Beispiel des Steinsalzdiagramms erläutert. (Ztschr. Physik 64. 452—57. 4/9. 1930. Leipzig, Inst. f. Mineralogie u. Petrographie d. Univ.)

SKALIKS.

Rudolf Brill, *Über die röntgenographische Bestimmung von Form und Begrenzungsflächen submikroskopisch kleiner Krystalle*. Die LAUEsche Beziehung läßt auch die Ermittlung der Teilchenform u. der Begrenzungsflächen zu, allerdings nur eine summar. Aussage über die häufigste Form. Die erforderlichen Gleichungen werden abgeleitet u. das Verf. an einem Beispiel — hochdisperses Elektrolytnickel — erläutert. — Die Ni-Teilchen weisen als Hauptbegrenzungsflächen Oktaederebenen auf u. sind dreimal so lang als breit u. dick. Aus dieser Form ergeben sich Schlüsse auf den Vorgang der Krystallbildg. bei der Elektrolyse. (Ztschr. Kristallogr. Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristalchem. 75. 217—27. Okt. 1930. Ludwigshafen, Forschungslab. Oppau d. I. G. Farbenindustrie.)

SKALIKS.

P. Debye und H. Menke, *Bestimmung der inneren Struktur von Flüssigkeiten mit Röntgenstrahlen*. Vortrag. Vf. untersuchen die Streuung, die von der Auftreffstelle von Röntgenstrahlen auf eine Hg-Oberfläche ausgeht. Das Ergebnis der Verss. läßt sich darstellen durch $J = [(1 + \cos^2 \theta)/2] N \psi^2 E(s)$, worin J die Intensität, ψ^2 eine Funktion des Winkels θ zwischen Primär- u. Sekundärstrahl, N die Zahl der Atome im bestrahlten Vol. u. $E(s)$ eine rein experimentell bestimmbare Funktion von $s = 2 \sin \theta/2$ darstellen. Für große Werte von s nähert sich E dem Wert 1 an. Aus der beobachteten Kurve $E(s)$ wird nun versucht, die Wahrscheinlichkeitsfunktion des Abstandes eines Hg-Atoms von einem gedachten Zentralatom abzuleiten. Es ergibt sich, daß die Abstände 3; 5,6; 8,1 Å bevorzugt sind u. Zwischenabstände vom Atom möglichst vermieden werden. Es besteht also in der Fl. eine quasi-kristalline Struktur; diese Struktur ist durch die Wahrscheinlichkeitskurve quantitativ definiert. (Physikal. Ztschr. 31. 797—98. 1/9. 1930. Leipzig, Univ., Physikal. Inst.)

LORENZ.

Erich Rumpf, *Über interferometrische Messungen des Tetrabromkohlenstoffmoleküls*. Röntgenograph. Unterss. des CBr_4 -Dampfstrahls scheidet an der leichten Zers. des CBr_4 . Vf. untersucht eine etwa 0,5-mol. CBr_4 -Lsg. in Bzl. Die Seite des CBr_4 -Tetraeders ergibt sich zu 4,0 Å (Fehler 0,05 Å), wie zu erwarten größer als die des CCl_4 -Mol. (vgl. DEBYE, C. 1929. I. 1893). Vorläufige Auswertung der Bzl.-Interferenzen ergibt für die Seite des Bzl.-Sechsecks 2,6 Å. (Physikal. Ztschr. 31. 791—92. 1/9. 1930. Graz, Univ., Physikal. Inst.)

LORENZ.

Otto Hahn, *Die radioaktiven Substanzen im Dienste chemischer und physikalisch-chemischer Forschung*. Hinweis auf die Emaniermethode u. die Indicatorenmethode als neue Mittel zur Unters. mol. Vorgänge. Bzgl. der Indicatorenmethode wird gezeigt, daß Gruppenbildg. ausbleibt, wenn man die Hydrolyse der radioakt. Verb. durch Säurezusatz zurückdrängt oder die Substanz in eine durch W. nicht hydrolysierte Komplexverb. überführt. So verschwinden bei einer Lsg. von radioakt. Bi (*ThC*) in HCl die Gruppen mit steigender HCl-Konz., indem das Bi nicht mehr als leicht adsorbierbares, wl. Oxychlorid, sondern als ll. BiCl₃ vorliegt; Lsgg. von ThC in 1/100-n. HCl in Ggw. von Na₂SO₄ zeigen Gruppen, in Ggw. von NaCl nicht wegen Zurückdrängung der Hydrolyse unter Bldg. von BiCl₄' (Vers. von **Werner**). Mittels der Indicatorenmethode lassen sich nicht nur über relative Oberflächenausbildg., sondern in besonderen Fällen auch über absol. Oberflächengrößen an oberflächenreichen Substanzen Aussagen machen. — Unters. von **Müller** an BaCl₂·2 H₂O, BaSO₄, BaCl₂ entwässert bzw. geschmolzen, *Ba-Glas* u. Jenaer Glas u. a. ergaben, daß mit Ausnahme der Zeolithe grobkristallin. Salze sehr wenig (<1%) permeieren, wobei aber die emanierete Menge noch höher ist, als der äußeren geometr. Oberfläche entspricht; gleiches Ergebnis bei amorphen Gläsern. Wahrscheinlich hängen die aus dem Emaniervermögen berechneten zu großen Oberflächen mit Unvollkommenheiten der Kristalle bzw. des Glases, den SMEKALSchen „Lockerstellen“ zusammen. Auch bei Zeolithen u. Gläsern gibt die Emaniermethode Anschluß über die Oberflächenentw. u. ihre Änderung durch äußere Einflüsse, z. B. Luftfeuchtigkeit. — Die beginnende „Auflockerung“ von Ra-haltigem BaCl₂ u. BaSO₄ bei steigender Temp. wird durch eine sprunghafte Zunahme des Emaniervermögens angezeigt. (Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss., Berlin 1929. 535—42.) KRÜG.

G. I. Pokrowski, *Ergänzung zur Arbeit „Über das Wahrscheinlichkeitsgesetz bei dem Zerfall radioaktiver Stoffe sehr kleiner Konzentration“*. (Vgl. C. 1930. I. 936.) Es wird gezeigt, daß bei der Verkleinerung der Konz. radioakt. Stoffe die Abweichungen von den theoret. Wahrscheinlichkeitsgesetzen des Zerfalls dieser Stoffe sich vergrößern. (Ztschr. Physik 65. 133—38. 8/10. 1930. Moskau, Röntgentechn. Abt. d. Elektrotechn. Staatsinst.) LESZYNSKI.

W. S. Pforte, *Zur Struktur der Ultrastrahlung*. I. (Vgl. HOFFMANN u. PFORTE, C. 1930. II. 8.) Es wird eine vollautomat. registrierende Kompensationsanordnung zur Messung der Ultrastrahlung mit zwei Ionisationskammern angegeben. Die Meßgenauigkeit des Ionisationsstromes beträgt 1—2%/₁₀₀. Die Apparatur wurde zu Reststrommessungen im Bergwerk benutzt (406 m Tiefe). Die Reststrahlung ist ~0,03 J u. zeitlich sehr konstant. Bei Bestrahlung der Gefäße mit Ra-γ-Strahlung (1 J) im Bergwerk ergibt sich (in Übereinstimmung mit den bekannten Ionenmessungen) eine Schwankung von 0,2%. Hiermit scheint nachgewiesen, daß die Schwankungen der Ultrastrahlung nicht durch die Reststrahlung bedingt sind, auch nicht aus dem Ionisationsvorgang als solchem stammen; die Schwankungen sind ein Charakteristikum der Ultrastrahlung. (Ztschr. Physik 65. 92—101. 8/10. 1930. Halle, Inst. f. experim. Physik.) LESZYNSKI.

Jarl A. Wasastjerna, *Untersuchungen über die Natur der Röntgenstrahlung*. II. Mittels der in I. (vgl. C. 1929. I. 2387) beschriebenen, leicht abgeänderten Apparatur sucht Vf. die Art der Intensitätsschwankungen von Röntgenstrahlung, die 1. nach Absorption u. 2. in einem durch Interferenz entstandenen Strahlenbündel auftreten, experimentell klarzustellen. In der Zusammenfassung führt Vf. aus: „Setzt man voraus, daß die Strahlungsenergie raumzeitlich lokalisiert ist u. sich von Punkt zu Punkt im Strahlungsfeld fortpflanzt, so kann man aus den experimentell nachgewiesenen Schwankungen der von der Strahlung hervorgerufenen Ionisationseffekte schließen, 1. daß sich die Strahlung aus Energieelementen $h\nu$ zusammensetzt, 2. daß die Absorption von diskreten Elementarprozessen hervorgerufen wird, wobei das primäre Strahlungsfeld bei jedem solchen Elementarprozeß einen Energiebetrag von der Größe $h\nu$ verliert, u. 3. daß sich die Interferenzphänomene aus Elementaraktiven von Zufallscharakter zusammensetzen. Bei jedem solchen Elementarakt verändert sich auf bestimmte Weise die Fortpflanzungsrichtung eines Energiebetrags $h\nu$. Gibt man dagegen mit BOHR u. HEISENBERG die Forderung nach der raumzeitlichen Lokalisierung der Energie auf u. akzeptiert den Gedanken, daß die Energie wirklich ungenau definiert innerhalb endlicher Raum-Zeitgebiete ist u. gewissermaßen virtuell über das ganze Gebiet des Strahlungsfeldes ausgebreitet ist, so bedeuten die experimentellen Resultate eine quantitative Konstatierung gerade der Schwankungseffekte, die nach der Theorie die irrationale, nicht kausale Koppelung der quantisierten Elementar-

prozesse charakterisieren.“ (Acta Soc. Scient. Fennicae Serie A. 2. No. 1. 30 Seiten. 1930. Helsingfors, Univ., Labor. für angew. Physik.) LORENZ.

H. Seemann, *Zur Optik der Reflexion von Röntgenstrahlen an Kristallsplittflächen.* IV. *Vollständige Spektraldiagramme (Zonendiagramme).* (III. vgl. C. 1930. II. 3241.) VI. benutzt zur Aufnahme vollständiger Spektraldiagramme (Hauptspektren mit Nebenspektren) eine Methode, bei der die photograph. Platte gemeinsam mit dem Kristall geschwenkt wird. Es ergeben sich hierbei korrektere Spektren als bei alleiniger Drehung des Kristalls. Entstehung u. Beschaffenheit der Haupt- u. Nebenspektren wird erläutert. Aus der Beschaffenheit des vollständigen Spektrums lassen sich die Neigungswinkel der reflektierenden Strukturebenen u. ihre Gitterkonstanten ermitteln. Der genaue Weg dieser Ermittlung wird für drei verschiedene Lagen des Kristalls angegeben: 1. Die Zonenachse des Kristalls steht senkrecht auf der photograph. Platte. 2. Die Zonenachse steht schief innerhalb einer zur Projektionsfläche u. zum einfallenden Strahlenfächer senkrechten Ebene. 3. Die Zonenachse hat beliebige Lage. Der einfallende Strahlenfächer steht in allen drei Fällen auf der photograph. Platte senkrecht. Die schiefe Lage des Kristalls ist für die Vollständigkeit des Spektrums vorteilhaft, da sie die Überlagerung des Spektrums durch das direkt einfallende fächerförmige Strahlenbündel verhindert. (Ann. Physik [5] 6. 793—824. 8/10. 1930. Freiburg i. Br.) ERBE.

F. K. Richtmyer und **L. S. Taylor**, *Die Intensität von Röntgenstrahlensatelliten.* Mit einem Zweikristall-Ionisationsspektrometer wurde die Intensität von $\text{CuK } \alpha_{3,4}$ relativ zu $\text{CuK } \alpha_1$ bestimmt. $\text{CuK } \alpha_{3,4}$ (photograph. nicht auflösbar) enthält wahrscheinlich mehr als die 2 Komponenten $\text{K } \alpha_3$ u. $\text{K } \alpha_4$ mit den Wellenlängen 1531,15 u. 1530,15 XE. Ihre Intensität bei 40 kV. ist etwa 0,25% von $\text{K } \alpha_1$. — Entsprechende Unters. bei $\text{NiK } \alpha_{3,4}$ macht die Existenz von 4 Komponenten wahrscheinlich. Die Wellenlängen $\text{CuK } \alpha_{3,4}$ fügen sich genau in die Beziehung von RICHTMYER (C. 1929. I. 193): $\sqrt{\Delta \nu / R} =$ lineare Funktion der Ordnungszahl. $\Delta \nu$ ist die Differenz der Frequenzen von $\text{K } \alpha_3$ bzw. $\text{K } \alpha_4$ u. $\text{K } \alpha_1$. (Physical Rev. [2]. 36. 1044—49. 15/9. 1930. Cornell Univ. u. Bur. of Standards.) SKALIKS.

Erich Nähring, *Die Totalreflexion der Röntgenstrahlen.* Vortrag. Die von JENTZSCH (C. 1929. II. 7) aufgestellte Formel für den Intensitätsverlauf in Abhängigkeit vom Winkel der Reflexion wird für die Reflexion monochromat. Röntgenstrahlen an Ag-Spiegeln geprüft (vgl. auch JENTZSCH u. NÄHRING, C. 1930. I. 3401). Die experimentellen Werte fallen innerhalb der Meßgenauigkeit mit den theoret. zusammen. — Vf. diskutiert die Möglichkeit den Brechungsindex für langwellige Röntgenstrahlen in gleicher Weise zu bestimmen. Dies gelingt unter bestimmten Bedingungen (vgl. THIBAUT, C. 1930. I. 3401). (Physikal. Ztschr. 31. 799—801. 1/9. 1930. Jena, Inst. f. wissenschaftl. Mikroskopie u. angew. Optik.) LORENZ.

Ralph W. G. Wyckoff, *Das atomare Streuvermögen von Nickel, Kupfer und Eisen bei verschiedenen Wellenlängen.* (Vgl. C. 1930. II. 353, 514.) Das atomare Streuvermögen des Ni , Cu , Fe in metall. Zustand wird in bekannter Weise aus Messungen mit der $\text{K } \alpha$ -Strahlung von Mo , Cu , Ni , Fe ermittelt. Nur die Mo -Strahlung war gefiltert (durch ZrO_2); bei den übrigen Strahlungen wurde die Reinheit der gestreuten Strahlung nachträglich durch Rechnung kontrolliert. Es ergibt sich, daß das atomare Streuvermögen an der K -Absorptionskante ein Minimum u. in der Nähe der „Resonanzstelle“ ein Maximum hat. Das Streuvermögen des metall. Ni erweist sich als gleich dem des Ni -Atoms im NiO . (Physical. Rev. [2] 36. 1116—20. 1/10. 1930. New York City, ROCKEFELLER Inst. for Med. Res.) EISENSCHITZ.

Washington del Regno, *Über das Strahlungsgesetz des Nickels.* Nach den wenigen vorliegenden Unters. läßt sich die Gesamtstrahlung des Ni nach einer Gleichung vom STEFAN-BOLTZMANN-Typ ausdrücken: $E = K T^n$; die n -Werte der verschiedenen Forscher stimmen nicht gut überein. Unters. des Vfs. mit einer verbesserten Vers.-Anordnung im Temp.-Gebiet von $360^\circ - 60^\circ$ ergaben den Wert $n = 4,586$. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 11. 989—93. 30/5. 1930.) WRESCHNER.

Gilbert N. Lewis, *Das Prinzip der Identität und das Verbot von Quantenzuständen.* Vf. versucht, die Bedeutung derjenigen „Verbote“ klarzustellen, wegen welcher gewisse Quantenzustände in der Natur nicht auftreten, obwohl sie sich in der Rechnung als gleichberechtigt mit den „erlaubten“ Zuständen erweisen. Er geht aus von dem Paradoxon der klass. Statistik, nach welchem die Entropie eines Gasgemisches größer ist, als die eines reinen Gases, auch wenn die beiden Komponenten sich in allen Eigg. beliebig wenig voneinander unterscheiden. Dieses Paradoxon tritt in der Quanten-

statistik nicht auf; denn die Entropie ist dann gleich der Anzahl Quantenzustände, durch welche sich die vorgegebenen Bedingungen realisieren lassen. Diese Zahl ist aber nach Ansicht des Vf. in einem Gemisch verschiedener Moll. größer als in einem Gemisch ident. Moll. Vf. betrachtet als Beispiel eines Systems aus „quasi-ident.“ Atomen ein zweiatomiges Mol., bestehend aus 2 gleichen Atomen. Die SCHRÖDINGER-Gleichung dieses Mol. wird in 6 Freiheitsgraden aufgestellt; darin liegt noch eine Unterscheidung der beiden Atome. Durch eine neue Festsetzung, das „Prinzip der Identität“, wird diese Verschiedenheit der Atome aufgehoben; mathemat. geschieht das dadurch, daß volle Identität der Funktionen der Koordinaten des zweiten Atoms mit denen des ersten Atoms gefordert wird. Unter der Voraussetzung, daß die Eigenfunktion skalar ist, ergeben sich aus dem Identitätsprinzip zwangsläufig Verbote von Quantenzuständen, die mit der Erfahrung im Einklang sind. So hat das $O_{16}-O_{16}$ -Mol. nur halb so viel Quantenzustände, als die aus verschiedenen Isotopen bestehenden O_2 -Moll.; bei diesen treten sämtliche für „quasi-ident.“ Atome vorgesehene Quantenzustände auf. Zwei-atomige Moll. auf ident. Atomen, wie O_2 u. He_2 , haben in ihren einfachsten Elektronenzuständen nur gerade Rotationszustände. Aus diesen Verboten kann auch auf die Identität der Quantenzustände der beiden Kerne geschlossen werden. — Die Betrachtung wird auf die Zustände eines einatomigen Gases verallgemeinert u. ergibt, daß bei skalarer Eigenfunktion nur die BOSE-Statistik möglich ist. — Die Berücksichtigung des Spins hebt den skalaren Charakter der Eigenfunktionen auf. Vf. gibt an, daß er in diesem Falle unter anderem die Verbote am N_2 -Mol. aus dem Identitätsprinzip ableiten kann. Als Beispiel wird das He-Atom behandelt; dabei ergeben sich die bekannten Verbote des PAULI-Prinzips. (Physical Rev. [2] **36**. 1144—53. 1/10. 1930. Univ. of California, Dep. of Chemistry.)

EISENSCHITZ.

V. Weisskopf und E. Wigner, *Über die natürliche Linienbreite in der Strahlung des harmonischen Oscillators*. Erweiterung der C. **1930**. II. 2352 durchgeführten Berechnung der natürlichen Linienbreite auf Grund der DIRACschen Lichttheorie auf zwei Spezialfälle. Dabei ergibt sich, daß die Breite der Linie eines harmon. Oscillators mit der nach der klass. Theorie berechneten vollkommen übereinstimmt. (Ztschr. Physik **65**. 18—29. 8/10. 1930. Göttingen u. Princeton, N. Y.)

LESZYNSKI.

B. Venkatesachar, *Die Feinstruktur von Spektrallinien in Beziehung zur selektiven Absorption*. Zusammenfassender Vortrag, in dem über einige neue Ergebnisse berichtet wird. In einer Entladungsröhre, die von außen geheizt wird, brennt ein 3 A-Bogen zwischen einer Wo-Anode u. Cd-Kathode. Das Licht wurde durch eine zweite Entladung beobachtet, die zwischen der gleichen Kathode u. einer zweiten Cd-Anode mit ca. $\frac{1}{4}$ Amp. brannte. Cd-Druck < 1 mm. Die Linien des Cd wurden verschieden absorbiert: Von $2^3P_{0,1,2}$ ausgehend: $\rightarrow 2^3S_1$ stark, $\rightarrow 3^3S_1$ deutlich, $\rightarrow 4^3S_1$ schwach, $\rightarrow 3D_{1,2,3}$ stark, $\rightarrow 4D_{1,2,3}$ deutlich, $\rightarrow 5D_{1,2,3}$ schwach, $\rightarrow 2^1S_0$ nicht wahrnehmbar; von 2^1P_1 : $\rightarrow 3, 4^1S_0$ nicht wahrnehmbar, $\rightarrow 3^1D_2$ stark, $\rightarrow 4^1D_2$ schwach; das PP' -Multiplett wurde stark absorbiert, die Resonanzlinie des Cd^+ ($2265 \text{ \AA } 1^2S - 2^3P$) nicht. Die Ergebnisse sind analog den früher am Hg-Spektrum erhaltenen. Vf. faßt zusammen: „Wenn die Linien einer Serie mit dem Übergang $A \rightarrow B$ stark absorbiert werden, A u. B dabei die Seriensymbole zweier RYDBERG-Folgen mit den charakterist. azimutalen u. inneren Quantenzahlen sind, so werden die Linien, die $B \rightarrow A$ entsprechen, vergleichsweise gering absorbiert; auch wenn die Terme nach wachsender Energie geordnet werden, bleibt das erste Glied der Folge A unter dem ersten der Folge B “. Dies wird auch auf He u. Ne-Absorptionsbeobachtungen angewendet. Metastabile Terme bei Hg u. Cd zeigen keine besondere Wrkg., was auf deren schnelle Zerstörung durch Stöße zweiter Art zurückgeführt wird. — Mit LUMMER-Platte wird Verschiedenheit in der Absorption der Hyperfeinstruktur-Satelliten der Cd-Linien 4678, 4800 u. 5086 Å aufgefunden. Der Einfluß von Schichtdicke u. Dopplereffekt auf die Messung von Absorption wird dargestellt. Ein Überblick über die aufgefundenen Hyper-Feinstrukturen u. die Deutungsvers. wird gegeben. (Half Yearly-Journ. Mysore Univ. **4**. 1—40. Jan. 1930. Bangalore, Univ. of Mysore, Centr. College, Dep. of Physics.)

BEUTLER.

F. Hund, *Zur Deutung der Molekelspektren*. V. Die angeregten Elektronenterme von Molekeln mit zwei gleichen Kernen (H_2 , He_2 , Li_2 , N_2^+ , $N_2 \dots$). (IV. vgl. C. **1928**. I. 643; vgl. auch **1930**. II. 3243.) Der Aufbau des gesamten Elektronentermschemas von leichten zweiatomigen Moll. wird durch ein theoret.-systemat. Verf. gegeben, in Vervollständigung der früheren Methoden der Deutung u. Vorhersage. Die Bezeichnungen der Elektronenterme u. ihre Beziehungen zum Termsystem des Atoms mit gleicher Elektronenzahl

werden abgeleitet; einige Regeln gewonnen: gerade Atomterme geben Σ^+ oder Σ^- , je nachdem L gerade oder ungerade ist; ungerade Atomterme geben Σ^+ oder Σ^- , je nachdem L ungerade oder gerade ist. Die Aufspaltung der Terme zweier Atome, die aus dem Unendlichen einander genähert werden, wird behandelt. Den höheren Termen eines Moleküls wird eine Elektronenanordnung zugeschrieben, bei der jedes Elektron Quantenzahlen besitzt, u. bei der die Symmetrieverhältnisse berücksichtigt werden. Ein den tiefsten Zuständen des Moleküls entsprechender Rest wird dazu durch ein rotationsymm. Kraftfeld ersetzt; die Zufügung des Leuchtelektrons ergibt die Terme durch Vektoraddition von L u. S unter Berücksichtigung des PAULI-Prinzips. Tabellen der möglichen Terme für 2 äquivalente (oder nicht äquivalente) Elektronen werden gegeben. Für gleiche Zentren gilt: Ein Term ist gerade, wenn er aus einer geraden Anzahl Elektronen mit ungerader Eigenfunktion (u. beliebiger Anzahl mit gerader) entsteht; er ist ungerade, wenn er eine ungerade Anzahl „ungerader“ Elektronen enthält. Ein „Normalschema“ der Terme für ein Elektron im rotationsymm. Ersatzfeld mit 2 gleichen Zentren wird gegeben; für die Variation des Kernabstandes von 0 bis ∞ überschneiden sich Terme bei verschiedenen Abständen, die niedrigeren Terme erst bei kleineren Abständen. Die Aufspaltung im Term eines Elektrons bei Auseinanderführung der Kerne ist proportional l^2 , also stärker für π - als für σ -Terme. Infolgedessen findet die Umordnung der Terme statt. Als Valenzbindung wird der Eintritt der Umordnung in der energet. Reihenfolge der Elektronenbahnen unter Energiegewinn beim Nähern der Atome definiert. Elektronen, bei deren Zusammenfügung der entstehende Term höher (als die übrigen Terme) rückt, sind ungünstig für die Bindung. Es wird so von bindenden u. lockernden Elektronen gesprochen, die Bindungsfestigkeit hängt von der Zahl der bindenden minus der Zahl der lockernden Elektronen ab. Für die Betrachtung der äußersten Elektronen in hochangeregten Zuständen wird ein unsymm. werdendes Kraftfeld angenommen.

Die gewonnenen Ergebnisse werden zur Aufstellung „theoret.“ Termschemata der Moll. leichter Elemente angewendet. Der Vergleich mit dem empir. Termschema von H_2 ergibt gute Übereinstimmung, $3s^1\Sigma_g$ ist noch nicht gefunden, vielleicht der empir. 1X_g -Term; das „Fulcher“-System ist wahrscheinlich ein Triplettssystem. Die Darst. der Terme in Potentialkurven nach MORSE zeigt, daß eine Überschneidung stattfindet (bei $2p^1\Sigma_u$), die aus dem „Normalschema“ aus der Überschneidung von $2p\sigma$ u. $2s\sigma$ folgt. Dieser Term mit hoher Dissoziationswärme zeigt auch, daß hoher Kernabstand u. geringe Schwingungsfrequenz bei fester Bindung auftreten können. — He_2^+ u. He_2 stimmen gut mit der Erfahrung. Im „Normalschema“ ist bei He_2 die Überschneidung von $2p\sigma$ mit $2s\sigma$ u. von $3p\sigma$ mit $3s\sigma$ erfolgt, die von $3p\sigma$ mit $2p\pi$ noch nicht. Diese ist im Li_2 vollzogen, bei dem die beobachteten Terme die Theorie bestätigen. Die Analyse von N_2^+ (u. CN, CO⁺ u. BO) zeigt, daß für die Erklärung der Terme u. deren Dissoziationsprodd. noch einige Schwierigkeiten bestehen. Ebenso ist im N_2 -Spektrum noch keine Eindeutigkeit anzugeben. Wahrscheinlich sind die Zuordnungen der Terme: C: $\sigma_u^2\pi_u^4\sigma_g^2\pi_u^3\Pi_g$; B: $\sigma_u^2\pi_u^4\sigma_g\pi_u^3\Pi_u$; a: $\sigma_u^2\pi_u^4\sigma_g\pi_u^1\Pi_u$; A: $\sigma_u^2\pi_u^4\sigma_g\sigma_g^3\Sigma_g$; X: $\sigma_u^2\pi_u^4\sigma_g^2^1\Sigma_g$. Eine weitere Überschneidung im Normalschema hat stattgefunden. (Ztschr. Physik 63. 719—51. 7/8. 1930. Leipzig, Physikal. Inst.d. Univ.)

BEUTLER.

Yoshio Ishida, Bemerkungen über das Heliumspektrum bei Gegenwart eines elektrischen Feldes. (Vgl. C. 1930. II. 871.) An einer Tabelle der Quantenzahlen wird abgeleitet, welche Komponenten im STARK-Effekt zu erwarten sind, u. gezeigt, welche die stärkere Ablenkung ergeben. Die frühere Vermutung, daß manche Komponenten der He-Linien im starken Felde verschwinden u. bei noch höherem wieder erscheinen, wird dahin modifiziert, daß diese letzten Zweige nicht Fortsetzungen der ersten sind, sondern neue Kombinationen darstellen. Diese werden vorläufig mit $P - P'$ u. $S - S'$ (bzw. $p - p'$ im Triplettssystem) bezeichnet. — Im „LO-SURDO-Feld“ (stark inhomogenes elektr. Feld) findet oft ein Kreuzen der Komponenten einer Linie mit denen einer anderen statt. Eine solche Überschneidung erfolgt n., ohne Intensitätsänderung, wenn verschiedene Atome Träger der Linien sind, z. B. H u. He oder Singulett- u. Triplett-He, dagegen anomal, wenn dem gleichen Termsystem eines Atoms beide Linien angehören. Dann findet häufig eine schwache Kopplung zwischen den Termen statt, die sich durch die Einw. des Feldes genähert haben, die stärkere Linie verliert plötzlich nach der Kreuzung an Intensität. Oder es tritt ein „Resonanz“-Phänomen ein, daß sich so beschreiben läßt: Die Linien kreuzen sich nicht, sie geben auf dem Bild den Anblick der Spuren zweier sich abstoßender Teilchen (zweier Hyperbeläste), besondere Intensität

zeigen die Umkehrstellen der Linien; auch ist die Intensität auf den Zweigen abnorm. Solche „Resonanz“ tritt auf bei $2P_0 - 6P_0$ mit $2P_0 - 7D_0$, $2P_0 - 6P_0'$ mit $2P_0 - 7D_0$, u. einigen weiteren Fällen. Das Verh. steht in Übereinstimmung mit der Theorie der Spektra. (Scient. Papers Inst. physical. chem. Res. 14. 49—61. 3/8. 1930. Tokyo, Inst. of Physic. and Chemic. Research.) BEUTLER.

Hantaro Nagaoka und Tadao Mishima, *Isotopeneffekt im Spektrum des Neons*. I. (Vgl. C. 1930. II. 870.) Nach der BOHRschen Theorie ist für die Aufspaltung der Linien von Ne_{20} u. Ne_{22} $d\lambda = 0,000\ 002\ 461 \cdot \lambda$ zu erwarten; das Intensitätsverhältnis bei 10:1. Verss. mit Stufengitter, LUMMER-GEHRKE-Platte, HILGER-Interferometer, Kombination von FABRY-PEROT-Etalon mit LUMMER-Platte werden beschrieben u. die Ergebnisse z. T. in Reproduktionen beigegeben. — Die Lichtquelle wurde variiert, schließlich als beste ein Capillarrohr mit Al-Elektroden gewählt, das bei ca. 3 mm Ne unter flüssiger Luft in senkrechter Lage mit sehr geringer Stromstärke brannte. Beobachtet wurde — transversal zum Rohr — durch einen engen Schlitz in der Versilberung des DEWAR-Gefäßes; so wurden scharfe, selbstumkehrfreie Linien erhalten. — Als endgültige opt. Anordnung wird ein 3-Prismen Glasspektrograph mit 65 cm Brennweite u. 7,5 cm Linsendurchmesser in Verbindung mit einem PEROT-FABRY-Interferometer von 3 bzw. 4 cm Luftschicht angewendet. Die Versilberung der Platten (kathod. zerstäubt) mußte eine besonders günstige Dicke haben. — Aufnahmedauer je nach Intensität der Linie 3 Min. bzw. 10 bzw. 30 Min., Abbildungen sind in großer Zahl beigegeben, die die Spektrogramme mit den Interferenzstreifen zeigen. Die Vermessung erfolgte mittels Registrierphotometer; als Ergebnis werden die Isotopenlinien in richtiger Intensität aber in Wellenlängenaufspaltungen, die von der BOHRschen Formel abweichen, gefunden. Aus den Serien mit verschiedenem p_i ergibt sich als Mittelwert der Differenz der Isotopen ($\delta\nu$) u. der Abweichung dieses Wertes von der Theorie ($\Delta\delta\nu$) aus Beobachtungen an 24 $Ne_{20} + 22$ -Linien:

$$\begin{aligned} 1s_2 - 2p_i: \delta\nu &= 0,071, & \Delta\delta\nu &= 0,033 \\ 1s_3 - 2p_i: \delta\nu &= 0,055, & \Delta\delta\nu &= 0,016 \\ 1s_4 - 2p_i: \delta\nu &= 0,056, & \Delta\delta\nu &= 0,017 \\ 1s_5 - 2p_i: \delta\nu &= 0,055, & \Delta\delta\nu &= 0,016 \end{aligned}$$

Die Isotopenaufspaltung Ne_{20} u. Ne_{22} für den Term $1s_2$ beträgt $-0,083\text{ cm}^{-1}$, für $1s_3$, $1s_4$, $1s_5$: $-0,067\text{ cm}^{-1}$; für die p_i -Terme sind die Werte sehr klein, 0,006 bis $-0,008\text{ cm}^{-1}$ diese werden als vorläufig angegeben.

ZEEMAN-Effekt: Um den Charakter der so gefundenen Dubletts als Isotopenlinien zu sichern, wurde der ZEEMAN-Effekt untersucht, der sich durch Anwendung eines Kunstgriffs als gleichartig (Tripletts bzw. Sextetts bzw. Nonetts) u. gleich groß für beide Dublett-Komponenten nachweisen ließ. Vgl. C. 1930. II. 870, die dort angegebenen Zahlen sind durch obige zu ersetzen. Die magnet. Aufspaltung ($\delta\nu$) im Triplet der Linie 5852 Å beträgt:

$$\begin{aligned} 1600 \text{ Gauß: } \delta\nu(Ne_{20}) &= 0,078, & Ne_{22} &= 0,073 \\ 1700 \text{ „ } : \delta\nu(\text{ „ }) &= 0,081, & \text{ „ } &= 0,088 \\ 1900 \text{ „ } : \delta\nu(\text{ „ }) &= 0,091, & \text{ „ } &= 0,091 \\ 2300 \text{ „ } : \delta\nu(\text{ „ }) &= 0,107, & \text{ „ } &= 0,101 \end{aligned}$$

Einige Bemerkungen über die Bedingungen, unter denen Ne-Linien als Wellenlängen-Standards brauchbar sind, werden angefügt. (Scient. Papers Inst. physical. chem. Res. 13. 293—316. 14/7. 1930. Tokyo, Inst. of Physic. a. Chem. Research.) BEUTLER.

Kiyoshi Murakawa und Tatsuoro Iwama, *Der Zeemaneffekt des Neons*. Als Lichtquelle diente ein Quarz-GEISSLER-Rohr mit Wo-Elektroden, das Ne wurde mit einem 2000 V-Transformator intermittierend erregt. Zur Analyse wurde ein Stufengitter mit 32 Platten benutzt. Ein WEISS-Magnet lieferte bei 7—9 mm Polschuhabstand 8800 bis 30 000 Gauß Feldstärke. — Die Unters. diente der Aufstellung der LANDÉschen g -Werte für weitere Terme. Die g -Werte für s - u. p -Terme scheinen nicht von der Feldstärke im angegebenen Intervall abhängig zu sein, die für die d -Terme hingegen mußten graph. durch Extrapolation für $\mathcal{H} = 0$ ermittelt werden. Die g -Werte gehorchen nicht der LANDÉschen Formel, da im Ne die Elektronen anomal gekoppelt sind. Für die tiefsten Terme ergibt sich: $3s^1P_1: g = 1,470$; $3s^3P_0 = 0$; $3s^3P_1 = 1,033$; $3s^3P_2 = 1,501$; $5s^3P_2 = 1,492$; für 18 weitere Terme sind die Werte gemessen. Tabellen geben die Aufspaltungen für die Linien zwischen 8400 u. 5100 Å. — Der Beginn des PASCHEN-BACK-Effektes zeigte sich im Triplet $p^3S - d^3P$ an den Linien 7544, 7535 u. 7488 Å bei $\mathcal{H} = 10\ 000$ Gauß, er wurde bis 20 000 Gauß ver-

folgt. (Scient. Papers Inst. physical. chem. Res. 13. 283—91. 28/6. 1930. Tokyo, Inst. of Physic. a. chemic. Research.) BEUTLER.

Hugh H. Hyman, *Die Resonanz der (B-A)-Banden des Wasserstoffmoleküls*. Vortrag. Vf. untersucht das Bandenspektrum des H₂ im äußersten Ultraviolett (1100 bis 1640 Å) mittels Vakuum-Gitterspektrographen; die Feinstruktur von 68 Banden des ersten Resonanzsystems (B-A) wird bestimmt. Das Trägheitsmoment des normalen (A)-Zustandes ergibt sich zu $0,4673 \cdot 10^{-40}$ gcm², der Kernabstand zu 0,7500 Å, das Trägheitsmoment des ersten angeregten (B)-Zustandes zu 1,4225, der Kernabstand zu 1,308 Å. Der B-Zustand ist der Anfangszustand der Banden im Sichtbaren. (Physical Rev. [2] 35. 1419—20. Juni 1930. Union Coll.) LORENZ.

W. Bleeker, *Über das Intensitätsverhältnis der Resonanz- und Interkombinationslinie von Ca*. In einem Kohlebogen wurde der untere Stab mit einer Mischung von KCl u. CaCl₂ (wechselndem Verhältnis 50:1 bis 15:1) gefüllt; Belastung 1—5 Amp. Im Spektrographen wurde das Verhältnis der Linie 4227 Å ($2^1P_1 \rightarrow 1^1S$) zur Linie 6573 Å ($2^3P_1 - 1^1S$) in Abhängigkeit von Stromstärke u. Konz. gemessen. Intensitätsmarken mit Stufenfilter, 4227 Å wurde partiell abgeschwächt. Bei wachsender Verdünnung an CaCl₂ (geringere Selbstabsorption) u. sinkender Stromstärke nähert sich das Verhältnis Resonanz zu Interkombinationslinie dem Wert 41:1. (Ztschr. Physik 63. 760—61. 7/8. 1930. Utrecht, Physik. Inst. d. Reichs-Univ.) BEUTLER.

M. L. Pool, *Lebensdauer und Radius des metastabilen Quecksilberatoms*. Vortrag. Die von Vf. C. 1929. I. 2143 angegebene Methode wird zwecks leichter Auswertung der Verss. abgeändert. Die Lebensdauer des 2^3P_0 -Zustandes des Hg-Atoms — gemessen durch die Abnahme der Absorption der 4047 mit der Zeit nach der opt. Anregung des Hg-Dampfes — ergibt sich zu etwa $2 \cdot 10^{-3}$ Sek., der Radius zu 2,4 bis $3,0 \cdot 10^{-8}$ cm, abhängig vom Druck des zugemischten N₂. (Physical Rev. [2] 35. 1419. Juni 1930. Ohio State Univ.) LORENZ.

F. Paschen, *Das Bogenspektrum des Quecksilbers Hg¹*. Die neuen Serien im Hg-Bogenspektrum von TAKAMINE u. SUGA (C. 1930. I. 3748) werden nachgeprüft u. ergeben einen neuen Term X zu $15\,294,5$ cm⁻¹, der mit 3^3P_2 zu bezeichnen ist. Der bisherige Term 3^3P_2 beträgt $12\,973,5$ cm⁻¹, er lag etwas unregelmäßig. Es ist also eine Verdopplung des 3^3P_2 anzunehmen, während für die anderen Teilterme 3^3P_0 u. 3^3P_1 eine solche nicht zu bestehen scheint. In einer Tabelle werden die Kombinationen des neuen Terms mit 8S u. 3D aufgeführt u. in einer zweiten die neue Reihe der $^3P_0, 1, 2$ -Terme mit den effektiven Quantenzahlen angegeben. (Ann. Physik [5] 6. 47—49. 6/8. 1930. Berlin, Physikal.-techn. Reichsanstalt.) BEUTLER.

Otto Schnettler, *Über die Beeinflussung der selektiven Reflexion der Quecksilberresonanzlinie durch Fremdgase*. Es wird festgestellt, daß bei der selektiven Reflexion der Linie 2536,7 Å an Hg-Dampf hohen Druckes ein Zusatz von Fremdgasen eine andere Wrkg. ausübt, als bei der Fluoreszenz. Diese wird von verschiedenen Gasen verschieden stark geschwächt, während bei der Spiegelung die Wrkg. der verschiedenen Gase die gleiche ist, sofern die Zahl der Zusammenstöße mit Hg-Atomen die gleiche ist. Daraus folgt, daß bei beiden Prozessen die Art der Stöße verschieden sein muß. Bei der Fluoreszenz sind es Stöße zweiter Art, während bei der Spiegelung die Stöße eine Veränderung des Brechungsindex im Gebiete der anomalen Dispersion bewirken, indem durch Stoßdämpfung das Absorptionsgebiet der Linie 2536,7 Å verbreitert wird. (Ztschr. Physik 65. 55—66. 8/10. 1930. Göttingen.) LESZYNSKI.

E. S. Ssokolowa und P. I. Ssokolow, *Spektrophotometrie der wässerigen Lösungen von Chlor und Brom und Methode ihrer Analyse*. Es wurde die Lichtabsorption von Br u. Cl u. ihrer Gemische in wss. Lsgg. untersucht u. die Extinktionskoeffizienten von Cl für $\lambda = 436, 454$ u. 463 m μ u. von Br für $\lambda = 463$ m μ bestimmt. Der Extinktionskoeffizient des Cl in wss. Lsgg. liegt dabei nahe an dem des Cl₂ in gasförmigem Zustande, während sich die Größe des Extinktionskoeffizienten des Br₂-Dampfes mit Erhöhung der Temp. dem Werte desselben in wss. Lsgg. nähert. Die Anwendbarkeit des BEERschen Gesetzes auch für wss. Lsgg. konnte bestimmt werden. Auf Grund der Unters. wird eine geeignete Methode für die spektrophotometr. Best. der Konz. von Cl u. Br in wss. Lsgg., in Bromwasser u. Br-Salzlsgg. angegeben. Als geeignetste Wellenlänge erweist sich dabei $\lambda = 463$ m μ . Zur Best. von Cl u. Br nach dieser Methode wird der Br-Geh. der Lsg. spektrophotometr. ermittelt, der gesamte Geh. an Cl u. Br titrimetr. bestimmt u. aus der Differenz die Cl-Konz. bestimmt. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 62. 319—31. 1930. Moskau, Univ., Chem. Inst. anorgan. Abt.) KLE.

C. Manneback, *Berichtigung zu meiner Arbeit: „Die Intensität und Polarisation der von zweiatomigen Molekülen gestreuten kohärenten und inkohärenten Strahlung“*. (Vgl. C. 1930. II. 356.) Berichtigung der Formeln für das Streumoment eines Moleküls. (Ztschr. Physik 65. 574. 31/10. 1930. Löwen.) LESZYNSKI.

A. Ehringhaus, *Interferenzfarben bei Kombination und Mischung von doppelbrechenden und optisch-drehenden Krystallen*. (Vgl. C. 1930. I. 488.) Durch Rechnung wird gezeigt, daß sich durch Kombination von doppelbrechenden Krystallplatten u. Keilen in Additions- u. Subtraktionsstellung Präparate herstellen lassen, deren relative Dispersionen N der Doppelbrechung sich gesetzmäßig mit dem Verhältnis der Dicken bzw. der Gangunterschiede der kombinierten Krystallplatten ändern (allgemeine Formel u. Beispiele). An Keilpräparaten aus Quarz u. Calciumdithionat wird die Übereinstimmung mit den Rechenergebnissen experimentell nachgewiesen. Die Kombinationspräparate gestatten eine Auswahl des Krystallmaterials nach guten schleiftechn. u. opt. Eig., da man zur Herst. eines Präparates mit bestimmtem N nicht mehr auf die geringe Anzahl von Krystallen angewiesen ist, welche dieses N haben. — Den Kombinationspräparaten kann man außer einem gewünschten N eine zweite gewünschte Eig. geben, z. B. einen bestimmten Gangunterschied für eine Wellenlänge. — Ferner wird eine Formel gegeben zur Berechnung des N von Mischkrystallen, welche aus der Lsg. zweier Substanzen auskrystallisieren. — Die Formeln lassen sich übertragen auf natürlich u. magnet. drehende Krystalle: Aufbau von Platten u. Keilen mit beliebigen Werten R für die Dispersion der Rotationsdoppelbrechung. Hierdurch ist es möglich, die Vorteile der für die Zuckerbest. dienenden *Polarisationsapparate* mit Quarzkeilkompensation auf die Best. von anderen drehenden Substanzen zu übertragen, welche einen von dem des Quarzes wesentlich abweichenden R -Wert haben. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 75. 179 bis 195. Okt. 1930. Göttingen.) SKALIKS.

R. E. Nyswander und **Byron E. Cohn**, *Tribothermoluminescenz*. (Vgl. C. 1930. II. 14.) In manchen Gläsern u. Krystallen wird durch Zermahlen Thermoluminescenz erzeugt; die Fähigkeit, zu luminescieren, wird durch Auswaschen mit verd. HNO_3 u. Trocknen nicht zerstört. Die Erscheinung wurde an *Fluorit*, gesintertem *Lithiumborat*, Proben gewöhnlichen klaren u. farblosen *Glasses* (dagegen nicht an chem. reinem *Bortrioxyd*) beobachtet. An geschmolzenem *Boraxglas* u. einem *Zinkboratglas* (45,5% Zn , 54,5% *Borsäure*) werden photometr. Messungen ausgeführt. Das gepulverte Material wird durch Sieben in Fraktionen verschiedener Teilchengröße zerlegt. Es ergibt sich, daß die ausgestrahlte Lichtmenge von der Teilchengröße abhängig ist u. durch Lagern nach der Zerkleinerung abnimmt. Indessen wurde die Luminescenz an feingepulvertem *Glas* noch 1 Jahr nach der Zerkleinerung beobachtet. (Physical Rev. [2] 36. 1257—60. 1/10. 1930. Univ. of Denver, Dep. of Physics.) EISENSCHITZ.

A. K. Bhattacharya und **N. R. Dhar**, *Die photochemische Reaktion zwischen Natriumnitrit und Jod*. (Vgl. C. 1930. II. 3513.) Die Rk. zwischen $NaNO_2$ u. Jod verläuft im Dunkeln bimolekular; Temp.-Koeffizient zwischen 30 u. 40°: 2,7. Temp.-Koeffizient der Lichttrk.: 2,07 (4725 Å), 2,20 (5650 Å), 2,29 (7304 Å), 2,35 (8500 Å). Die Quantenausbeute variiert von 36—119. Das Verhältnis des absorbierten Lichtes bzw. der einfallenden Strahlung zur Rk.-Geschwindigkeit variiert zwischen $\frac{1}{4}$ u. höheren Werten, u. steht in linearer Beziehung zum Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten von Licht- u. Dunkelr. — Jod läßt sich mit $Na_2S_2O_3$ in Ggw. von $NaNO_2$ titrieren, solange die $NaNO_2$ -Konz. nicht zu hohe Werte annimmt. (Journ. Indian chem. Soc. 7. 709—15. Aug. 1930. Allahabad, Univ., Chem. Lab.) LESZYNSKI.

S. Ghosh und **A. K. Bhattacharya**, *Photochemische Reduktion von Wolfram- und Molybdänsäure*. (Vgl. vorst. Ref.) Im Anschluß an die C. 1930. I. 805 referierte Arbeit wird die photochem. Red. von Wolframsäure- u. Molybdänsäuresolen in Ggw. von A. durch spektrophotometr. Verfolgung der Farbänderung unter der Einw. von Sonnenstrahlung untersucht. Die Red. ist eine Rk. nullter Ordnung — im Gegensatz zu dem Befund von WASSILJEWA (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 12 [1913]. 1), die ein monomolekulares Gesetz angibt. Im Dunkeln ist keine Red. festzustellen. — Die Geschwindigkeitskonstante von frischen Molybdänsäurepräparaten fällt im Laufe von zwei Tagen von 0,0291 auf 0,0260; Erhitzung auf 70° während der Dauer von 8 Min. läßt die Konstante aber auf 0,035 steigen, also über den Wert der frischbereiteten Sole hinaus; Vf. führen dies auf Polymerisation während des Alterungsprozesses u. Depolymerisation durch die Wärmebehandlung zurück. — Einwertige

Kationen setzen die Geschwindigkeitskonstante herab, u. zwar in steigendem Maße in der Reihenfolge: $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Rb}$. (Journ. Indian chem. Soc. 7. 717—21. Aug. 1930. Allahabad, Univ., Chem. Lab.) LESZYNSKI.

Kali Pada Basu und Nihar Chandra Roy, *Photochemische Reaktion zwischen Fettsäuren und Chlor in Tetrachlorkohlenstofflösungen*. (Vgl. C. 1930. I. 2520.) Die Kinetik der Photochlorierung von *Essigsäure*, *Propionsäure* u. *Buttersäure* wurde in weißem u. monochromat. Licht untersucht. In allen Fällen wurden monomolekulare Konstanten in bezug auf Cl gefunden, die mit der Konz. der aufzunehmenden Substanz leicht veränderlich sind. Die monomolekulare Konstante ist der Intensität der einfallenden Strahlung direkt proportional. Der Temp.-Koeffizient in blauem Licht ($436 \mu\mu$) beträgt in allen Fällen ca. 1,4. Die Quantenausbeute ist bei *Essigsäure* = 1, bei *Propionsäure* = 5, bei *Buttersäure* = 8. (Journ. Indian. chem. Soc. 7. 229—37. März 1930. Dacca, Indien, Univ.) WRESCHNER.

Alexander Deubner, *Bemerkungen zu den Arbeiten von V. Pospišil: Über eine neue Kraftwirkung des Lichtes auf die Materie*. VI. sucht die Beobachtungen von POSPIŠIL (C. 1930. I. 903) durch die Annahme zu deuten, daß die Energie zur Verstärkung der BROWNSchen Bewegung nicht von primär einfallenden, sondern von bereits einmal gestreuten Lichtquanten geliefert wird. Der Effekt ist dann also kein Transversaleffekt, sondern ein Longitudinaleffekt, der aus den Erscheinungen der Photophorese ableitbar ist. Diese Annahme liefert nicht nur die ausreichende Energie für den Effekt, sondern gibt auch die richtige Richtung, da die Streuung des Lichtes hauptsächlich dem magnet. Vektor folgt. u. erklärt weiterhin auch die stärkere Wrkg. des kurzwelligen Lichtes. (Physikal. Ztschr. 31. 909—11. 15/10. 1930. Berlin, Univ., Physikal. Inst.) LORENZ.

Thomas H. Osgood, *Lichtelektrischer Effekt und J-Phänomen*. VI. vergleicht den von MARX (vgl. MARX u. MEYER, C. 1930. II. 199 u. MARX, C. 1930. II. 1199) gefundenen lichtelektr. Effekt mit den von BARKLA im Röntgengebiet beobachteten Erscheinungen (vgl. C. 1927. I. 696). Veränderung der Zus. des einfallenden Lichtes bewirkt im ersten Fall eine Verkleinerung des Aufladepotentials, im zweiten Fall eine Änderung der Ionisation. Es zeigt sich, daß die Vers.-Ergebnisse u. die Theorie von MARX u. die Vers.-Ergebnisse u. die Theorie von BARKLA nicht übereinstimmen. (Physical Rev. [2] 35. 1407. Juni 1930. Pittsburgh, Pa., Univ., Dept. of Physics.) LOR.

J. H. de Boer und M. C. Teves, *Die Beeinflussung der lichtelektrischen Eigenschaften des Cäsiums durch Adsorption an Salzschichten*. Verss. über die Adsorption von Alkalimetallen an sublimierten, dünnen Salzschichten. Die Oberflächenionen der sublimierten Salzschichten sind fähig, durch elektr. Polarisation Dipole in neutralen Gebilden zu induzieren, wodurch diese adsorbiert werden. Dadurch, daß diese Dipole ihrerseits in neuen Moll. oder Atomen wieder Dipole induzieren können, kann eine Adsorption in mehrmolekularen bzw. mehratomaren Schichten erfolgen. Die Lichtabsorption wird durch die Polarisation stark beeinflusst; so ist *Jod* auf CaF_2 braun, *Cs* blau. Bei *Cs* verschiebt sich mit zunehmender Schichtdicke die Absorption nach Violett. Die auf CaF_2 oder BaF_2 adsorbierten *Cs*-Schichten zeigen in weißem Lichte eine lichtelektr. Empfindlichkeit, welche mit zunehmender adsorbierter Menge bis zu einem Maximum steigt, um dann mit zunehmender Schichtdicke wieder zu fallen u. schließlich konstant zu werden. Als Funktion der Wellenlänge zeigen diese Schichten ein Maximum, das sich mit zunehmender Schichtdicke nach Violett verschiebt. Die Grenzwellenlänge liegt bei einer dünnen *Cs*-Schicht auf CaF_2 bei ungefähr 7000 Å, auf BaF_2 bei ungefähr 7300 Å — in Übereinstimmung mit der stärkeren Polarisation von seiten des BaF_2 . Mit zunehmender Schichtdicke verschiebt sich diese Grenzwellenlänge nach Violett u. liegt bei beiden Salzen bei etwa 6400 Å. Durch Abdampfen der äußeren *Cs*-Schichten sind diese Verschiebungen rückgängig zu machen. Wenn *Cs* auf Cs_2O adsorbiert wird, ist die Grenzwellenlänge stark nach Rot verschoben u. liegt zwischen 1 u. $1,2 \mu$; das Maximum der Empfindlichkeit liegt bei etwa 6100 Å. Mit CaF_2 u. BaF_2 als Unterlage wird die photoelektr. Empfindlichkeit des in monomolekularer Schicht adsorbierten *Cs* von $0,17 \cdot 10^{-6}$ Amp./Lumen auf $1,6 \cdot 10^{-6}$ Amp./Lumen gesteigert. Für *Cs* auf Cs_2O ergibt sich eine Steigerung bis auf $12 \cdot 10^{-6}$ Amp./Lumen; diese Zelle hat demnach schon eine recht gute Quantenausbeute; es wird auf ungefähr 50 eingestrahelte Quanten ein Elektron emittiert. (Ztschr. Physik 65. 489—506. 31/10. 1930. Eindhoven, Natuurk. Lab. d. N. V. PHILIP's Gloeilampenfabr.) LESZYNSKI.

Alfred Landé, Vorlesungen über Wellenmechanik, geh. an d. Staatsuniversität zu Columbus U. S. A. Leipzig: Akadem. Verlagsges. (IV, 132 S.) 8°. M. 9.50.
 Fritz Reiche, The quantum theory. London: Methuen 1930. (218 S.) 8°. 6 s. net.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

J. V. Atanasoff, Die Dielektrizitätskonstante von Helium. Berechnung der DE. von He nach der quantenmechan. Störungstheorie. Für das He-Problem hat HYLLEAAS (C. 1929. II. 127) das RITZsche Verf. mit gutem Erfolg angewendet. Das Verf. wird fortgebildet, um die Störung des He durch ein elektr. Feld zu berechnen. Wie in der gewöhnlichen Störungstheorie, werden Eigenwert u. Eigenfunktionen nach Potenzen der Feldstärke entwickelt. Unter Verwendung der Ergebnisse von HYLLEAAS erhält Vf. die Koeffizienten der ersten Potenz der Feldstärke in der Eigenfunktion u. des quadrat. Gliedes im Eigenwert. Aus diesem ergibt sich (in 3. Näherung) die DE. von He zu 1,000 0665, während der experimentelle Wert 1,000 070 beträgt. Für eine genauere Rechnung wäre eine besonders genaue Kenntnis des ungestörten He erforderlich. (Physical Rev. [2] 36. 1232—42. 1/10. 1930. Univ. of Wisconsin, Dep. of Phys.) EITZ.

John Warren Williams, Die Dielektrizitätskonstanten binärer Gemische. X. Die Dipolmomente einfacher Derivate des Cyclohexans und Dioxans. (VIII. vgl. 1928. II. 2107.) Es werden in der üblichen Weise bestimmt die Dipolmomente von Cyclohexan, Methylcyclohexan (beide 0), Chlor- u. Bromcyclohexan (beide $2,3 \cdot 10^{-18}$ e.s.E.), Cyclohexanon (2,8), Cyclohexanol (1,9), 1,4-Dioxan (0,4), 2-Methylcyclohexanol (1,95), 3- u. 4-Methylcyclohexanol (beide 1,9) u. Cyclohexancarbonsäure (0,9). Bei Substitution durch Methyl verhält sich also Cyclohexan anders als Bzl., Substitution von Cl, Br u. OH führt Cyclohexan in ein stärker polares Mol. über als Bzl. u. Methan. Es ist nicht sicher, ob nicht der Wert für Cyclohexancarbonsäure (wie der für Benzoesäure) durch Assoziation entsteht ist. Die Methylcyclohexanole dürften nicht ganz frei von Stellungs-isomeren gewesen sein. — Vf. gibt einige Verbesserungen seiner bekannten Apparatur in Diagrammen an u. bestimmt noch die DEE. (bei 25°, Frequenz 10^6) von Cyclohexan (2,0), Methylcyclohexan (2,1), Dioxan (2,2), Chlorcyclohexan (7,6), Bromcyclohexan (7,9), Cyclohexanol (15,0), Cyclohexanon (18,1). (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 1831—37. Mai 1930. Schenectady, New York, General Electric Co.) BERGMANN.

John Warren Williams, Die Dielektrizitätskonstanten binärer Gemische. XI. Verwendung von Dioxan als Lösungsmittel für Dipolmessungen. (X. vgl. vorst. Ref.) Nachdem Vf. (vgl. vorst. Ref.) festgestellt hat, daß Dioxan, das als ausgezeichnetes Lösungsm. schon längere Zeit bekannt ist, nur das Moment $0,4 \cdot 10^{-18}$ e.s.E. hat, untersucht er seine Fähigkeit, als Lösungsm. für Dipolmessungen zu dienen. Für Chlorbenzol, W., Chlorcyclohexan ergeben sich ziemlich genau dieselben Dipolmomente (1,5, 1,9, 2,3) wie in Bzl.; das Moment von Phthalsäurediäthylester ist in Dioxan ($2,8 \cdot 10^{-18}$) vielleicht etwas größer als in Bzl., wo es zu $2,7 \cdot 10^{-18}$ e.s.E. bestimmt wird. Infolge der beiden „akt.“ Zentren im Mol. ist prinzipiell die Möglichkeit gegeben, daß gel. Moll. orientiert werden; ferner bildet Dioxan leicht Mol.-Verbb., die natürlich das Resultat fälschen könnten. Immerhin kann Dioxan als Lösungsm. für Dipolmessungen (wenigstens orientierender Art) verwendet werden, besonders dann, wenn die betreffenden Substanzen in den üblichen Lösungsm. zu weniger als 1% l. sind. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 1838—41. Mai 1930. Schenectady, New York, Unters.-Lab. der General Electric Comp.) BERGMANN.

P. N. Ghosh und B. D. Chatterjee, Eine Untersuchung der Hochfrequenzentladung. Teil II. CH_4 , CH_3Cl , CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, CCl_4 . (I. vgl. C. 1930. II. 1505; vgl. auch C. 1929. II. 3215.) Ausdehnung der Unters. auf die Dämpfe der in der Überschrift genannten Verbb. (Ztschr. Physik 65. 102—06. 8/10. 1930. Calcutta, Applied Physics Lab., Univ. Coll. of Science and Techn.) LESZYNSKI.

M. Steenbeck, Ein Beitrag zum Verhalten kurzer Wechselstromlichtbogen während des Stromnulldurchganges. Deutung von mit einem BRAUNSSchen Rohr aufgenommenen Diagrammen. Wenn bei widerstandsbelasteten kurzen Wechselstromlichtbogen während des Nulldurchganges die Absenkung der Elektrodenspannung genügend rasch gegen die Entionisierung des Gasraumes u. die Abkühlung der Elektroden erfolgt, so fließt auch noch bei Spannungen unterhalb der n. Bremsspannung ein unselbständiger Bogenstrom. Nach dem Strom- u. Spannungsnulldurchgang erfolgt die Entionisierung des Gasraumes besonders rasch wegen der wieder ansteigenden Spannungen; zwischen den Elektroden fließt dann ein mit der Zeit bis auf Null abfallender Sättigungsstrom, der bedingt wird durch die fortschreitende Verarmung der Gasreste an positiven

Ionen u. den dadurch eintretendem Mangel positiver Raumladungen zur Kompensierung der negativen Raumladung des von der glühenden Kathode emittierten Elektronenstromes. Dieser kann erst dann fließen, wenn die Elektrodenspannung wieder so hoch geworden ist, daß durch Stoßionisation neue positive Raumladungen gebildet werden können. (Ztschr. Physik **65**. 88—91. 8/10. 1930. Berlin-Siemensstadt, Wiss. Abt. d. SIEMENS-SCHUCKERT-Werke A.-G.)

LESZYNSKI.

Overton Luhr, *Die Rekombination von Ionen in Luft und in Sauerstoff in Beziehung zur Natur der Gasionen*. VI. verwendet die leicht abgeänderte Methode u. Apparatur von MARSHALL (vgl. C. **1930**. I. 1600). Die Berechnung der Vers.-Ergebnisse wird so durchgeführt, daß der Rekombinationskoeffizient α als Funktion des Alters der Ionen (statt wie bisher als Funktion der Zeit nach Aussetzen der Bestrahlung) bestimmt werden kann. So berechnet, fällt α nicht auf einen konstanten Wert ab, wie MARSHALL fand, sondern fällt dauernd weiter. In reinem O₂ liegen die Werte von α nur wenig höher als in Luft. — Die Ergebnisse werden in gleicher Weise wie bei MARSHALL durch Bldg. von Ionen aus Elektronen u. Verunreinigungen gedeutet. Wenn die störenden Einflüsse — nicht-zufällige Verteilung der Ionen u. Ggw. von Verunreinigungen — gering sind, dann hat α den Wert $1,4 \pm 0,1 \cdot 10^{-6}$, ein Wert, der dem bisher angenommenen naheliegt, u. der als der Absolutwert von α bei zufälliger Verteilung der Ionen u. einem Alter der Ionen von weniger als 0,1 Sek. angesehen werden kann. (Physical Rev. [2] **35**. 1394—1404. Juni 1930. Univ. of California, Physical Labor.)

LORENZ.

O. S. Duffendack und **L. B. Headrick**, *Stöße zweiter Art und ihr Einfluß auf das Feld der positiven Kolonne einer Glimmentladung in Mischungen von Edelgasen und Quecksilberdampf*. Vortrag. Vif. untersuchen das elektr. Feld der positiven Kolonne u. die Spektren bei Glimmentladungen in Mischungen He-Ne, He-Ar u. Ne-Ar u. Mischungen der Edelgase mit Hg-Dampf. Die elektr. u. spektralen Eigg. der positiven Kolonne lassen sich durch Stöße zweiter Art zwischen den metastabilen Atomen oder den Ionen des einen Gases mit den n. oder metastabilen Atomen des andern Gases erklären. Um einen möglichst großen Effekt durch die Zugabe einer kleinen Menge des andern Gases zu erzielen, ist es notwendig, daß dichte Resonanz zwischen den metastabilen Zuständen der Atome des Hauptgases u. der des Zusatzgases besteht. Zugabe von 0,15% Ar in Ne bewirkt merkliches Anwachsen des elektr. Feldes u. Erscheinen des Ar I-Spektrums auf Kosten des Ne I-Spektrums, während die Zugabe von 10% Ne zu Ar prakt. ohne Einfluß ist. (Physical Rev. [2] **35**. 1421. Juni 1930. Univ. of Michigan.)

LORENZ.

Alfred Hettich, *Piezoelektrische Versuche nach dem Prinzip der Methode von Giebe und Scheibe*. Die von GIEBE u. SCHEIBE (C. **1926**. I. 317) angegebene Methode zum Nachweis piezoelekt. Erregbarkeit läßt sich im Verein mit Temp.-Variation in geeigneten Fällen zur Unters. von Modifikationsübergängen heranziehen. Es wird eine vereinfachte, sehr wirksame Schaltung für die Ausführung des GIEBE-SCHIEBESchen Vers. beschrieben. — *Pentaerythrit* verliert beim Erhitzen bis zu den höchsten anwendbaren Temp. seine Piezoelektrizität nicht. *KJO₃* ist piezoelekt. u. kann daher nicht monoklin prismat. sein; der GIEBE-SCHIEBE-Vers. lieferte hier ferner Anzeichen einer Umwandlung zwischen 140 u. 150°. *CCl₄* bei — 80° ist wahrscheinlich nicht piezoelekt. *Campher* scheint bei tiefen Temp. in — eine andere Modifikation überzugehen. Bei *Hexamethylentetramin* zeigte der Erhitzungsvers. zunächst ein leichtes Anwachsen des piezoelekt. Effektes, bei Temp. über 200° dagegen eine beträchtliche Abchwächung, beim Abkühlen trat der Effekt wieder in ursprünglicher Stärke auf; der Kältevers. ergab eine erhebliche Steigerung, schon einige Grade unter Null, der Effekt blieb bis zur tiefsten, mit CO₂-Ä.-Mischung erreichbaren Temp. bestehen. (Ztschr. Physik **65**. 506—11. 31/10. 1930. Baltimore, The JOHNS HOPKINS Univ., Chem. Dep.)

LESZYNSKI.

Theodore Soller, *Die Geschwindigkeitsverteilung der Sekundärelektronen aus Molybdän*. Eine Experimentalunters. der Sekundärelektronen aus Mo wurde unter folgenden Gesichtspunkten durchgeführt: Einfluß adsorbierter Gases auf die Geschwindigkeitsverteilung, wobei Mo infolge seines hohen F. besonders zur Entgasung geeignet ist; Steigerung des Vakuums; Messung des Primärstrahls. Die Primärgeschwindigkeit wird 7,5—100 V variiert. Die Intensitäts-Spannungskurve hat, wie bei anderen Metallen, ein flaches Maximum der Sekundärelektronen bei niederen Spannungen u. eine hohe Spitze der „reflektierten“ Elektronen bei ca. 2 V unterhalb der Primärspannung. 20-std. Entgasen bei 850° ändert die Verteilungskurve nur wenig; nach

41-std. Erhitzen auf 1250° wird das Maximum bei niedriger Spannung abgeschwächt, das bei hoher Spannung verstärkt. Die maximale Intensität der „reflektierten“ Elektronen zeigt als Funktion der Primärspannung mehrere Maxima. (Physical Rev. [2] **36**. 1212 bis 1220. 1/10. 1930. Amherst College, Dep. of Physics.)

EISENSCHITZ.

W. Meissner und **H. Franz**, *Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium*. IX. *Supraleitfähigkeit von Carbiden und Nitriden*. (VIII. vgl. C. 1930. II. 1668.) Ausführliche Wiedergabe der Messungen an Carbiden u. Nitriden, über die zum Teil schon C. 1930. II. 2876 berichtet wurde. Im einzelnen wurden untersucht: VN, TiN, ZrN, ein TiN-ZrN-Mischkristall, ScN, CdO, Mo₂O₃, WO₂, VC, TiC, WC, Mo₂C, MoC, TaC, NbC. Die Supraleitfähigkeitseigg. der Carbide u. Nitride werden zu den Kristallstrukturen der Verb. u. der betreffenden Metalle, sowie zu den Werten des spezif. Widerstandes der Verb. u. Metalle in Beziehung gesetzt. Es ergibt sich, daß die Supraleitung bei den Verb., deren Metallkomponenten an sich supraleitend werden, bei einer wesentlich höheren Temp. eintritt, als bei den Metall selbst. Dagegen ist der spezif. Widerstand der meisten Verb. erheblich größer, als der ihrer Metallkomponenten. An eine bestimmte Kristallform ist die Supraleitung nicht gebunden; wenn auch die Mehrzahl der supraleitenden Verb. flächenzentriertes kub. Gitter besitzt, so werden doch auch einige Verb. supraleitend, die ein hexagonales Gitter besitzen. Beim Übergang vom Metall zur Verb. bleibt die Kristallform im allgemeinen nicht erhalten; unter den Metallen kristallisiert keins mit flächenzentriertem kub. Gitter, während die Verb. zum großen Teil Steinsalztypus besitzen. — Am Beispiel des TaC wird gezeigt, daß nicht nur die Gitterkonstante bei der Verb. größer ist als beim reinen Metall, sondern auch der kleinste Abstand unter den Metallatomen; dies ist bemerkenswert mit Rücksicht auf die vielfach vertretene Ansicht, daß die Supraleitung dadurch zustande kommt, daß die Elektronenbahnen im supraleitenden Zustand des Metalles direkt von einem Atom zum anderen übergehen; hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, daß die benutzten Werte für die kleinsten Atomabstände nur für Zimmertemp. gelten, es scheint indes nicht so, als ob bei niedriger Temp. bzgl. des kleinsten Abstandes das Gegenteil von dem der Fall ist, was bei Zimmertemp. gilt. — Nimmt man an, daß die Supraleitfähigkeit dadurch zustande kommt, daß die freien Elektronen nicht mehr ihre kinet. Energie an die Atome oder Atomreste abgeben können, so wäre es sehr bemerkenswert, daß dies sowohl bzgl. der Metallatome, wie bzgl. der N- oder C-Atome zutrifft; Analoges gilt auch bzgl. der C. 1930. I. 802 festgestellten Supraleitfähigkeit des CuS. (Ztschr. Physik **65**. 30—54. 8/10. 1930. Berlin-Charlottenburg, Physikal.-Techn. Reichsanst.)

LESZYNSKI.

W. Meissner, *Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium*. X. *Elektrischer Widerstand einiger Legierungen*. (IX. vgl. vorst. Ref.) Es wird der elektr. Widerstand bei den Temp. des fl. He für die von SEEMANN (C. 1930. II. 1345) untersuchten vorbehandelten *Cu-Au-Legierungen* u. für die von KAYA u. KUSSMANN (C. 1930. I. 803) untersuchte anomale elektr. u. magnet. Verh. zeigende *Ni-Mn-Legierung* bestimmt. Supraleitung wurde nicht festgestellt. (Ztschr. Physik **64**. 581—83. 10/9. 1930. Berlin-Charlottenburg, Physikal.-Techn. Reichsanst.)

LESZYNSKI.

Theodor Skutta, *Über die elektrische Leitfähigkeit von Stahl und Nickel bei hohen Gasdrücken*. Der Innenmantel von Stahl- u. Nickelrohren wurde H₂ unter variablen Überdrücken (bis 30 at) ausgesetzt; innerhalb jedes Druckbereiches wurden die Rohre kurze Zeit geglüht, dann wurde nach Abkühlung der elektr. Widerstand der Rohre gemessen. Die durch die angegebene Behandlung aktivierten Rohre wurden ferner mit N₂ unter Normaldruck beladen. — Bei der Einw. des H₂ entsteht vermutlich eine stabile Lsg. Stahl-(Eisen)-Wasserstoff; worauf eine andauernde Erhöhung des Widerstandes des untersuchten Rohres hinweist. Der Widerstand der aktivierten Stahlrohre wird durch Beladung mit N₂ unter Normaldruck bedeutend erhöht. — Im System Ni-H₂ scheint sich eine instabile Lsg. zu bilden; es tritt beim nichtaktivierten Ni eine weitgehende Verminderung des Widerstandes auf. Dagegen nehmen aktivierte Ni-Rohre N₂ auf, worauf aus der Widerstandserhöhung geschlossen werden kann. (Ztschr. Physik **65**. 385—403. 22/10. 1930. Wien, III. Physikal. Inst. d. Univ.)

LESZYNSKI.

G. E. Davis und **Gilbert Greenwood**, *Änderungen im spezifischen Widerstand von Aluminium*. Vortrag. Neue Messungen an Al-Drähten bestätigen die Ergebnisse früherer Untersuchungen über die Zunahme des Widerstandes von Al bei der Kaltbearbeitung. Nach TAMMANN ist dies durch Orientierung der Kristallite zu erklären; diese Orientierung zeigt sich in der Fasertextur der gezogenen Drähte, setzt jedoch elektr. Anisotropie der Metallkristalle voraus, wie sie für das kub. kristallisierende

Al unwahrscheinlich ist. Außerdem zeigen Al-Drähte, die bis zum Verschwinden der Widerstandsvergrößerung angelassen sind, gleichfalls Fasertextur. Weiter wurde der Grund für die Widerstandsänderungen in Gitterstörungen durch die Kaltbearbeitung gesucht. Nach VAN ARKEL bewirken Gitterstörungen solcher Art Abnahme der Auflösung des $K\alpha$ -Dubletts; nach den Verss. der Vif. sind die $K\alpha_1$ - u. die $K\alpha_2$ -Linien in angelassenem Al u. in Al, das in verschiedenem Grade k. bearbeitet ist, gleich scharf getrennt. DEHLINGER diskutiert Störungen, die sich nur über sehr kleine Gebiete des Gitters erstrecken, möglicherweise nur längs den Teilchenoberflächen. Solche Störungen würden keine Abnahme der Dublett-Auflösung bedingen u. sind vielleicht für die Vergrößerung des Widerstandes verantwortlich. (Physical Rev. [2] 35. 1429. Juni 1930. Univ. of Rochester.)

LORENZ.

L. W. Nordheim, *Eine Theorie des Widerstandes von Legierungen*. Vortrag. Nach der neuen Theorie der metall. Leitfähigkeit (SOMMERFELD-HOUSTON-BLOCK) ist der Widerstand in einem Leiter bedingt durch eine Unvollständigkeit des Kristallgitters. Der gew. Widerstand der Metalle folgt aus der Wärmebewegung der Metallionen u. ist temperaturabhängig. Bei Legierungen besteht eine zusätzliche Störung in der irregulären Verteilung der Komponenten. Diese Störung kann berechnet werden u. gibt den zusätzlichen Widerstand, der temperaturunabhängig ist. Viele Beobachtungen über den Widerstand von Metallen lassen sich nach dieser Anschauung leicht erklären. (Physical Rev. [2] 35. 1430. Juni 1930. Göttingen, Univ.)

LORENZ.

W. J. Davies und E. J. Evans, *Die elektrische Leitfähigkeit verdünnter Natrium-amalgame bei verschiedenen Temperaturen*. Die elektr. Leitfähigkeit von 11 Na-Amalgamen (0,307—5,27 Atom %) werden bei 0, 20, 78,4, 100, 185° gemessen; einzelne Messungen werden bei Temp. bis ca. 300° vorgenommen. Mit steigender Konz. nimmt die Leitfähigkeit erst ab, bleibt dann annähernd konstant u. wächst weiterhin wieder an. Die Minima der Leitfähigkeit sind schlecht reproduzierbar. Der Temp.-Koeffizient ist größer als der des Hg; er wächst mit steigender Temp. u. Konz. (Philos. Magazine [7] 10. 569—99. Okt. 1930. Univ. College of Swansea, Phys. Dep.)

ERTZ.

H. Possner, *Konzentrations- und Spannungseffekt der Leitfähigkeit wässriger Elektrolytlösungen in Gegenwart von Rohrzucker*. Der Zweck der Arbeit ist, die DEBYE-ONSAGERsche Theorie an einem Lösungsm. hoher Zähigkeit, wofür Rohrzucker gewählt wurde, nachzuprüfen. Die Abhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit von der Äquivalentkonz. vollzieht sich bis zu relativ hohen Konz. der Salze nach dem KOHL-RAUSCHSchen Wurzelgesetz. Im Gültigkeitsbereich des Wurzelgesetzes stimmt auch der Konzentrationseffekt befriedigend mit der DEBYE-ONSAGERschen Theorie überein. Das gleiche gilt für den Spannungseffekt, der gut mit der ONSAGER-BLUMENTRITTSchen Theorie übereinstimmt. Bei höheren Konz. der Elektrolyte kommen Abweichungen vor, ebenso auch bei stärkeren Feldern. Der Grenzeffekt konnte nur in einigen Fällen genügend sicher extrapoliert werden, in denen er hinreichend mit dem Konzentrationseffekt übereinstimmte. Der Zeiteffekt ist bei kurzen Stoßzeiten ziemlich groß. Bei den Unters. wurde eine lange Stoßzeit von $6 \cdot 10^{-6}$ sec. gewählt, so daß der Zeiteffekt die Ergebnisse nicht fälschte. (Ann. Physik [5] 6. 875—902. 8/10. 1930. Jena, Physikal. Inst. d. Univ.)

ERBE.

H. R. Moore und W. Blum, *Leitfähigkeit und Dichte von Chromsäurelösungen*. Leitfähigkeit u. D. von CrO_3 -Lsgg. wurden untersucht bis zu Konz. von 10 Mol./l. Die D. ist prakt. eine lineare Funktion der Konz. Die Leitfähigkeit steigt bis zu einem Maximum bei 4—5 Moll. je nach der Temp. u. sinkt dann wieder. (Bureau Standards Journ. Res. 5. 255—64. Aug. 1930. Washington.)

WRESCHNER.

Ulick R. Evans, *Die Passivität von Metallen*. IV. *Der Einfluß von Säuren bei Passivität und Korrosion*. (III. vgl. C. 1930. II. 204.) $\frac{1}{10}$ -mol. CrO_3 entwickelt aus Na_2CO_3 oder $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ kein CO_2 , löst frischgefälltes $\text{Fe}(\text{OH})_3$ auch bei mehrtägiger Einw. nicht u. ist auf die Hitzeanlauffarben von Fe innerhalb 24 Stdn. ohne Einfluß. Gemischte Lsgg. von H_2SO_4 u. CrO_3 greifen Fe unter Bldg. von $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ u. $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ rasch an; bei konstanter H_2SO_4 -Konz. nimmt der Angriff mit der Konz. der als Depolarisator wirkenden CrO_3 , bei konstanter CrO_3 -Konz. mit der H_2SO_4 -Konz. zu. H_2SO_4 -Lsgg. zerstören die Oberflächenfilme von in der Hitze angelaufenem Fe rasch; die dickeren Filme lösen sich jedoch vor ihrer vollständigen Zerstörung in Flocken vom Metall ab u. werden dann von der H_2SO_4 ($\frac{1}{10}$ -mol.) prakt. nicht mehr gel.; die rasche Zerstörung der Filme in Berührung mit dem Fe beruht daher wahrscheinlich auf der Bldg. von kurzgeschlossenen Zellen $\text{Fe} | \text{Säure} | \text{Fe}(\text{OH})_3$ an den Rissen des Films. Die Hitzeanlauffarben von Fe bleiben während 24 Stdn. in $\frac{1}{100}$ -mol. $\text{H}_2\text{SO}_4 + \frac{1}{10}$ -mol. CrO_3

unverändert, in $\frac{1}{100}$ -mol. H_2SO_4 allein merkliche Veränderung in 5 Sek. Das Verh. von Fe-Anoden, die vorher eine oxydierende Behandlung erfahren hatten, in $\frac{1}{10}$ -mol. H_2SO_4 (Verb. der Elektroden mit der Batterie vor dem Eintauchen in die Fl.) wird untersucht. Bei Anoden aus durch Erhitzen an der Luft angelautem Fe sofort beim Eintauchen O_2 -Entw., keine Korrosion u. Farbänderung der Anode; kurze Stromunterbrechung vertreibt die Passivität nicht. Wird der Strom längere Zeit unterbrochen, aber wieder geschlossen, wenn der Oberflächenfilm nur teilweise zerstört ist, Ablösung des Films in Flocken, die sich gegen Reagenzien ebenso wie die nach der J_2 -Methode isolierten Filme verhalten. Bei nichterhitzten, der Luft ausgesetzten Fe-Anoden unregelmäßiges Verh.; mit $\frac{1}{10}$ -mol. K_2CrO_4 - oder $-CrO_3$ -Lsgg. 5 Tage behandelte Anoden waren stets passiv. Die Einwände gegen die „Filmtheorie“ der anod. Passivität in Säurelsgg. sind mithin so zu beantworten, daß die Behauptung der raschen Zerstörung der Oxydfilme auf Fe für gewöhnliche aber nicht für anod. Bedingungen gilt; die Natur des Films beeinflusst nur dann die Zeit bis zum Auftreten der Passivität nicht, wenn der Film vor Einschaltung des Stromes weggel. ist; anod. passiviertes Fe verhält sich anders als durch CrO_3 -Lsg. passiviertes, weil ersteres eine O_2 -Überladung besitzt, die den Film im vollständig oxydierten Zustande erhält. Wenn die einer oxydfreien, zunächst rasch gel. Fe-Anode nächstgelegene Fl.-Schicht mit $FeSO_4$ gesätt. ist, wird das Fe analog Pb durch eine oberflächliche Sulfatschicht geschützt; von diesem Stadium an wird der Strom zur O_2 -Bldg. aufgewandt, trotzdem die O_2 -Blasen die Fl. unter Beseitigung der gesätt. Schicht umrühren; inzwischen ist das Fe mit O_2 so überladen, daß bei hohen Stromdichten ein unter anod. Bedingungen durch die Säure nicht gel. Oxydfilm auf der Oberfläche entsteht u. aufrecht erhalten wird; kurze Stromunterbrechung bedingt keinen Verlust der Passivität, wahrscheinlich, weil die O_2 -Überladung Red. zu dem rasch l. niederen Oxyd verhindert. — Bei der Kondensation von W.-Tröpfchen auf Fe entwickeln einige Rost, andere bleiben klar, unabhängig von der Ggw. von CO_2 ; die klaren können ohne Rostentw. im CO_2 -Strom getrocknet werden. HCl -Dämpfe rufen rasches Rosten hervor. Aus NH_3 -Lsgg. dest. Tropfen verursachen keinen eigentlichen Rost, offenbar wegen der Ggw. von genug Alkali zur Herabdrückung der Löslichkeit von $Fe(OH)_2$; nach Verdunsten der Tropfen jedoch Interferenzfarben. Best. des Gewichtsverlustes von Fe in dest. W., gesätt. wss. CO_2 -Lsg., $\frac{1}{20}$ -mol. K_2SO_4 bzw. H_2SO_4 . Gewichtsverlust in der CO_2 -Lsg. größer als in W., aber viel kleiner als in der H_2SO_4 -Lsg. Zuerst bewirkt CO_2 eine geringe Korrosion unter H_2 -Entw., die aber unter Anstieg von p_H bald aufhört; das gebildete $Fe(HCO_3)_2$ liefert an der W.-Linie $Fe(OH)_3$, das die Diffusion von O_2 u. den Angriff des Fe vom O_2 -Absorptionstypus verhindert. Die Annahme einer cycl. Regeneration des CO_2 (CRUM BROWN, Journ. Iron Steel Inst. II. 129 [1888]) ist irrig. CO_2 -Lsg. ist nicht gefährlich korrodierend; Ggw. von überschüssiger CO_2 in hartem W. kann jedoch die Abscheidung von Ca-Verbb., die sonst die Einw. zum Stillstand bringen, verhindern. (Journ. chem. Soc., London 1930. 478—92. März. Cambridge, Univ.) KRÜGER.

Emrys Howells, *Die statistische Theorie des Para- und Diamagnetismus*. Vf. behandelt den Para- u. Diamagnetismus nach der klass. Statistik unter etwa gleichen Annahmen wie früher GANS. Der Paramagnetismus erscheint in einem temperaturabhängigen, der Diamagnetismus in einem temperaturunabhängigen Glied. Die Temp.-Abhängigkeit ergibt sich genähert der reziproken Temp. linear, u. zeigt bei tiefen Temp. u. starkem Molekularfeld Abweichungen davon, die mit der Erfahrung im Einklang sind. Durch Anwendung der Quantentheorie wird eine weitere Verbesserung erzielt. (Philos. Magazine [7] 10. 698—711. Okt. 1930.) EISENSCHITZ.

Kotarô Honda, *Über die ferromagnetischen Theorien von P. Weiss und W. Heisenberg*. Die Theorien des Ferromagnetismus von WEISS u. HEISENBERG werden von der Erfahrung nicht bestätigt. (Ztschr. Physik 63. 141—48. 7/7. 1930. Sendai.) LESZYNSKI.

J. R. Ashworth, *Die Beziehungen der magnetischen und thermischen Konstanter ferromagnetischer Körper*. Zusammenfassender Bericht. (Philos. Magazine [7] 10. 681—94. Okt. 1930.) EISENSCHITZ.

Walther Gerlach, *Über das magnetische Charakteristikum des Eisenkrystalls*. Kurze Stellungnahme auf Grund von alten u. neuen Verss. zu verschiedenen Einwänden. — Über die Größe der Remanenz von Einkristallen scheint überhaupt keine eindeutige Aussage möglich. Die Koerzitivkraft konvergiert gegen Null, je mehr das Krystallgitter chem. u. physikal. rein ist. Die Koerzitivkraft stellt also ein Maß für Spannungen irgendwelcher Art im Innern des Krystallindividuums dar, sei es im Krystallgitter,

sei es an den Korngrenzen. (Ztschr. Physik 64. 502—06. 4/9. 1930. München, Physikal. Inst. d. Univ.) SKALIKS.

Friedrich Groß, *Über die Widerstandsänderung von dünnen Wismuttschichten im Magnetfelde.* (Vgl. auch C. 1930. II. 3699.) Im Magnetfeld wird die Widerstandsänderung von blanken u. grauen Bi-Schichten in Abhängigkeit von Herstellungsart, Dicke (bis $6\ \mu$) u. Lage relativ zu den magnet. Kraftlinien untersucht. Der spezif. Widerstand der Schichten u. ihre Widerstandsänderung im Magnetfelde nehmen scheinbar mit zunehmender Schichtdicke bis zu Grenzwerten zu. Die Grenzwerte werden um so eher erreicht u. liegen um so höher, je höher die Temp. ist, die während der Herst. an der Auffangplatte geherrscht hatte. Der kleinste beobachtete Wert für den spezif. Widerstand war $1,6 \cdot 10^{-4}$; der größte Wert der Widerstandsänderung (Magnetfeld 28 800 Gauß) war 99% gegenüber 140% einer Bi-Spirale. Derartige Schichten erlauben eine „punktförmige“ Ausmessung des Feldes. — Die Schichten wurden *mikroskop.* u. *röntgenograph.* untersucht: Mit wachsender Schichtdicke wächst die Korngröße, daher werden dicke Schichten evtl. rauh u. grau. Bei erhöhter Temp. der Auffangplatte ($< 270^\circ$, F. von Bi) vereinigen sich die Körner zu größeren Konglomeraten, die Schichten werden glatt u. blank. Wird die Temp. an der Auffangplatte über 270° gesteigert, so werden die Schichten bei der mit der Abkühlung eintretenden Krystallisation grau u. uneben. Für das verschiedene Verh. der Schichten kann nicht die Korngröße die primäre Ursache sein, vielmehr steigt mit der Zahl der Körner infolge okkludierter Gase die Zahl der weniger gut leitenden Kontaktstellen zwischen den Körnern u. verursacht einen Zusatzwiderstand, der sich im Magnetfeld nicht ändert. — Alle Schichten sind kristallin, amorphes Bi wurde nicht gefunden. Die Abhängigkeit der Widerstandsänderung von der Lage der Schicht relativ zu den magnet. Kraftlinien erklärt sich durch Fasertextur der Schichten nach der (1 1 1)-Ebene. Durch geeignete Wahl der Temp.-Verhältnisse an der Auffangplatte während der Herst. der Schicht kann man ihre Textur beeinflussen. (Ztschr. Physik 64. 520—36. 4/9. 1930. Berlin, Physikal. Inst. d. Landwirtschaftl. Hochschule.) SKALIKS.

Alex. Cisman, *Beiträge zum Studium des Barkhauseneffekts.* Es wurde der BARKHAUSEN-Effekt in kreisförmigen Scheiben aus ferromagnet. Stoffen, die man in einem Magnetfeld dreht, untersucht u. dabei festgestellt, daß es einen toten Winkel gibt, innerhalb dessen eine hin- u. hergehende Scheibe keinen BARKHAUSEN-Effekt ergibt. Dieser Winkel ist unabhängig von der Geschwindigkeit der Bewegung, jedoch abhängig von der Feldstärke, mit deren Zunahme er sich asymptot. dem Werte Null nähert. Der BARKHAUSEN-Effekt nimmt bei einer bestimmten, von der Umdrehungszahl unabhängigen Feldstärke, die weit unterhalb der Sättigungsgrenze liegt, ein Maximum an. Bei konstanter Feldstärke nimmt der Effekt mit der Umlaufgeschwindigkeit zu. In Scheiben, die wegen des ferromagnet. Verh. des Materials nur einen äußerst schwachen BARKHAUSEN-Effekt ergeben, können bestimmte geometr. Unsymmetrien diesen Effekt bedeutend verstärken. (Ann. Physik [5] 6. 825—51. 8/10. 1930. Dresden, Inst. f. Schwachstromtechnik.) ERBE.

Witold Jazyna (Jacyno), *Die thermodynamische Wirkung und Gegenwirkung.* Es wird aus der Forderung der Unabhängigkeit der Energiegleichung von der „thermodynam. Koordination“ (Wahl der Arbeitskörper u. der Wärmequelle) die Gleichheit zwischen den therm. Reibungswärmen von Wärmequelle u. Arbeitskörper erhalten, d. h. das Gesetz der thermodynam. Wrkg. u. Gegenwrkg. aufgestellt. (Ztschr. Physik 65. 571—73. 31/10. 1930. Leningrad, Technolog. Inst.) LESZYNSKI.

James A. Beattie, *Eine rationale Grundlage für die thermodynamische Behandlung der Mischungen realer Gase.* Vortrag. Unter zwei Annahmen, von denen sich die eine auf die isotherme Änderung der Energie der reinen Gase, die andere auf die isotherme Änderung des Verhältnisses des Gleichgewichtsdruckes eines Gases in einer Mischung zum Gesamtdruck, multipliziert mit dem Molenbruch des Gases, bezieht, läßt sich zeigen, daß bei unendlich geringen Drucken für alle realen Gase folgende Gesetzmäßigkeiten bestehen: 1. die Gesetze von BOYLE u. von AVOGADRO; 2. Energie, Entropie, Wärmehalt u. thermodynam. Potential einer Gasmischung sind gleich den Summen der entsprechenden Quantitäten der Komponenten mit dem gleichen Wert für Vol., Temp. u. chem. Potential wie in der Mischung; 3. Energie u. Wärmekapazität der Gase u. der Gasmischungen sind Funktionen allein der Temp.; 4. $p v = n RT$ für reine Gase u. $p v = \Sigma(n_i) RT$ für Gasmischungen. (Physical. Rev. [2] 35. 1435. Juni 1930. Massachusetts, Inst of Technology.) LORENZ.

N. A. Kolossowski, *Über die Abweichungen vom Neumann-Joule-Koppischen Gesetz*. I. Theoretischer Teil. (Vgl. C. 1930. II. 1671.) Es wird untersucht, inwieweit das empir. Gesetz von NEUMANN, JOULE u. KOPP den Voraussetzungen der Thermodynamik entspricht. Aus theoret. Betrachtungen über die Entropieänderungen in festen Systemen konnte gefunden werden, daß die Abweichung vom NEUMANN-JOULE-KOPPSCHEN Gesetz der Änderung der Entropie bei der vollen chem. Umwandlung entspricht u. gleich ist einer zweiten Funktion der inneren Energie des Systems nach der Temp. u. dem Grad der chem. Umwandlung. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 62. 419—25. 1930. Leningrad, physikal. Chem. Labor. des geolog. Com.) KLEV.

N. A. Kolossowski und **I. M. Skulskaja**, *Über die Abweichungen vom Neumann-Joule-Koppischen Gesetz*. II. Experimenteller Teil. (I. vgl. vorst. Ref.) Ausführlichere Darst. der C. 1930. II. 1671 wiedergegebenen Resultate, außerdem Besprechung der Arbeitsmethode u. der Apparatur. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 62. 427—60. 1930.) KLEVER.

C. C. Monrad und **W. L. Badger**, *Die Kondensation von Dämpfen*. Die Theorie von NUSSELT (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 60 [1916]. 541) läßt sich auf die Kondensation an wagerechten Röhren anwenden, bei senkrechten Röhren werden die Ergebnisse an langen Röhren u. bei großen Temp.-Differenzen unvollständig wiedergegeben, vermutlich infolge Turbulenz u. Tropfenbildg. Für die Einw. der Überhitzung, Dampfgeschwindigkeit u. von Verunreinigungen werden noch einige Korrekturen der NUSSELTschen Theorie vorgeschlagen. Auch der Beginn der Turbulenz in einem Kondensatfilm läßt sich durch eine Gleichung erfassen. (Ind. engin. Chem. 22. 1103—12. Okt. 1930. Ann Arbor [Mich.], Univ.) R. K. MÜLLER.

N. S. Osborne, **H. F. Stimson** und **E. F. Fiock**, *Eine calorimetrische Bestimmung der thermischen Eigenschaften von gesättigtem Wasser und Dampf von 0—270°*. (Vgl. OSBORNE, C. 1930. II. 1254.) Es wurden die Energieänderungen untersucht, die in einer Fl. (W.) auftreten, wenn Mischungen der Fl.- u. Dampfphase Zustandsänderungen unterworfen werden. Die Ergebnisse der calorimetr. Präzisionsmessungen sind in ausführlichen Tabellen zusammengestellt, die zur Aufstellung internationaler Dampftabellen dienen sollen. (Bureau Standards Journ. Res. 5. 411—80. Aug. 1930 Washington.) WRESCHNER.

Ernest F. Fiock, *Eine Übersicht der calorimetrischen Messungen der thermischen Eigenschaften von gesättigtem Wasser und Dampf*. (Vgl. vorst. Ref.) Vgl. gibt eine krit. Übersicht der zur Zeit verfügbaren Daten sowie thermodynam. Deutungen der Vers. Durch neue Berechnung einzelner Werte wurde eine bessere Übereinstimmung verschiedener Messungen erzielt. Wirkliche Standardtabellen sind vorläufig noch nicht vorhanden, werden aber in wenigen Jahren zur Verfügung stehen. (Bureau Standards Journ. Res. 5. 481—505. Aug. 1930. Washington.) WRESCHNER.

Ludwig Müller, *Bestimmung der Schmelzpunkte von Platinlegierungen*. Zur Unters. kleiner Mengen hochschmelzender Pt-Legierungen wurde ein Verf. ausgebildet, das gleichzeitig die Messung hoher Temp. (oberhalb 1500° C.) u. die genaue Best. zeitlicher Temp.-Änderungen erlaubt. Die von der Schmelze ausgesandte Strahlung wird innerhalb eines begrenzten Spektralbereichs (durch Filterung begrenzt) mit Hilfe einer lichtelektr. Zelle gemessen. Der Sättigungsstrom der Zelle wird registriert. Beim Erstarrungspunkt der Schmelze erscheint ein Knick im Abfall des Photostromes. Zur Eichung werden Körper mit bekanntem F. u. mit einem Emissionsvermögen benutzt, das dem des zu messenden Körpers nahekommt. Zur Ermittlung der Erstarrungspunkte der Legierungen von Pt mit Rh, Ir, W u. Cr wurden Eichkurven mit den reinen Metallen Pd (1557° C.), Pt (1771° C.), Rh (1920° C.), Ir (2340° C.) aufgenommen. — Die Mischkrystallbildg. des Pt mit einer höher schmelzenden Komponente (Rh, Ir, W, Cr) wurde untersucht. Aus der Form der Schmelzkurven, aus den Ätzfiguren u. aus den Werten der elektr. Leitfähigkeit u. ihres Temp.-Koeffizienten wird geschlossen, daß eine stetige Reihe von Mischkrystallen vorzuliegen scheint; bei Platinlegierungen mit Rh von 0—100%, mit Ir von 0—100%, mit W von 0 bis etwa 50% u. mit Cr von 0 bis zwischen 10% u. 30%. Bei W konnten höhere Zusätze als 50% nicht untersucht werden, weil für die höheren W-Geh. kein Schmelzgefäßmaterial zur Verfügung stand. (Ann. Physik [5] 7. 9—47. 23/10. 1930. Frankfurt a. M., Physikal. Inst. d. Univ.) SCHNURMANN.

Ludwig Müller, *Bestimmung des Schmelzpunktes von Chrom mit Thermoelement*. Der unvermeidlichen oberflächlichen Oxydation der Cr-Schmelze wegen kann die F.-Best. nicht mit der lichtelektr. Zelle (vgl. vorst. Ref.) vorgenommen werden. Darum

wurde ein Ir-Thermoelement benutzt (Ir, 10% Rh/Ir, 10% Ru). Die Eichung des Ir-Thermoelements bis 1600° C. erfolgte mit einem Pt/Pt, Rh-Thermoelement. Da noch ein höher liegender Eichpunkt erforderlich war, wurde der F. des Pt (1771° C.) herangezogen. Für Elektrolytechemie wurde schließlich eine Erstarrungstemp. von 1805° C. gefunden. (Ann. Physik [5] 7. 48—53. 23/10. 1930. Frankfurt a. M., Physikal. Inst. d. Univ.)

SCHNURMANN.

H. Ritchie Chipman, F. M. G. Johnson und Otto Maass, Die Lösungswärmen gewisser Alkalihaloide und die spezifischen Wärmen ihrer Lösungen. Untersucht wurden (1925) NaCl, NaBr, KCl u. KBr adiab. Ein Thermoelement dient zur Temp.-Messung, u. zwar wird es als Nullinstrument benutzt (eine Lötstelle im Calorimeter, die andere in einem Bad, dessen Temp. genau bestimmt wird). Vff. arbeiten nur mit etwa 30 ccm Fl. Die spezif. Wärmen der Lsgg. werden dadurch gemessen, daß ein kleines Cu-Gefäß mit Eis von stets gleicher Menge u. Temp. in W. u. in die Lsg. eingebracht wird.

	Spezifische Wärme	
	18,8°	25,4°
NaCl 1,79 molar	0,8964	0,8930
2,44 „	0,8664	0,8680
NaBr 1,13 „	0,8962	0,8775
1,40 „	0,8700	0,8575
KCl 1,57 „	0,8751	0,8563
KBr 1,20 „	0,8509	0,8433

(Der Temp.-Koeffizient der spezif. Wärmen scheint bei den Lsgg. der K-Salze größer zu sein als bei den Na-Salzen.) — Die Lösungswärmen werden bei ca. 22° bestimmt, wobei die Menge des zum Salz tretenden W. aus dem verdrängten Luftvol. abgeleitet wird. Luft, W. u. Salz haben genau gleiche Temp. NaCl wird zwischen 0,202-mol. (—1,193 kcal) u. 4,03-mol. (0,477 kcal) untersucht, wasserfreies NaBr zwischen 0,106-mol. (+ 0,352 kcal) u. 1,41-mol. (—0,190 kcal); bei 0,486-mol. ist die Lösungswärme Null. Bei den K-Salzen ändert sich der Temp.-Koeffizient der Lösungswärmen mit der Konz. u. der Temp.; es wird zwischen 14 u. 29° gemessen. Zwischen Lösungswärme u. Temp. besteht bei gleicher Konz. eine lineare Beziehung. KCl 0,067-mol. bei 23,1° —4,414 kcal, 0,656-mol. bei 14,2° —4,424 kcal, bei 25,6° —4,036 kcal, KBr 0,090-mol. bei 16° —5,138 kcal, bei 26,5° —4,921 kcal, 0,420-mol. bei 16,2° —4,978 kcal, bei 26,5° —4,565 kcal. Für KBr wird der Temp.-Koeffizient der Lösungswärme mit sinkender Konz. eher konstant als für KCl.

Die Daten werden nach BORN-FAJANS diskutiert (Gitterenergie der Krystalle u. Hydratationswärme der gasförmigen Ionen). Das Nullwerden der Temp.-Koeffizienten der Lösungswärme bei unendlich kleinen Konz. steht mit der Theorie im Einklang, ebenso die Abnahme der Lösungswärme mit steigender Temp. infolge der geringeren Ionenhydratation. Über die Änderung der Gitterenergie mit der Temp. läßt sich zur Zeit noch nichts Quantitatives aussagen. (Proceed. Nova Scotian Inst. Science 17. 149—67. 1928/1929. Montreal, MC GILL-Univ.)

W. A. ROTH.

J. M. Cork, Eine Methode für die Bestimmung kritischer Konstanten und ihre Anwendung auf Diphenyl (C₆H₅·C₆H₅). In 3 kalibrierte Pyrexglasröhren werden solche Mengen (durch Vorvers. bestimmt) der Substanz gegeben, daß die D. bei der krit. Temp. in der 1. Röhre etwas unterhalb, in der 2. nahe bei u. in der 3. Röhre wenig oberhalb der krit. D. liegt. Die Röhren werden in einem Kupferblock elektr. geheizt. — Resultate für Diphenyl: $p_k = 31400$ mm Hg; $t_k = 528^\circ$ C.; krit. D. 0,343 g/ccm. (Rev. scient. Instruments 1. 563—68. Okt. 1930. Ann Arbor, Univ. of Michigan, Physics Dept.)

SKALIKS.

V. Sihvonen, Der Reaktionsmechanismus der Kohlenstoffverbrennung bei niedrigen Drucken. Zusammenfassung der bereits C. 1930. II. 2237 referierten Arbeit. (Ztschr. Elektrochem. 36. 806—07. Sept. 1930.)

K. WOLF.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

S. J. Djatschkowski, Zur Kenntnis der Faktoren bei der Stabilisierung kolloider Systeme. III. Mitt. (II. vgl. C. 1930. II. 1959.) Unters. kolloider Wolframsäurelsgg. ergaben, daß hohe Dispersität für deren Stabilität maßgebend ist. Stabile Wolframsäurelsgg. weisen sowohl Eigg. von molekulardispersen als auch solche von kolloiden Lsgg. auf. — Unters. des Einflusses von Alkoholen auf die Stabilität (insbesondere

von Fe-Hydroxydlsgg.) zeigen, daß Alkohole in geringen Konz. eine Dehydratation hervorrufen (Stabilitätsverringern), in großen Konz. dagegen adsorbiert werden, eine Hülle bilden u. das Sol stabilisieren. Die Stabilisierung wird darauf zurückgeführt, daß in Systemen Sol-Alkohol die dielekt. Polarisation u. das Dipolmoment mit der Zeit zunehmen. — Von maßgebender Bedeutung für die Stabilität kolloider Lsgg. ist die Temp. Hohe Temp. bewirken die Koagulation grobdisperser Teilchen, also die Entstehung eines hochdispersen Sols. Allmähliche Abkühlung gestattet die Fraktionierung kolloider Lsgg. in bezug auf ihren Dispersitätsgrad. — Aus Vers. u. theoret. Betrachtungen zieht Vf. den Schluß, daß die Stabilität lyophiler kolloider Systeme in erster Linie vom Gleichgewicht: Micelle-Polymeres-Komplex-Molekül-Ion abhängig ist. Je größer die Anzahl Zwischenstadien, die zur Micellenbildg. führen, um so stabiler das Gleichgewicht, also auch das disperse System. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 62. 1285—1311. 1930. Woronesch, Lab. f. Koll.-Chemie d. Landwirtschaftl. Inst.)

GURIAN.

A. W. Dumanski und **B. S. Putschkowski**, *Schutzwirkung von nach der Weinsäuremethode erhaltenen Solen*. In einer vorhergehenden Arbeit (C. 1929. I. 1668) konnte gezeigt werden, daß nach der Weinsäuremethode hergestellte SiO_2 - u. SnO_2 -Sole eine Schutzwirkg. gegenüber Ag-Hydrosole zeigten. Es wurde nun die Schutzwirkg. gegen Au-Hydrosole von SnO_2 -, TiO_2 -, SiO_2 - u. PbO -Solen, die gleichfalls nach der Weinsäuremethode hergestellt waren, untersucht. Erster drei Sole zeigten eine mehr oder weniger ausgeprägte Schutzwirkg. gegenüber den Au-Hydrosohlen. Die Fähigkeit, eine schützende Wrkg. auszuüben, ist am geringsten bei sehr niedrigen Konz. bzw. nach Alterung. Die Stabilität der AuCl_3 -Lsgg., die durch TiO_2 bzw. SnO_2 -Sole geschützt sind, bei Zusatz von NaCl kann durch die Bldg. von „Purpuren“ des Au u. Ti bzw. Sn erklärt werden. Letztere werden durch W. beim Waschen leicht peptisiert. — Bei der Einw. der PbO -Sole auf Au-Lsgg. ergaben sich Adsorptionsverb. der Pb-Hydrate mit Au, welche einen blauschwarzen Nd. bei Einw. von NaCl ergaben. Diese Verb. werden durch NH_3 peptisiert, wobei sich rote Lsgg. bilden. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 62. 469—86. 1930. Woronesch, Landwirtschaftl. Inst., Koll. Lab.) KLEVER.

A. Dumanski und **T. P. Tjagelowa**, *Methode der mehrwertigen Oxyverbindungen bei der Synthese von negativen Hydrosolen*. III. *Darstellung eines Eisenhydroxydsols in Gegenwart von Citronensäure*. (II. vgl. C. 1930. II. 1960.) Das mit Citronensäure hergestellte Eisenhydroxydsol ist, ebenso wie das mit Tartrat erhaltene, negativ geladen. Der Solbildungsvorgang zerfällt in 3 Phasen: 1. Bldg. eines grünen Fe-Komplexes mit Na-Citrat (Unters. desselben ergaben, daß es sich dabei um ein dem Ferrinatriumcitrat von BELLONI (C. 1921. I. 528) ähnliches Salz handelt), 2. Bldg. des kolloiden Fe-Hydroxydsols bei Zusatz von Alkali, 3. die Sedimentation des Sols. Das Sol ist nur beim Arbeiten mit ganz bestimmten Konz. beständig, da ein Alkaliüberschuß gegenüber dem verwendeten Fe-Salz (FeCl_3) zur vollständigen Sedimentation führt, während bei Belichtung die an sich reversible Rk. der Solbldg. in entgegengesetzter Richtung verläuft, so daß die Rückbldg. des Fe-Na-Citratcomplexes eintritt. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 62. 1313—34. 1930. Woronesch, Koll.-Chem. Lab. d. Landwirtschaftl. Inst.)

GURIAN.

G. Lindau, *Über die Einwirkung von Eiweißstoffen auf Eisenhydroxydsol*. (Vgl. FREUNDLICH u. LINDAU, C. 1929. II. 399.) Unters. der Fe^{+++} -Bindung durch Eialbumin, Hämoglobin u. Paraglobulin, indem FeCl_3 -Eiweißgemische mit NaCl koaguliert, zentrifugiert u. Fe^{+++} in der restlichen Fl. bestimmt wird, ergibt bei dem besonders stark sensibilisierenden Eialbumin eine beträchtliche, bei dem schwach oder gar nicht sensibilisierenden Hämoglobin nur eine sehr geringe Fe^{+++} -Bindung; prakt. keine Fe^{+++} -Bindung bei dem schwächer als Eialbumin, aber merklich sensibilisierenden Paraglobulin. Von vornherein mit Fe^{+++} weitgehend gesätt. Eialbumin zeigt, einem $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -Sol zugesetzt, eine beträchtliche Verringerung des Sensibilisierungsvermögens. Frisch bereitete, im Dispersionsmittel reichlich Fe^{+++} enthaltende Sole werden von wenig Fe^{+++} bindenden Eiweißstoffen (Hämoglobin) kaum oder gar nicht, ältere Sole mit einer durch langsame Hydrolyse verminderten Fe^{+++} -Konz. im Dispersionsmittel schwach sensibilisiert. Wird ein Gemisch aus gleichen Teilen Eialbuminlsg. u. $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -Sol steigend verd., so sinken die Koagulationswerte erst langsam, dann erheblich. Hämoglobin-, Eialbumin- u. Paraglobulinlsgg. verschiedener Konz. wurden mit feingepulvertem Fe_2O_3 48 Stdn. geschüttelt u. zentrifugiert. Mit Eialbumin u. Paraglobulin tritt bei einer gewissen Eiweißkonz. Peptisation auf, erreicht in einem sehr engen Konz.-Bereich ein Maximum u. sinkt dann bei höheren Eiweißkonz. rasch wieder fast auf 0; die klaren,

rötlichen bis braunroten Sole werden durch NaCl nicht koaguliert, u. sind ohne merkliche Eiweißzers. wochenlang haltbar. Peptisationsvermögen von Eialbumin u. Hämoglobin etwa gleich groß, bei Hämoglobin größenordnungsmäßig erheblich geringer. Die Schutzwrgk. der Eiweißstoffe für $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Sol u. ihr Peptisationsvermögen gegenüber Fe_2O_3 gehen symbat. Der Rückgang der Peptisation jenseits des Maximums kann kaum als eine einfache Entladung der peptisierten Teilchen durch weiteren Eiweißzusatz gedeutet werden, sondern hängt wahrscheinlich mit Denaturierungsvorgängen zusammen; ähnliche Einflüsse sind wahrscheinlich auch für den Rückgang der Schutzwrgk. oder sogar erneute Sensibilisierung bei $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Sol-Hämoglobingemischen maßgebend. — Im Anschluß an allgemeine Betrachtungen über die Stabilitätsfaktoren von GRAHAMschen $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Solen wird deren Sensibilisierung durch Eiweißstoffe gedeutet als eine Bindung der für die Stabilität wesentlichen Ionen im Dispersionsmittel durch das Eiweiß. (Biochem. Ztschr. 219. 385—408. 1930. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. physikal. Chem. u. Elektrochem.) KRÜGER.

Stuart W. Pennycook, *Kolloides Platin*. VII. *Der Einfluß von Elektrolyten auf die kataphoretische Geschwindigkeit von Platinteilchen und seine Bedeutung für die Stabilität*. (VI. vgl. C. 1929. II. 1272; vgl. auch C. 1930. II. 1350.) Die reinen gekochten Pt-Sole zeigten eine kataphoret. Geschwindigkeit $u \times 10^5 = 27,8 - 37,0$ cm/sec/volt/cm; keine einfache Beziehung zwischen u u. der Konz. an freier Säure, wahrscheinlich wegen der Oberflächenaktivität des $\text{Pt}(\text{OH})_6$ -Ions. In Ggw. von Elektrolyten Koagulation vor Herabsetzung von u auf 0; bei HCl , BaCl_2 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, CaCl_2 u. FeCl_3 Koagulation bei $u = 10$ bis 15×10^{-5} , bei NaCl , KCl u. NaOH dagegen erheblich abweichende Resultate. Die Koagulation des kolloiden Pt, dessen Ladung u. Stabilität durch die Ionisation der Oberflächen- $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ bedingt wird, durch HCl beruht auf der Zurückdrängung der Oberflächendissoziation; wird u gegen die Quadratwurzel der HCl -Konz. aufgetragen, so entsteht eine Gerade. Bei BaCl_2 rasche Abnahme von u , Koagulation bei relativ niedriger Konz.; hauptsächliche Wrgk.: Ionenaustausch von H-Gegenionen gegen Ba-Ionen aus der Lsg.; krit. Potential für BaCl_2 u. ähnliche Salze zwischen $-0,020$ u. $-0,030$ Volt. In Ggw. von NaOH geht u wegen der Bldg. frischer Oberflächenionogene durch ein hohes Maximum, wobei ein ζ -Wert von 0.120 Volt erreicht wird; u beim Koagulationspunkt $36,8 \times 10^{-5}$ ($\zeta = 0,069$), höher als die Anfangsgeschwindigkeit. Bei $\text{Ba}(\text{OH})_2$ nur sehr geringer anfänglicher Anstieg, dann rasche Abnahme von u , wahrscheinlich in Zusammenhang mit den starken Interattraktionskräften zwischen Kolloidteilchen u. Ion höherer Valenz. In Ggw. von KCl u. NaCl ausgesprochenes Maximum in der u -Konz.-Kurve, anomal hohe Geschwindigkeit ($u = 25 \times 10^{-5}$, $\zeta = 0,050$) bei der Koagulation. KCN -Kurve sehr ähnlich der NaOH -Kurve. Bei FeCl_3 1. Koagulationszone bei Abnahme der negativen Geschwindigkeit auf ca. -12×10^{-5} cm/sec, dann Instabilitätsgebiet, bei 0,0004 mol. FeCl_3 u. $u = +15 \times 10^{-5}$ Ladungsumkehr, wobei das Sol wieder stabil wird; bei höheren FeCl_3 -Konz. verhält sich das Sol wie ein typ. positives Sol. Die koagulierten Agglomerate bewegen sich mit derselben Geschwindigkeit wie die Einzelteilchen unmittelbar vor der Koalescenz. (Journ. chem. Soc., London 1930. 1447—58. Juni. Adelaide, Univ.) KRÜGER.

E. Wiegel, *Über Farbe und Teilchengröße von kolloidem Silber, insbesondere der neuen Wasserstoffperoxydsilbersole*. (Vgl. C. 1930. I. 3752.) Zusammenfassende Darst. der Unterrss. des Vfs. über die von ihm hergestellten Silbersole. Die durch Red. mit H_2O_2 erzielten Prodd. enthalten nahezu nur kolloides Silber als disperse Phase u. färbenden Bestandteil. Die mit Hilfe von Reis u. Petertil hergestellten DEBYE-SCHERRER-Diagramme zeigen, daß die Dextrinsilbersole, welche als Ausgangssole für die neuen buntfarbigen H_2O_2 -Silbersole dienen, aus echten aber äußerst feinteiligen Silbersolen bestehen. Die Teilchengröße der reinen Caramelsilbersole beträgt 5—10 $\mu\mu$. — Die Teilchenvergrößerung beim katalyt. H_2O_2 -Zerfall an kolloidem Silber ist allgemeinen Charakters u. findct z. B. auch bei Tannin- u. Huminsäuresilbersolen statt. — Die Farbenveränderung von Gelb über Rot, Violett, Blau nach Grün beruht auf der Abnahme des Dispersitätsgrades. Die (noch gröber als die grünen) trüb bis grau durchsichtigen Systeme erweisen sich im Hellfeldmikroskop als reguläre Krystalle von weißglänzendem Ag-Metall. — Die ausgeprägte Buntfarbigkeit der Aufsichtsfarben kann nur bei großer Verdünnung leicht beobachtet werden, wie es auch theoret. zu erwarten ist. Die von der betreffenden Teilchengröße bevorzugt ausgestrahlten Wellenlängen können in besonderer Reinheit nur dann erkannt werden, wenn alle strahlenden Teilchen mit wirklich weißem Licht beleuchtet werden, u. das seitlich zerstreute Licht nach außen treten kann, ohne durch benachbarte Teilchen gestört zu werden. Dieses

tritt prakt. ein, wenn die durchstrahlte Schichtdicke kaum noch eine Durchsichtsfarbe zeigt. Bei konzentrierten Solen treten nur bei sehr dünnen Schichten oder an den Randschichten der Sole in den Aufbewahrungsgefäßen die charakterist. Aufsichtsfarben. Die große Buntfarbigkeit u. Verschiedenheit der Aufsichtsfarben hängt mit den opt. u. elektr. idealen metall. Eig. des Silbers zusammen. Die blauen u. grünen Aufsichtsfarben können makroskop. noch bei einer Silbermenge von 10^{-7} g beobachtet werden. Die Farbänderung steht im Einklang mit den Voraussagen der sog. MIESCHEN Theorie. Diese wird näher diskutiert. Jedenfalls ist nach Vf. sicher, daß die Farbverschiedenheit mit der Dispersitätsverschiedenheit zusammenhängt u. keinesfalls verschiedene Ag-Verbb. angenehm werden dürfen. (Kolloid-Ztschr. 53. 96 bis 101. Okt. 1930. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilh.-Inst. f. phys. Chemie.) GURIAN.

E. W. R. Steacie, *Die Koagulationsgeschwindigkeit von Silberhydrosol*. Ultramkr. Unters. der Koagulation von Ag-Solen durch NaCl verschiedener Konz. ergibt bei rascher Koagulation Übereinstimmung mit der von SMOLUCHOWSKISCHEN Gleichung, bei der langsamen Koagulation sehr starke Abweichungen. Vielleicht sind die ursprünglichen Teilchen ungleich geladen, so daß bei niedriger Konz. des Koagulationsmittels einige Teilchen nicht genügend entladen werden u. unbegrenzt stabil bleiben. (Journ. physical Chem. 34. 1848—52. Aug. 1930. Montreal, Mc Gill Univ.) KRÜGER.

Siegfried Halberstadt und **Paul H. Prausnitz**, *Über die Größe von Gasblasen und Flüssigkeitstropfen in Flüssigkeiten*. Eine Apparatur zur Größenbest. der Gasblasen u. Fl.-Tröpfchen in Fl. wird angegeben. Es wurden Diaphragmen wechselnder Porenweite benutzt, u. der Austritt von Gasblasen in W. u. Ä. verfolgt. Mit steigendem Druck fällt die Blasengröße (hyperbol. Kurvenverlauf). Ausnahmen werden durch die Form der Austrittsöffnung erklärt. Die aus Druck u. Capillaritätskonst. errechneten Porendurchmesser geben für W. u. Ä. der Größenordnung nach vergleichbare Werte. Capillaraktive Stoffe bewirken eine starke Verminderung der Blasengröße. Nach Vf. ist die Blasengröße im wesentlichen von der Oberflächenspannung abhängig. Die Viscosität hat auch einen gewissen Einfluß, die DE. jedoch nicht. Auch die Größe der Fl.-Tröpfchen wird von capillarak. Stoffen stark herabgesetzt. (Ztschr. angew. Chem. 43. 970—77. 1/11. 1930. Jena.) GURIAN.

C. G. Lyons und **Eric K. Rideal**, *Ein Phasendiagramm für monomolekulare Filme*. (Vgl. C. 1930. II. 3120.) Aufstellung eines Diagramms mit Druck u. Temp. als Ordinaten, in dem der feste Zustand, der Zustand des fl. Krystalls, der fl. Zustand u. der dampfförmige Zustand als Flächen dargestellt werden. (Proceed. Cambridge philos. Soc. 26. 419—28. Juli 1930. Trinity Hall.) HEPNER.

M. Levait-Jeserski, *Was kann uns der Begriff der wahren Konzentration von Lösungen für die Erkenntnis der Eigenschaften der Oberflächen von Lösungen geben?* (Vgl. C. 1925. I. 194.) Aus Betrachtungen der Elementarprozesse, die von Konz.-Veränderungen abhängig sind, d. h. von Veränderungen der Dampfspannung begleitet sind, wird aus den DD. der Lsg. u. des Lösungsm. sowie aus deren osmot. Drucken für die D. der Lsg. an der Oberfläche die Formel $\rho_n - 1 = a_2 C_n$ berechnet, das bedeutet, daß die Vergrößerung der D. der Lsg. (ρ_n) im Vergleich zur D. des reinen Lösungsm. proportional der wahren Konz. (C_n) der Lsg. ist. (a_2 ist eine Konstante = 0,17—0,18.) Dieser Ausdruck für die D. der Lsg. an der Oberfläche sagt aber noch nichts aus über die D. der Gesamtlsg. Auf Grund dieser theoret. Betrachtung werden die D.D. von wss. H_2SO_4 -, H_3PO_4 -, NaOH- u. Rohrzuckerlsgg. für verschiedene Konz. angegeben. Bei den H_2SO_4 -Lsgg. ist bei niedrigen Konz. ($\rho_n - 1$) für die Oberflächen-angehen zweimal kleiner als für die Gesamtlsg., bei 22%ig. Lsgg. sind beide D.D. gleich, bei höheren Konz. nimmt die Oberflächendichte stark zu, um bei 35%ig. Lsg. doppelt so groß zu werden. Bei der H_3PO_4 ist die D. der Oberfläche niedriger als die der gesamten Lsg., nähert sich aber dieser bei hohen Konz. In NaOH- u. Rohrzuckerlsgg. sind beide D.D. bei den verschiedenen Konz. annähernd gleich. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 62. 461—68. 1930.) KLEVER.

Erich Manegold und **Remigius Hofmann**, *Über Kolloidmembranen*. VIII. *Die Theorie der Siebwirkung idealer Membranen auf polydispers gelöste Partikel*. (VII. vgl. C. 1930. II. 2358.) Berechnung u. graph. Darst. der Siebwirkg. idealer Membranen. (Kolloid-Ztschr. 52. 19—24. Juli 1930. Göttingen, Allgem. Chem. Univ.-Inst.) LOR.

Erich Manegold und **Remigius Hofmann**, *Über Kolloidmembranen*. IX. *Die Siebwirkung der Membranen auf ein polydisperses Chromoxydsol*. (VIII. vgl. vorst. Ref.) Zur Prüfung der abgeleiteten Gleichung für die Siebwirkg. wird die diskontinuierliche Filtration zweier verschiedener Chromoxydsol durch ZSIGMONDYSCHES

Membranfilter u. durch Kollodiummembranen untersucht. Die im Filtrat vorhandenen Stoffmengen nehmen langsamer ab als erwartet wurde. Die Erklärung dieser Erscheinung durch eine Erweiterung des Capillargefüges während der Filtration oder durch einen Zerfall der höher aggregierten Prodd. infolge Austreten der intermicellaren Fl. wird experimentell ausgeschlossen. Es ist anzunehmen, daß eine Partikelsorte des Sols eine Durchtrittsbehinderung erfährt. Wird die intermicellare Fl. bei der Filtration nicht verändert (Auffüllen mit Elektrolytsg.), so treten wesentlich mehr Partikel durch eine Membran hindurch als bei Auffüllung mit W. Diese bei konstanter Zus. der intermicellaren Fl. erhaltenen Filtrationskurven werden als die normalen angesehen, da hier die Filtration unter möglichst konstanten Bedingungen vor sich geht. Die Abweichungen von dieser normalen Kurve, d. h. die schnellere Konz.-Abnahme der Filtrate bei Auffüllung mit W. oder sehr verd. Elektrolytsg., werden auf Änderungen des elektrokinet. Potentials zurückgeführt, das mit abnehmender Elektrolytkonz. des Sols wächst u. deshalb allen Teilchen, die anfänglich noch behindert durchwandern konnten, allmählich den Durchtritt ganz verwehrt. — Bei polydispersen Solen läßt sich der Verlauf der Filtrationskurven durch zwei Erscheinungen beschreiben: Durch räumlich behinderten Durchtritt einer bestimmten Partikelsorte u. durch den elektrostat. behinderten Durchtritt der Partikelsorten. Nur bei konstant gehaltenem ζ -Potential läßt sich die Siebwirkg. der Membran auf die Partikelsorte durch die berechnete Siebkonstante quantitativ wiedergeben; das bisher vorliegende Material gestattet näherungsweise Berechnung des Geh. eines Sols an durchtrittsfähigen Partikeln für verschiedene Membrane. Der Geh. an Teilchen unter 5μ ist bei den beiden verwandten Chromoxydsolen ident. mit dem Geh. an nicht mit H_2SO_4 fällbaren Cr-Verbb. — Die Durchtrittsbehinderung einer Partikelsorte ist für eine gegebene Membran stets von einer starken Verminderung des $D \cdot \eta$ -Wertes (Wasserdurchlässigkeit \cdot Viscosität) begleitet. (Kolloid-Ztschr. 52. 201—14. Aug. 1930. Göttingen, Allgem. Chem. Univ.-Inst.)

LORENZ.

Deodata Krüger und Helmut Grunsky, *Über die Diffusion von Stoffen, die Abweichungen vom Fickschen Gesetz zeigen*. Die bei der Diffusion von Cellulosederivv. u. anderen hochmoll. Stoffen aus relativ konz. Lsg. beobachteten Abweichungen vom FICKSchen Gesetz lassen sich nicht mit Heterodispersität allein erklären. Beschreibung einer diskontinuierlichen Diffusionsmethode, bei der die Anordnung so getroffen ist, daß eine Auswertung der Ergebnisse mit Hilfe der BOLTZMANNschen Formel für konz.-abhängigen Diffusionskoeffizienten k möglich ist. An Lsgg. von Cellulosenitrat ausgeführte Messungen ergeben einen anomalen Verlauf des Konz.-Ausgleichs, der sich nicht allein auf eine Konz.-Abhängigkeit von k zurückführen läßt, sondern wahrscheinlich — wenigstens teilweise — auf Affinitätswirkg. zwischen den Teilchen des gel. Stoffes untereinander u. mit Lösungsm.-Moll. beruht. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 150. 115—34. Sept. 1930. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Faserstoffchemie.)

KRÜGER.

D. Deutsch, *Versuch zur Erklärung der Gelercheinungen als Eigenschaften von Flüssigkeiten mit Viscositätsanomalien*. Vf. versucht nachzuweisen, daß die Auffassung der Gele als kolloide Lsgg. mit Fließelastizität sowohl ihre Festigkeit, als auch ihr Verh. bzgl. der BROWNSchen Bewegung u. Diffusion erklären kann. Die Abhängigkeit der Thixotropie von der Gefäßweite ist nur scheinbar u. beruht darauf, daß ihr Nachweis vom hydrostat. Druck abhängt. Fließelast. Fll. erscheinen, wie durch Verss. an Gelatine- u. Fe_2O_3 -Solon gezeigt wird, je nach Form u. Vol., die ihre M. cinnimmt, als Sole oder als Gele. Luftblasen steigen in fließelast. Fll. oberhalb einer gewissen Größe auf, unterhalb derselben bleiben sie prakt. stehen, was zur Unterscheidung dieser Fll. von Fll. mit n. Viscosität benutzt werden kann. Die mittlere Verschiebung bei der BROWNSchen Bewegung fällt in fließelast. Fl. mit steigender Teilchengröße viel steiler ab als in n. Kolloide, wie Kongorot, Azoblauf, HEYDENSche As_2S_3 -, Selen- u. Kupferkolloide weisen in Gelen eine sehr kleine, jedoch endliche Diffusion auf. In fließelast. Solen ist die Diffusion von Kolloiden sehr stark herabgesetzt; auf fl. aber stark fließelast., 1% ig. salzhaltigem Baumwollgelbsol läßt sich z. B. mit einer Azoblaufsg. so schreiben, daß die Schrift noch nach einigen Tagen kaum verschwommen ist. Dem Verständnis der Viscositätsanomalien kann man mit Hilfe der Annahme sehr großer Solvathüllen näherkommen. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 150. 161—68. Sept. 1930. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. physikal. Chem. u. Elektrochem.)

KRÜGER.

Shirozo Akagi, *Über die Bestimmung der relativen Viscosität mit dem Ubelohde-Viscosimeter*. Es wird die Durchflußzeit folgender Fll. in einem etwas modifizierten

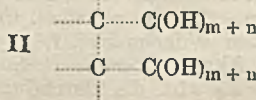
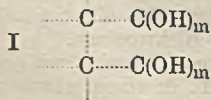
UBBELOHDE-Viscosimeter bei Drucken zwischen 10 u. 70 mm Wassersäule gemessen: 3,5-m. *KCl* u. *NaCl*; 2,0-m. *LiCl*; 1,6-m. *MgCl₂*; 0,2% *Eialbumin*; *Rinder Serum*; W. Das Prod. aus Durchlaufzeit u. Druck war in allen Fällen konstant, unabhängig vom Druck. (Journ. Biochemistry 11. 415—21. Jan. 1930. Kioto, Mediz. Akad.) KRÜ.

Shirozo Akagi, *Die Abhängigkeit der Viscosität einiger Eiweißlösungen von der Temperatur.* (Vgl. vorst. Ref.) Messung der relativen Viscosität 0,2%ig. *Eialbumin*-u. *Serumalbumin*slsgg. (MERCK) im UBBELOHDE-Viscosimeter bei Drucken zwischen 20 u. 60 mm Wassersäule u. Tempp. zwischen 20 u. 60° ergibt, daß die relative Viscosität fast unabhängig von der Temp. ist. (Journ. Biochemistry 11. 423—25. Jan. 1930. Kioto, Medizin. Akad.) KRÜGER.

Hans Dobretberger, *Untersuchung des Einflusses adsorbierter Gase auf dem Hochfrequenzwiderstand eines Platindrahtes.* Zur Unters. der Gasadsorption wurde der Hochfrequenzwiderstand eines entgasten u. mit *N₂* bzw. mit *CO₂* beladenen Pt-Drahtes für Radiowellen von 20 cm Länge gemessen. Die Differentialmethode der Hochfrequenzwiderstandsmessung erweist sich für Kurzwellen als ungeeignet. Es wurde deshalb die Messung durch Widerstandsvergleichung im Resonanzkreis angewendet, die sich nach einer Abänderung, die die störenden Intensitätsschwankungen des Senders unschädlich machte, für die vorliegenden Zwecke eignet. Es gelingt, zum ersten Male Oberflächengasschichten auf reinen Metallen durch den *Skin*effekt nachzuweisen. Ein Pt-Draht, dessen Oberfläche durch Glühen im Hochvakuum entgast ist, kann *N₂* u. *CO₂* bei Zimmertemp. sorbieren, was durch die Vergrößerung des Hochfrequenzwiderstandes direkt erschlossen wird. Durch Entgasen der Drahtoberfläche im Hochvakuum konnte diese Widerstandsvergrößerung wieder rückgängig gemacht werden. Beim *H₂*, der vom Pt sowohl adsorbiert, als auch absorbiert wird, kann die benutzte Methode des *Skin*effektes den Nachweis noch geringster Gasänderungen in den oberflächlichen Schichten des Pt-Drahtes erbringen. Da *N₂* u. *CO₂* von nichtaktiviertem Pt nicht adsorbiert werden, konnten derartige Widerstandsänderungen mit Gleichstrom nicht beobachtet werden. (Ztschr. Physik 65. 334—57. 22/10. 1930. Wien, III. Physikal. Inst. d. Univ.) LESZYNSKI.

M. W. Klarmann, *Über Aktivierung und Sorption von Edelgasen durch Palladium (Argon, Neon, Helium).* Durch Messung des elektr. Widerstandes wird die Aufnahme von Ar, Ne u. He durch Pd untersucht. Während nichtaktiviertes Pd die Gase nicht aufnimmt, sorbiert sie durch Wärmebehandlung im Vakuum aktiviertes Pd in beträchtlicher Menge. Auch nichtgeglühtes Pd-Band zeigt beim bloßen Erwärmen u. Stehenlassen im Hochvakuum eine deutliche Gasabgabe. Das Vorhandensein von W.-Häuten an der Oberfläche von unbehandeltem Pd wurde bestätigt. Akt. Pd nahm 319 Voll. Ar (Widerstandsänderung 24%) u. 446% He (Widerstandsänderung 33%) auf. Auch eine deutliche He-Aufnahme wurde festgestellt, ohne daß in diesem Falle quantitative Angaben gemacht werden können. (Ztschr. Physik 65. 358—84. 22/10. 1930. Wien, III. Physikal. Inst. d. Univ.) LESZYNSKI.

Nikolai Schilow, *Einige Betrachtungen über aktivierte Kohle.* Einfluß des *O₂* auf das Adsorptionsvermögen einer Aktivkohle: SCHILOW u. TSCHMUTOW (C. 1928. II. 861) zeigten, daß *CO₂*-freie Kohle nach kurzer Berührung mit Luft *CO₂* enthält u. bei Adsorption von Elektrolyten *CO₂* an die Lsg. abgibt, wodurch eine hydrolyt. Spaltung der Salze eintritt. OGAWA, DUBININ, KRUYT u. DE KADT fanden, daß die Adsorption von Alkali nur bei Kohlen mit niedriger Vorerhitzung eintritt; dieses Adsorptionsvermögen verschwindet nach Erhitzen auf 1100° im Vakuum, erscheint aber wieder, wenn diese Kohle kurze Zeit an der Luft wieder erwärmt wurde u. soll nach DUBININ auf den *CO₂*-Geh. der Kohle zurückzuführen sein. Eine Erweiterung dieser Hypothese ist durch Verss. von SCHILOW u. TSCHMUTOW über die Adsorption von *HCl* bestimmter Konz. an Kohle in Abhängigkeit von den *O₂*-Drucken herbeigeführt. Bei *O₂*-Drucken von 10⁻⁶ bis ca. 2 mm verläuft, die *HCl*-Adsorptionskurve horizontal, steigt dann steil auf ca. vierfache Werte u. verläuft dann wieder parallel zur *O₂*-Achse. Bei niederen Drucken soll ein bas. Oberflächenoxyd „Kohlenhydroxyd“ I existieren, während dem zweiten horizontalen Kurvenstück bei höheren *O₂*-Drucken die Sättigung der Kohle mit einem zweiten Oxyd entspricht. Dieses ist sauer u.



bildet in Berührung mit W. Hydroxylverb. ähnlich den Orthosäuren II. Die Beobachtungen über Adsorption von Alkali oder Säure in Abhängigkeit von der Vorbehandlung der Kohle findet durch die Zahl der OH-Gruppen eine Erklärung, wobei die Adsorption von Säure bei dem primären Kohlenhydroxyd als Neutralisationsvorgang, bei dem höheren Hydroxyd als Anionenaustausch gegen die undissoziierten OH-Gruppen aufzufassen ist. Das sekundäre Oxyd hätte also amphoterer Charakter. Diese Vorstellungen schließen molekulare Adsorption neutraler Stoffe nicht aus. (Kolloid-Ztschr. 52. 107—10. Juli 1930. Moskau, Lab. f. anorg. Chemie der Chem.-Techn. Hochschule.) MAUTNER.

Michael Dubinin, *Adsorptionserscheinungen in Lösungen. XXII. Die Orientierung der Adsorptionsreihen in ihrer Abhängigkeit von den Aktivierungsbedingungen der Zuckerkohle.* (XXI. vgl. SCHLOW, SCHATUNOWSKAJA u. TSCHMUTOW, C. 1930. II. 3007.) Unters. der Adsorption von *Propionsäure, Valeriansäure, Heptylsäure, HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, NaOH u. J* aus wss. Lsg. durch Zuckerkohle bei verschiedenen Bedingungen der Aktivierung in Luft oder CO₂. Auch die nicht aktivierten Kohlen besitzen eine gewisse Adsorptionsfähigkeit, wobei die organ. Säuren der TRAUBESCHEN Regel entgegen gerichtet, die anorgan. Säuren „antivalent“ („konvalent“ = mit der Wertigkeit symbat zunehmende Adsorbierbarkeit) adsorbiert werden. Durch Aktivierung kann die Reihenfolge der Adsorption der Säuren umgekehrt werden. Bei höheren Temp. (>700—800°) dargestellte Zuckerkohle zeigt kristallin. Struktur der Oberfläche; die frühere Vermutung, daß der Übergang einer amorphen Oberfläche in eine kristallin. die Umkehrung der Adsorptionsreihen verursacht, trifft aber nicht zu, weil eine längere Aktivierungsdauer bei konstanter Temp. allein eine Umkehrung der Adsorptionsreihen herbeiführen kann. Durch Zers. von Graphitsäure bzw. CO auf feinverteiltem Fe erhaltene Kohlenarten mit feinkristallin. Struktur liefern nach der TRAUBESCHEN Regel orientierte Adsorptionsreihen. Auch die Bldg. des Oberflächenoxyds B kann die Umkehrung der Adsorptionsreihen nicht verursachen. Mit der Aktivierungsdauer nehmen die Porendimensionen zu; kürzere Aktivierung oder Verminderung der Gesamtmenge des aktivierenden Gases liefert dagegen weniger akt. Kohlen mit sehr feinen Ultraporen, die z. B. für *Methylenblau* moll. undurchdringlich sind, so daß diese Kohlen trotz verhältnismäßig hoher J-Adsorption kein Methylenblau adsorbieren. Vf. schließt, daß die Umkehrung der Adsorptionsreihen auf Kohlen, die kein Oberflächenoxyd C enthalten, eine durch den Grad der Ultraporosität hervorgerufene sekundäre Erscheinung darstellt. Mit Luft bei 500—600° aktivierte Kohlen enthalten auf ihrer Oberfläche das saure Oxyd C u. adsorbieren daher Alkali. Bldg. des Oxyds C auf der Oberfläche von Kohlen mit verhältnismäßig großen Poren ruft keine Umkehrung der Adsorptionsreihen hervor, vergrößert aber die Unterschiede der Adsorptionswerte der einzelnen Fettsäuren u. verringert die Unterschiede der Adsorptionswerte der anorgan. Säuren, so daß bei einer Ultraporosität, die allein noch keine Umkehrung der Reihen hervorrufen kann, eine solche bei der Bldg. des Oxyds C eintreten kann. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 150. 145—60. Sept. 1930. Moskau, Chem.-Technolog. Hochschule.) KRÜGER.

Harry B. Weiser, *Adsorption und die Permeabilität von Membranen. II. Kupferferricyanid als semipermeable Membran.* (I. vgl. C. 1930. II. 3381.) Cu₃[Fe(CN)₆]₂-Gel zeigt starke negative Adsorption für *Rohrzucker* undurchlässig. Die Adsorption von K₃Fe(CN)₆, K₂SO₄ u. KCl nimmt in der Reihenfolge K₃Fe(CN)₆ > K₂SO₄ > KCl ab; umgekehrte Reihenfolge der Diffusionsgeschwindigkeit der Salze durch die Membran. Die Adsorption von K₃Fe(CN)₆ ist zwar stark, aber bei keiner Konz. vollständig irreversibel; daher ganz langsames Hindurchdiffundieren des Salzes durch die Membran. Die Adsorption von K₃Fe(CN)₆ durch Cd₃[Fe(CN)₆]₂-Gel ist von derselben Größenordnung wie bei Cu₃[Fe(CN)₆]₂-Gel, die Permeabilität der Cd₃[Fe(CN)₆]₂-Membran für K₃Fe(CN)₆ ist jedoch größer, weil die Adsorption beim Cd-Salz bei niedriger Konz. leichter reversibel ist u. weil das Cd-Salz weniger gelatinös ist u. daher Membranen mit größeren Poren liefert. — Eine poröse Membran ist für einen gel. Stoff semipermeabel, wenn er entweder genügend stark negativ adsorbiert wird, so daß der adsorbierte Film von reinem Lösungsm. die Poren voll füllt, oder genügend stark positiv adsorbiert wird, daß in dem Bereich prakt. irreversibler Adsorption die Poren mit einem Netzwerk orientierter Ketten der Moll. des gel. Stoffes derart angefüllt sind, daß keine mehr eintreten können. Die Wrkg. der idealen semipermeablen Membran beruht auf einem Adsorptionsmechanismus, ein ideales Ultrafilter fungiert dagegen als feinporiges Sieb ohne Hinzu-

treten von Adsorptionsphänomenen. Eine gewöhnlich als Ultrafilter wirkende Membran kann für gewisse gel. Stoffe zu einer semipermeablen Membran werden, wenn die Poren genügend fein sind, so daß die bei großen Poren zu vernachlässigende negative Adsorption eine ausschlaggebende Rolle spielt. Die angebliche Undurchlässigkeit sehr feinporiger getrockneter Kollodiummembranen für gewisse gel. Stoffe beruht wahrscheinlich nicht auf „Molekülsieb“-Wrkg., sondern auf negativer Adsorption. (Journ. physical Chem. 34. 1826—37. Aug. 1930. Houston [Texas], The Rice Inst.) KRÜGER.

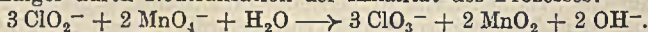
Werner Mecklenburg, *Über Schichtenfiltrationen, ein Beitrag zur Theorie der Gasmaske*. II. Die Ergebnisse der Messungen über die Adsorption von Cl_2 aus einem Cl_2 -Luftgemisch von SCHILOW, LEPIN u. WOSNESSENSKY (C. 1930. I. 348) lassen sich bei Variation der Länge der adsorbierenden Kohleschicht, Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemisches, Konzentration des Cl_2 im Gasgemisch u. der Korngröße durch die von MECKLENBURG u. KUBELKA entwickelte Theorie (C. 1926. I. 172) erklären. (Kolloid-Ztschr. 52. 88—103. Juli 1930. Moskau, Karpow-Inst.) MAUTNER.

F. P. Fischer, *Über die Quellung von Hornhaut und Lederhaut tierischer und menschlicher Augen*. (Kolloid-Ztschr. 51. 160—62. April 1930. Leipzig, Univ.-Augenklinik.) KR.

Wilhelm Starlinger und Elsbeth Winands, *Über die spezifische Viscosität des nativen Fibrinogens*. Die spezif. Viscosität des nativen Fibrinogens (Viscosität von 1 g./ cm^3 Fibrinogen in unveränderten, d. h. durch Zusatz gerinnungsverhindernder Stoffe nicht beeinflussten Lösungszustande des menschlichen nativen Blutplasmas) wird durch Differenzbest. der Viscosität des nativen Blutplasmas u. des daraus durch Abscheidung des Fibrins entstandenen nativen Bluteserums zu 0,400—0,904 mit einem Mittelwert von 0,568 ermittelt. Keine Abhängigkeit der spezif. Viscosität von dem absol. Werte der jeweiligen Gesamtviscosität, der Fibrinogenviscosität u. Konz.; spezif. Viscosität des nativen Fibrinogens um mehr als das Doppelte höher als die des Alkalifibrinogenats (0,157—0,340; Mittelwert 0,250). Eine für das Fibrinogen konstante spezif. Viscosität besteht weder im nativen Lösungszustand, noch bei definierter Salzbdg. (Ztschr. ges. exp. Medizin 71. 389—94. 1930. Freiburg i. B., Medizin. Universitätsklinik.) KRÜ.

B. Anorganische Chemie.

G. R. Levi und D. Ghiron, *Oxydation der Chlorite zu Chloraten mit Permanganaten*. Chlorite werden durch Permanganate in neutraler Lsg. quantitativ zu Chloraten oxydiert, auch im Kalten; Zusatz von Ca-, Zn- usw. Salzen macht die Rk. schneller u. vollständiger durch Neutralisation der Alkalität des Prozesses:



Durch überschüssiges Permanganat wird der Verlauf der Rk. nicht verändert. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 11. 1005—08. 30/5. 1930. Mailand, Univ.) WRE.

G. R. Levi und D. Ghiron, *Reduktionsketten der Alkalichlorite*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Red.-Potentiale von KClO_2 ($1/10$ -n) bei 20° mit verschiedenen Reagenzien wurden in prakt. neutraler Lsg. bestimmt. Die Neutralität wurde, wenn nötig, durch Pufferlsgg. (Natriumborat, Magnesiumsulfat) aufrecht erhalten. Mit blanken Pt-Elektroden u. absolut chlorid- u. chloratfreien Lsgg. ergaben sich folgende Werte: Hg_2Cl_2 gesätt. + Hg —0,363; K_2S $1/5$ -mol. —1,119; KNO_2 $1/10$ -n. —0,3905; $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ $1/40$ -mol. —0,476; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $1/10$ -mol. —0,437; KJ $1/10$ -n. —0,285; $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ $1/10$ -mol. —0,370; $(\text{NH}_2 \cdot \text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ $1/10$ -n. —0,350 Volt. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 11. 1104 bis 1107. 15/6. 1930. Mailand, Univ.) WRESCHNER.

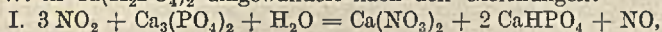
E. Moles und T. Batuecas, *Die Normallitermasse und die Kompressibilität des Ammoniakgases. Neue Nachprüfung des Atomgewichts des Stickstoffs*. In Ergänzung einer früheren Arbeit (C. 1929. II. 2867) geben Vff. die dort beschriebenen Messungen der M. des n. Liters von NH_3 bei 1 at ($L_0 = 0,77169 \pm 0,00005$) ausführlich wieder u. fügen die bei $2/3$ at ($L = 0,76772$), $1/2$ at ($L = 0,76585$) u. $1/3$ at ($L = 0,76383$) gemessenen Werte hinzu. Die Abweichung vom AVOGADROSchen Gesetz errechnet sich aus diesen Messungen im Mittel zu $1 + \lambda = 1,01552$, was für NH_3 ein Mol.-Gew. von 17,032 u. für N ein At.-Gew. 14,009 ergibt. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 28. 871—94. 15/8. 1930. Madrid, Lab. Invest. Fis.) R. K. MÜLLER.

Erich Tiede und Heinz Chomse, *Natur und chemische Reaktionsfähigkeit des aktiven Stickstoffs*. Quantitative Unters. der Rk. des akt. Stickstoffs mit k., lebhaft geschütteltem Hg u. mit H-Atomen ergibt, daß nur dessen atomarer Anteil zu reagieren vermag. — Mit Hg bilden sich wahrscheinlich Nitride, deren N-Geh. sich durch Be-

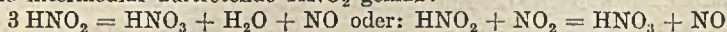
handlung mit 2,5%ig. NaOH titrimetr. als NH_3 bestimmen läßt. Anstieg der Ausbeute annähernd proportional der Vers.-Dauer. Best. der Konz. des akt. Stickstoffs in verschiedenen Entfernungen zwischen erzeugender Entladung u. Pumpe mittels NH_3 -Titration für verschiedene Aktivierungsbedingungen, auch elektrodenlose Erregung, liefert stetige Abklingungskurven; die Aktivität sinkt mit zunehmender Entfernung von der Entladung, u. zwar um so schneller, je geringer die Entfernung von der Aktivierungszone ist; schnelleres Abklingen der chem. Aktivität bei geringerer Strömungsgeschwindigkeit. Bei nicht kondensierter Entladung trotz langer Vers.-Dauer keine chem. Aktivität gegenüber Hg nachweisbar; die nach WREDE sowie BAY u. STEINER mit steigender Kapazität wachsende Bldg. von Atomen im akt. Stickstoff führt zu einer gesteigerten Rk.-Fähigkeit gegen Hg, die Einschaltung einer 2., das Nachleuchten sehr abschwächenden Entladung, wobei der Abschwächung eine Herabsetzung der Atomkonz. im akt. Stickstoff parallel geht, zu einer der Abschwächung annähernd proportionalen Verminderung der chem. Rk.-Fähigkeit. — Quantitative Best. des bei der Rk. zwischen akt. Stickstoff u. H-Atomen gebildeten NH_3 ergibt, daß nur bei Aktivierung beider Gase außerhalb der Entladungsbahnen merkl. NH_3 -Bldg. stattfindet u. daß die Ausbeute bei Schwächung des Nachleuchtens des akt. Stickstoffs durch eine 2. Entladung abnimmt. — Wurde verschieden akt. Stickstoff über Phosphore streichen gelassen, wobei der mit C-Spuren aktivierte BN besonders geeignet war, so rechte nur der nachleuchtende Stickstoff zu charakterist., intensiv blaugrüner Lumineszenz an; schneller Abfall des Leuchtens mit sinkender Atomkonz. starke Anregung des BN auch durch akt. atomaren H, aber in gelblicher Farbe. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**. 1839—47. 9/7. 1930. Berlin, Univ.) KRÜGER.

E. Briner, J. P. Lugin und R. Monnier, Die Reaktionen zwischen Stickstoffdioxid und Stickoxyd mit Calciumcarbonat und Calciumoxyd. Trockenes, fl. oder gasförmiges NO_2 reagiert mit CaCO_3 unter Bldg. von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ [kein $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$], NO u. CO_2 nach der Gleichung: $\text{CaCO}_3 + 3\text{NO}_2 = \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{CO}_2 + \text{NO} + 27\text{Cal}$; die Geschwindigkeit der NO_2 -Aufnahme nimmt mit der Temp. stark zu. Bei der Einw. von NO_2 auf CaO entsteht dagegen auch viel $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$, wenn auch weniger als $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, wobei das Verhältnis $\text{NO}_2'/\text{NO}_2'$ mit steigender Temp. zu fallen scheint; die NO_2 -Aufnahme verläuft weniger regelmäßig als bei CaCO_3 , da das Rk.-Prod. eine das Eindringen des NO_2 erschwerende teigige Konsistenz annimmt. — NO reagierte in 22 Stdn. bei 400° nicht merklich mit CaCO_3 , in geringem Umfange mit CaO unter Bldg. von etwas $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ (etwas $<1\%$). — Bei Behandlung von CaCO_3 oder CaO mit einem trockenen Gemisch von Luft mit 10% NO_2 unter guter mechan. Bewegung bei 18° höhere, bei 95° ebenso große NO_2 -Aufnahme durch CaCO_3 als durch CaO . (Helv. chim. Acta **13**. 64—75. 1930. Genf, Univ.) KRÜGER.

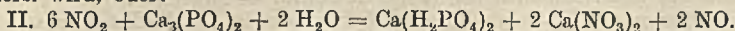
E. Briner und J. P. Lugin, Reaktion von Stickstoffdioxid mit Calciumphosphat. (Vgl. BRINER, LUGRIN u. MONNIER, vorst. Ref.) Trockenes, fl. oder gasförmiges NO_2 greift $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ nicht merklich an. In Ggw. von W. wachsen der fixierte N u. das Ca in der wss. Lsg. mit der zugesetzten W.-Menge. Der N wird als NO_3' gebunden. Die Gesamtsäure [NaOH -Verbrauch des in W. suspendierten Rk.-Prod. abzüglich des NaOH -Verbrauchs des unbehandelten $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$] ist immer viel geringer als die wasserlösliche Säure. Das NO_2 nimmt in Berührung mit $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ nach einiger Zeit eine grüne, beim Abkühlen blaue Farbe an. In Ggw. von wenig W. wird $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ in CaHPO_4 , in Ggw. von mehr W. in $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ umgewandelt nach den Gleichungen:



wobei die intermediär auftretende HNO_2 gemäß:



weiter zers. wird, oder:

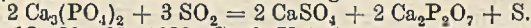


(Helv. chim. Acta **13**. 76—80. 1930. Genf, Univ.)

KRÜGER.

E. Briner und R. Monnier, Die Reaktionen von Schwefeldioxid mit Calciumcarbonat und -phosphat. (Vgl. BRINER u. LUGRIN, vorst. Ref.) Bei gewöhnlicher Temp. auch in Monaten keine merkliche Rk. zwischen trockenem, fl. oder gasförmigem SO_2 u. CaCO_3 ; von ca. 95° an werden mit der Temp. steigend CaSO_4 , S (als Beschlag auf den Gefäßwänden) u. CO_2 gebildet. Sulfid entsteht nicht bei der Rk. zwischen SO_2 u. CaCO_3 , aber bei der Rk. zwischen SO_2 u. CaO . Die Rk. zwischen CaCO_3 u. trockenem SO_2 verläuft nach der Gleichung: $2\text{CaCO}_3 + 3\text{SO}_2 = 2\text{CaSO}_4 + \text{S} + 2\text{CO}_2$. — Bei gewöhnlicher Temp. wird Ca_3PO_4 durch fl. oder gasförmiges SO_2 nicht merklich angegriffen;

von 80° an entstehen mit der Temp. u. der Vers.-Dauer steigende Mengen S, gleichzeitig CaSO_4 u. $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Vff. formulieren die Rk. folgendermaßen:



(Helv. chim. Acta 13. 80—85. 1930. Genf, Univ.)

KRÜGER.

G. S. Wodwishenski und **A. F. Gerassimow**, *Kinetik der Reaktion bei der Reduktion von Arsen durch phosphorig-salpetrige Säure* (? d. Ref.) aus salzsauren Lösungen von arsenigsaurem Anhydrid. Es wurde die Reaktionskinetik der Red. des As aus salzsauren As_2O_3 -Lsgg. bei HCl-Konz. von 5,728 u. 7,622 Mol/l durch H_3PO_2 untersucht. Die As-Abscheidung entspricht im großen ganzen einer Rk. zweiter Ordnung mit verschiedenen Moll. u. ist stark abhängig von der Größe der Ausgangskonz. der HCl, H_3PO_2 u. H_2AsO_3 . Die Vers.-Ergebnisse führten zu der Annahme, daß im wesentlichen AsCl_3 u. H_3PO_2 direkt miteinander in Rk. treten, über die Nebenrkk. bzw. darauffolgenden Rkk. lassen sich vorerst noch keine bestimmten Angaben machen. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 62. 409—18. 1930. Kasan, Univ., Lab. f. physikal. Chem.)

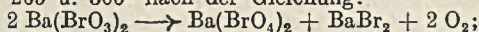
KLEVER.

Yogoro Kato und **Toru Murakami**, *Oxydation von Arsenit zu Arseniat*. (Journ. Soc. chem. Ind. Japan [Suppl.] 33. 226 B.—27 B. Juni 1930.—C. 1930. II. 1961.) R.K.M.

Thomas Gibson Pearson und **Percy Lucock Robinson**, *Die Polysulfide der Alkalien. I. Natrium*. (Vgl. MILLS u. ROBINSON, C. 1929. J. 731.) I. *Herst. von Polysulfiden in Lsg.*: Unters. des Systems Na_2S -S-W.-A. bei -18° ergibt die Existenz folgender Verb. : $\text{Na}_2\text{S}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{S}_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{S}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{S}_4 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{S}_4 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{S}_5 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ u. ein Tetrasulfid, das entweder $\text{Na}_2\text{S}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ oder ein Gemisch von $\text{Na}_2\text{S}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ u. $\text{Na}_2\text{S}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ ist. Durch Entwässerung der beiden ersten Verb. bei 100° entstehen $\text{Na}_2\text{S}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ u. $\text{Na}_2\text{S}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. $\text{Na}_2\text{S}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$: cremefarbige, spitze Krystalle, sl. in W., weniger l. in A.; kann durch Erhitzen auf 200° fast vollständig entwässert werden, Entfernung der letzten Spuren W., jedoch unter Verlust von H_2S . $\text{Na}_2\text{S}_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$: dunkelgelbe Lamellen, die bei ca. 25° zu einer dicken, öligen, rotbraunen Fl. schmelzen; das letzte Mol. W. kann nicht ohne erhebliche Hydrolyse entfernt werden. Die hydratisierten Tetrasulfide bilden goldgelbe, glitzernde Platten; Hydratationsgrad abhängig von Temp. u. W.-Konz. der Lsg., aus der sie kristallisiert wurden; kein Anzeichen für die Bldg. niederer Hydrate bei Entwässerung bei 100° ; das gesamte W. kann bei 140° entfernt werden. $\text{Na}_2\text{S}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$: orangefarbene, kleine Platten; anscheinend schon bei 100° hydrolyt. zers. — Einw. von S auf wasserfreie alkoh. Na_2S -Lsgg. liefert anhydr. Di-, Tri-, Tetra- u. Pentasulfid; zur Herst. reiner Verb. ungeeignet; vielleicht Bldg. von Alkoholaten. Na_2S_2 : goldgelb, nadelförmig, mikrokrystallin., Na_2S_3 : dunkelgelbe, tafelförmige Krystalle; Na_2S_4 : dunkelgelbe Würfel, mit olivgrünem Schein; Na_2S_5 : tief orangefarbene, tafelförmige Krystalle. — Verss. über die Auflösung von S in alkoh. NaSH -Lsgg. bestätigen die Ergebnisse von RULE u. THOMAS (Journ. chem. Soc., London 111 [1917]. 1063); in wss.-alkoh. Lsgg., wo NaSH anscheinend beträchtlich weniger l. ist als Na_2S_4 , kann Na_2S_4 als späte Fraktion auch bei einer nur dem Trisulfid entsprechenden S-Menge auskristallisiert werden; Na_2S_4 scheint also in einem erheblichen Bereich der S-Konz. als einziges Rk.-Prod. zu entstehen. Beim Einleiten von H_2S während der Auflösung des S wurden beim Abkühlen nur undefinierte Körper variabler Zus. erhalten. — II. *Herst. von Polysulfiden durch trockene Methoden*: Die Rk. zwischen S u. Na_2CO_3 in N_2 -Atmosphäre beginnt langsam bei ca. 200° unter Bldg. von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ u. Polysulfid; bei 350° enthielt das Prod. 11,25% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, < 0,05% Sulfat u. etwas unverändertes Material; bei 640° der gesamten CO_2 -Menge entsprechender Gew.-Verlust u. im Rückstand 17,70% Na_2SO_4 , 4,22% Na_2SO_3 , kein $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Analoge Rkk. mit NaOH. Bei ähnlichen Verss. in sd. wss. Lsgg. nur Bldg. von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ u. Polysulfid. — Bei der Einw. von S auf geschmolzenes Na unter Toluol entsteht nur Trisulfid. — Messung der Geschwindigkeit der Desulfurierung der Na-Polysulfide im N_2 -Strom weist auf die Existenz von Penta-, Tetra- u. Disulfiden hin. — III. Das System Na_4S -S: Aufnahme der Abkühlungskurve ergibt, daß Na_2S bei seinem F. (978°) beständig, Na_2S_2 bei seinem F. etwas dissoziiert, Na_2S_4 bei seinem F. ($284,8^\circ$) beständig ist; bei $78,5^\circ$ S gesätt. feste Lsg. von S in Na_2S_3 ; Tetranatriumverb. entstehen nicht. Die abweichenden Ergebnisse von RULE u. THOMAS im Trisulfidgebiet hängen wahrscheinlich mit Unterkühlungserscheinungen bei letzteren zusammen. Mikrophotographien im Original. Na_2S_3 scheint schon bei Temp. weit unter seinem F. in Na_2S_2 u. Na_2S_4 zers. zu werden. (Journ. chem. Soc., London 1930. 1473—97. Juni. Newcastle-Upon-Tyne, Armstrong Coll.) KRÜGER.

Hackspill und **Winterer**, *Über die Zersetzung der Erdalkalibromate durch Erhitzen*.

Die Kurven der therm. Zers. wasserfreier, trockener *Ba-, Sr-, Ca-Bromate* im Vakuum wurden aufgenommen, dabei wurde die Temp. als Abszisse, der %-Geh. des freierw. O_2 als Ordinate aufgetragen. Bei $Ba(BrO_3)_2$ u. $Ca(BrO_3)_2$ wird bei der Zers. der gesamte O_2 frei, während alles Br am Metall gebunden bleibt; bei $Sr(BrO_3)_2$ bleiben 1—3% O_2 im Rückstand als SrO gebunden, während eine kleine Br-Menge frei wird. Als Zwischenprodd. werden vermutlich *Perbromate* gebildet; diese Bldg. erfolgt beim Ba-Salz zwischen 265 u. 300° nach der Gleichung:



ehe diese Rk. aber vollständig ist, tritt bei 300° eine explosive Zers. ein. Eine Isolierung des Perbromats könnte nur unter 300° erfolgen. (Compt. rend. Acad. Sciences 191. 663—65. 20/10. 1930.)

WRESCHNER.

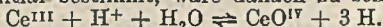
A. Guttman und **F. Gille**, *Tricalciumsilicat*. Das von BRILL (C. 1930. II. 2502) untersuchte Präparat besteht nach Meinung der Vff. nicht aus $3 CaO \cdot SiO_2$, weil es zuerst geschmolzen u. dann nicht mehr genügend lange erhitzt worden war. (Zement 19. 914—15. 25/9. 1930. Düsseldorf.)

SALMANG.

N. A. Schilow und **E. G. Schatunowskaja**, *Einwirkung von anorganischen Salzen auf metallisches Magnesium*. Vff. untersuchten die Einw. von anorgan. Salzen auf metall. Mg in wss. Lsgg. Der Verlauf der Rkk. erwies sich als sehr kompliziert, u. es konnten drei verschiedene Arten von Rkk. je nach der Natur der Salze nachgewiesen werden. Zur ersten Rk.-Gruppe gehören die Salze der Metalle, die in der Spannungsreihe links vom Mg stehen (Alkali u. Erdalkalimetalle). Die Salze dieser Gruppe beschleunigen die Auflösung des Mg nur sehr schwach; es konnte aber bei den Chloriden eine sich vergrößernde Einw. mit Ansteigen des At.-Gew. nach der Reihe $Li < K < Ca < Ba$ festgestellt werden. Die zweite Gruppe besteht aus Salzen der Metalle, die in der Spannungsreihe zwischen Mg u. H stehen. Hierher gehören die Metalle, deren Salze mehr oder weniger leicht hydrolysieren, deren Hydrate weniger l. sind als $Mg(OH)_2$ u. die durch Einw. von Mg aus ihren Salzen in Freiheit gesetzt werden können. Die Einw. dieser Salze zeigt je nach dem Vorherrschen einer dieser Eigg. einen individuellen Charakter. Der Einfluß der Hydrolyse zeigt sich vorwiegend bei den Salzen des Mg, Al, UO_2 , Cr u. Fe u. äußert sich in einer gleichmäßigen Beschleunigung der Auflösung mit der Konz.-Erhöhung. Bei den übrigen Metallsalzen dieser Gruppe (Zn-, Cd-, Mn-, Ni-, Cr-, Pb-Salze) wird ein anderer Charakter der Auflösungsbeschleunigung beobachtet: die beschleunigende Wrkg. wächst rascher als die Konz. Bei den Cd- u. Pb-Salzen wird außerdem noch nach kurzer energ. Rk. eine Passivierung infolge Bldg. einer wasserundurchlässigen Haut beobachtet. — Der Einfluß der Anionen in dieser Gruppe der Metallsalze äußert sich in folgender Reihenfolge: $NO_3' < SO_4'' < Cl'$. — Die dritte Gruppe besteht aus den Salzen der Metalle, die in der Spannungsreihe rechts vom H stehen. Bei den Ag-Salzen zeigt sich anfangs eine stürm. Rk., dann Bldg. einer Ag-Schutzschicht. $HgCl_2$ bildet eine Schutzschicht aus $HgCl$, welche die Auflösung verlangsamt. Ebenso bildet sich in $[HgJ_3]K$ eine reaktionsverlangsamende Haut. Cu-Salze beschleunigen sehr stark die Auflösung, jedoch nur in schwachen Lsgg., während bei hohen Konz. eine Erniedrigung der Auflösungsgeschwindigkeit beobachtet wird. Ähnlich verhalten sich die Au-Salze. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 62. 375—83. 1930. Moskau.)

KLEVER.

G. Lejeune, *Über das Gleichgewicht der Cero- und Percerisalze*. (Vgl. C. 1927. II. 1684.) Messungen des Oxydred.-Potentials von Cero-Percerilsgg. u. Berechnungen nach der NERNSTschen Formel führen Vf. zu der Annahme, daß in der untersuchten Lsg. das Ce nicht als Ce^{VI} -Ion, sondern als CeO^{IV} -Ion vorhanden ist. Das Gleichgewicht, das das Oxydred.-Potential bestimmt, wäre danach zu schreiben:



Diese Hypothese erklärt den Mißerfolg von BAUR u. GLAESSNER (vgl. C. 1903. II. 415) bei der Best. des Oxydred.-Potentials des Systems Ceri-Perceri; da ein Valenzunterschied zwischen Ce^{IV} u. CeO^{IV} nicht besteht, kann kein Potential durch das Gleichgewicht Ceri-Perceri bestimmt sein, wenn so ein Gleichgewicht überhaupt besteht. Andererseits wird durch das CeO^{IV} -Ion die Existenz eines Ce^{VI} -Ions nicht ausgeschlossen. Oxydiert man eine Cerolsg. mit H_2O_2 , so erhält man eine Lsg. von intensiverer roter Farbe, als wenn man mit Luft oxydiert; dieser Farbunterschied weist auf einen Unterschied des Oxydationsgrades. Luft kann Ce^{III} nur zu CeO^{IV} oxydieren, während andere Oxydationsmittel das Ce^{III} direkt in Ce^{VI} umwandeln. (Compt. rend. Acad. Sciences 191. 665—67. 20/10. 1930.)

WRESCHNER.

E. N. Bunting, *Phasengleichgewichte im System $Cr_2O_3 \cdot SiO_2$* . Unterss. der Phasen-
XII. 2.

gleichgewichte im System $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ zeigen, daß keine Verbb. existieren, u. daß die beiden Oxyde im festen u. fl. Zustand prakt. unmischbar sind. F. von Cr_2O_3 wurde bestimmt = $2140^\circ \pm 25^\circ$. (Bureau Standards Journ. Res. 5. 325—27. Aug. 1930. Washington.)

WRESCHNER.

W. Feitknecht, *Untersuchungen über die Umsetzung fester Stoffe in Flüssigkeiten*. I. Mitt. *Über einige basische Zinksalze*. (Vgl. C. 1927. I. 2812.) Die nach den 2 Methoden von DRIOT (Compt. rend. Acad. Sciences 150 [1910]. 1426) dargestellten *bas. Zn-Chloride*, I. $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{ZnO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ u. II. $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{ZnO} \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ (im Vakuumexsiccator getrocknet), werden, je nach den Bildungsbedingungen, in verschiedenen großen, anscheinend hexagonalen Krystallen bis zu Prodd. mit mkr. nicht mehr auflösbarer Teilchengröße erhalten; I wird, wenn gröber krystallin., von W. prakt. nicht angegriffen, von II wird dagegen durch W. ein großer Teil des ZnCl_2 sofort ausgelaugt. Gleichgewichtskonz. $\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{ZnO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ca. 0,04-n. Untere Umsetzungskonz. des ZnO je nach der Herst. sehr verschieden u. stets höher als bei $\text{Zn}(\text{OH})_2$, das ebenfalls in mehreren Modifikationen existiert; das zur Best. der unteren Umsetzungskonz. benutzte, durch Fällen von 0,2-n. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. mit gleichkonz. NaOH , Auswaschen bis zum Verschwinden der NO_3^- -Rk. u. Trocknen im Vakuum erhaltene $\text{Zn}(\text{OH})_2$ besteht aus einem Gemisch von 2 verschiedenen, bisher unbekanntenen Modifikationen, Gelflocken u. feinkrystallinen nadeligen Aggregaten. Die Löslichkeit von ZnO in ZnCl_2 -Lsgg. verschiedener Konz. wird bestimmt; Gleichgewichtskonz. I/II ca. 14-n. DEBYE-SCHERRER-Diagrammen zufolge sind die aus h. konz. Lsgg. ausgeschiedenen Prodd. mit einem Cl'-Geh. zwischen I u. II Mischkrystalle mit prakt. gleichem Gitter wie I, wo OH' durch Cl' ersetzt ist; unter der Mutterlauge krystallisieren sie teilweise langsam in II um; die Mischkrystalle werden durch W. weniger ausgelaugt als II. Die bei starkem Verdünnen h. mit ZnO gesätt. ZnCl_2 -Lsgg. u. Auswaschen des Nd. erhaltenen amorph aussehenden Prodd. mit einem je nach der Endkonz. der Lsg. u. der Dauer des Auswaschens zwischen 0 u. 13% Cl schwankenden Cl-Geh. werden durch W. relativ leicht ausgelaugt unter Bldg. von reinem, von den von FRICKE, GOTTFRIED u. SKALIKS (C. 1928. I. 21) beschriebenen verschiedenem „ α - $\text{Zn}(\text{OH})_2$ “ mit sehr linienarmem DEBYE-SCHERRER-Diagramm, dessen sämtliche Linien mit denen von I identifiziert werden können. Die Diagramme der ZnO -reichen Zwischenprodd. zeigen die Linien des α - $\text{Zn}(\text{OH})_2$ sehr verstärkt u. die übrigen, dem reinen I zukommenden schon bei relativ hohem Cl-Geh. nur noch schwach; es liegen entweder physikal. Gemische kleinster $\text{Zn}(\text{OH})_2$ -u. Oxychloridkryställchen, oder Mischkrystallbldg. mit teilweisem Ersatz von Cl' durch OH' in I vor. — Von *bas. Zn-Bromiden* wurden erhalten: III. $\text{ZnBr}_2 \cdot 4\text{ZnO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ u. IV. $\text{ZnBr}_2 \cdot \text{ZnO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. III entsteht bei der Rk. von ZnO oder $\text{Zn}(\text{OH})_2$ in ZnBr_2 -Lsgg. mittlerer Konz. u. scheidet sich ferner aus h., mit ZnO gesätt., nicht zu konz. Lsgg. beim Erkalten aus; unter günstigen Bedingungen gleichseitige, 6-eckige, doppelbrechende Blättchen oder Tafeln, durch W. nur langsam zers. IV, große, lange Nadeln, entsteht in konz. Lsg., sehr unbeständig, auch durch Aceton zers., nicht isoliert. Gleichgewichtskonz. $\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{III}$ ca. 0,234-n., III/IV ca. 14-n. Mischkrystallbldg. nicht beobachtet. DEBYE-SCHERRER-Diagramme von III zeigen, daß noch deutlicher als beim Chlorid für sämtliche Linien des α - $\text{Zn}(\text{OH})_2$ auch entsprechende beim Bromid vorhanden sind, allerdings mit einem ganz wenig größeren Abstände. Die durch Verdünnen mit ZnO gesätt. ZnBr_2 -Lsg. erhaltenen amorph aussehenden Prodd. mit geringem u. wechselndem Br-Geh. zeigten vorwiegend die „ α - $\text{Zn}(\text{OH})_2$ “-u. nur sehr schwach die übrigen Bromidlinien. Das beim Erhitzen von ZnO mit konz. ZnBr_2 -Lsg. im geschlossenen Rohr auf $150\text{--}180^\circ$ erhaltene krystallisierte Prod. gab das Diagramm von III. — Die beiden in der Literatur beschriebenen *bas. Zinkjodide* (GMELIN, 8. Aufl., Systemnummer 32, S. 190) sind Gemische von $\text{Zn}(\text{OH})_2$ u. dem allein existierenden Salz $4\text{ZnO} \cdot \text{ZnJ}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (lufttrocken) oder $4\text{ZnO} \cdot \text{ZnJ}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (im Vakuum über P_2O_5 getrocknet); erhalten durch Rk. von ZnO oder $\text{Zn}(\text{OH})_2$ in ZnJ_2 -Lsg. oder durch Auflösen in h. konz. ZnJ_2 -Lsg. u. Auskrystallisierenlassen beim Erkalten. Es kommen 2 Modifikationen vor: Die durch Umsetzung von ZnO oder $\text{Zn}(\text{OH})_2$ erhaltenen doppelbrechenden Blättchen oder aus Zwillingen aufgebauten Sechsecke liefern ein etwas anderes Diagramm als die aus h. Lsg. auskrystallisierenden oder die sich aus ZnO u. ZnJ_2 -Lsg. im zugeschmolzenen Rohr bei 150° bildenden dünnen 6-seitigen Blättchen ohne Doppelbrechung; intensivste Linien bei beiden Modifikationen ident. mit denen des α - $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Gleichgewichtskonz. $\text{ZnJ}_2 \cdot 4\text{ZnO} \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{Zn}(\text{OH})_2$ 0,74-n.; die Löslichkeit von ZnO in ZnJ_2 -Lsgg. steigt mit zunehmender Konz. sehr rasch u. ist bei hohen Konz. erheblich größer, bei niedriger Konz. jedoch anscheinend geringer als in ZnCl_2 - u. ZnBr_2 -Lsgg.

Durch W. ziemlich leicht ausgelaugt. Es existieren nur die *bas. Zn-Nitrate* $V. Zn(NO_3)_2 \cdot 4 ZnO \cdot 6$ bzw. $4 H_2O$ u. *VI. $Zn(NO_3)_2 \cdot ZnO \cdot 3 H_2O$* . V tritt bei Umsetzung von ZnO oder $Zn(OH)_2$ mit mäßig konz. bzw. verd. $Zn(NO_3)_2$ -Lsgg. in rhomb., stark doppelbrechenden Tafeln oder 6-eckigen, parallel verwachsenen, sehr dünnen Blättchen auf; Sechsecke u. Rhomben stellen verschiedene Ausblgdg. derselben Krystallart dar; monoklin oder triklin; durch W. nur langsam ausgelaugt. W.-Geh. nach dem Trocknen im Hochvakuum über P_2O_5 $4 H_2O$, ohne Änderung der opt. Eigg. In sehr konz. Lsgg. entstehen große, doppelbrechende, zu biegsamen „Fasern“ verwachsene Nadeln von VI; durch W. rasch ausgelaugt, wobei α - $Zn(OH)_2$ in gut ausgebildeten Pseudomorphosen entsteht; in $Zn(NO_3)_2$ -Lsg. umgesetzt zu fein kristallisiertem V. Gleichgewichtskonz. $Zn(OH)_2/V$ 0,067-n.; V/VI ca. 7,5-n. DEBYE-SCHERRER-Diagramme von V zeigen sämtliche α - $Zn(OH)_2$ -Linien sehr intensiv, davon namentlich die ersten doppelt, außerdem noch eine größere Zahl schwächerer Linien; VI gibt ein andersartiges Diagramm mit vielen, nicht sehr intensiven Linien, u. zwar bei Verwendung der nicht pulverisierten, grobkristallisierten Prodd. keine Punkte, sondern Linien; die Nadeln sind also aus Mikrokrystallen aufgebaute Fasern. Löslichkeit von ZnO auch in h. konz. $Zn(NO_3)_2$ -Lsg. gering. — Es existiert nur das *bas. Zn-Sulfat* $3 ZnO \cdot ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$ (über $CaCl_2$ getrocknet) bzw. $3 H_2O$ (über P_2O_5 im Vakuum getrocknet). ZnO wird von h. konz. $ZnSO_4$ -Lsg. noch weniger aufgenommen als von $Zn(NO_3)_2$ -Lsg.; beim Erkalten der gesätt. Lsg. sehr dünne 6-eckige gleichseitige Blättchen; beim Umsetzen von ZnO bzw. $Zn(OH)_2$ sehr kleine, stark aggregierte Kryställchen, nur in sehr verd. Lsg. etwas größere 6-seitige Kryställchen. Durch W. nur sehr langsam ausgelaugt. Gleichgewichtskonz. $ZnSO_4 \cdot 3 ZnO \cdot 7 H_2O/Zn(OH)_2$ 0,0015-n. DEBYE-SCHERRER-Diagramm ähnlich dem des *bas. Nitrats* u. für die Prodd. mit 7 u. 3 H_2O (die Krystalle bleiben beim W.-Verlust vollkommen klar) nicht wesentlich verschieden; Vf. schließt, daß das über das $Zn(OH)_2$ vorhandene W. keine festen Stellen im Gitter einnimmt, sondern zeolithartig gebunden ist, auch bei den anderen *bas. Zn-Salzen*. Wegen der Gemeinsamkeit einer Anzahl dem „ α - $Zn(OH)_2$ “ entsprechenden Linien in den Diagrammen aller *bas. Salze* mit 4 oder 3 $Zn(OH)_2$ muß $Zn(OH)_2$ in allen dreien Verb. u. im α - $Zn(OH)_2$ ähnlich angeordnet sein, was am besten mit schichtengitterartiger Struktur im Einklang steht; die WERNERSche Auffassung der *bas. Salze* als Koordinationsverb. scheint danach beim Zn nicht zuzutreffen. (Helv. chim. Acta 13. 22—43. 1930. Bern, Univ.) KRÜGER.

W. Feitknecht, Untersuchungen über die Umsetzung fester Stoffe in Flüssigkeiten.
 II. Mitt. Über die verschiedenen Modifikationen des Zinkhydroxyds. (I. vgl. vorst. Ref.)
 Unters. der verschiedenen Modifikationen des $Zn(OH)_2$ u. ihrer Bldg.-Bedingungen ergibt, daß es in 5 kristallisierten u. einer amorphen Modifikation auftritt u. außerdem unter den gleichen Bedingungen unter W.-Abgabe in ZnO übergehen kann, im System ZnO-W. bei gewöhnlicher Temp. also 7 verschiedene feste Phasen möglich sind. — Das stabilste, rhomb., als einziges häufig in großen, gut ausgebildeten Krystallen auftretende Hydroxyd scheidet sich primär aus konz. übersätt. Zinkatlsgg. (bis zu einer Alkalikonz. von ca. 1-n.) als meist unregelmäßig aggregierte Doppelpyramiden aus, aus verdünnteren Lsgg. primär nur bei geringer Übersättigung u. Zurückhaltung der Bldg. der instabilen Modifikationen. Endprod. der Umwandlung der instabilen Modifikationen unter Lauge. — β -Hydroxyd scheidet sich aus sehr verd. übersätt. Zinkatlsg. (Alkalikonz. < 0,05-n.) in verschieden gestalteten Somatoiden aus; bei der Umwandlung stabilisierter amorpher u. gewisser α -Hydroxydpräparate bildet es blätterige oder nadelige sternförmige Aggregate. In alkal. Lsg. (bis 0,5-n.) Umsetzung von stabilisiertem amorphem Hydroxyd zu kleinen Sphärolithen oder runden Somatoidblättchen. DEBYE-SCHERRER-Diagramm der verschiedenen Bldg.-Formen nicht vollkommen ident. Die gröber kristallinen Formen wandeln sich sehr langsam oder gar nicht in stabile um. — Eigentliche Krystallform des γ -Hydroxyds wahrscheinlich die bei der Umsetzung von stabilisiertem α -Hydroxyd in 0,1—0,4-n. Laugen gebildeten, meist büschlig aggregierten langen Nadeln. Aus übersätt. Zinkatlsgg. (Alkalikonz. ca. 0,1—0,8-n.) in Form von Somatoiden. Bldg. durch rasche Hydrolyse begünstigt. Umwandlung in stabiles Hydroxyd sehr unregelmäßig. — Dem δ -Hydroxyd entsprechen als Krystallform kleine Blättchen von rhomb. Habitus, die aber nur sehr selten auftreten. Typ. Bldg.-Formen große, dichte, zum Teil faserige Aggregate als erste Ausscheidung bei langsamer Hydrolyse aus Zinkatlsgg. mittlerer Konz. (0,35—0,75-n.) u. nachträglich (bei Alkalikonz. von 0,35—1-n.) gebildete rasch zu kleinen, länglichen Teilchen zerfallende körnige Flocken. Umwandlung, in stabiles Hydroxyd meist rasch. — α -Hydroxyd tritt stets in hochdisperser, gallertiger Form oder als Pseudomorphose auf. Typ. Auslaugungsprod. der *bas. Salze*; entsteht

ferner neben amorphem Hydroxyd beim Fällen von Zinkhalogenidlsgg. mit Alkali, neben ZnO u. β -Hydroxyd bei der Umwandlung mancher amorpher Ndd. unter W. Die pseudomorphen Formen sind unter W. unbegrenzt haltbar; auch durch Laugen bis zu 0,2-n. nicht vollständig umgesetzt. In hochdispenser, lockerer Form sehr unbeständig, teilweise spontane Umwandlung in ZnO; Stabilisierung durch Komprimieren. Frisches u. stabilisiertes α -Hydroxyd wandeln sich in 0,1—0,5-n. alkal. Lsg. in nadeliges γ -Hydroxyd, gealtertes u. pseudomorphes vorwiegend in gestörte Formen des stabilen Hydroxyds um. — Gallertige Flocken von amorphem Hydroxyd entstehen bei raschen Fällungen aus alkal. u. aus Zn-Salzlsgg. (bei den Halogensalzen vermisch mit α -Hydroxyd), bei der elektrolyt. Darst., unter gewissen Bedingungen bei der Hydrolyse konz. Zinkatlsgg., als Pseudomorphose, bei der Umsetzung von Zn-Oxalat mit Laugen bestimmter Konz. Eigg. je nach Darst. u. Weiterbehandlung, z. B. nach der Art des Auswaschens verschieden. Unter W. in lockerer Form vorwiegend Umwandlung in ZnO, in komprimierter in β -Hydroxyd, daneben in beiden Fällen unter Umständen auch Bldg. von α -Hydroxyd; in alkal. Lsg. Umsetzung in ZnO u. β -Hydroxyd, an Stelle des α - hier γ -Hydroxyd. — ZnO scheidet sich in Form von Sphärolithen neben verschiedenen Hydroxydmodifikationen aus 0,5—0,05-n. alkal. Lsgg. aus. Von den verschiedenen Hydroxyden gehen nur die akt. α - u. amorphen Formen unter W. oder in verd. alkal. Lsgg. in ZnO über; wird hierbei meist in hochdispenser Formen, zuweilen als kleine ovale Somatoide, nie in wohl ausgebildeten Einzelkristallen oder amorph erhalten. — Am stabilsten sind ZnO u. rhomb. Hydroxyd; bei den anderen Modifikationen wahrscheinlich Zunahme des Energiegeh. in der Reihenfolge: β -, γ -, δ -, α -, amorphes Hydroxyd mit geringen Unterschieden zwischen den 3 ersten. Den verschiedenen festen Modifikationen entsprechen wahrscheinlich auch in Lsg. verschiedene Moll., die allerdings leicht ineinander übergehen können. Mikrophotographien im Original. (Helv. chim. Acta 13. 314—45. 1930. Bern, Univ.) KRÜGER.

L. Le Boucher, *Revision einiger angenommener Fälle der Koordinationszahl 5. Über die Ammine des Nickelhiosulfats.* (Vgl. auch C. 1929. II. 1388.) Die Frage der Existenz von Verb. mit der Koordinationszahl 5 ist umstritten. Vf. zeigt, daß die von EPHRAIM (Ber. Dtsch. chem. Ges. 46 [1913]. 3103) beschriebene Verb. $\text{NiS}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{NH}_3$ nicht rein ist. Es wurden erstmalig dargestellt: $\text{NiS}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$ (violett), $\text{NiS}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{NH}_3$ (hellblau), $\text{NiS}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{NH}_3$ (olivgrün). Versucht man, auch die letzten beiden Moleküle NH_3 zu entziehen, so tritt völliger Zerfall unter Abscheidung von SO_2 u. NiS ein. Die beim systemat. Abbau des Hexammins erhaltenen NH_3 -Druckkurven lassen über die Nichtexistenz eines Pentammins keinen Zweifel.

Versuche. $\text{NiS}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{NH}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Man vermischt in der Kälte unter Schütteln konz. Lsgg. von NiSO_4 u. SrS_2O_3 (Darst. nach PORTILLO, C. 1929. II. 536). Filtrieren u. unter Kühlung mit Kältemischung mit NH_3 sättigen. Absaugen. Mit bei 0° gesätt. Ammoniakwasser waschen. — $\text{NiS}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$. Aus dem vorigen durch Trocknen in NH_3 -Atmosphäre über CaO. Violette Krystalle. D. 1,588 bei 25° . — $\text{NiS}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{NH}_3$. Beim Stehen des vorigen im Vakuumexsiccator über H_2SO_4 . Hellblaue Krystalle. D. bei 25° : 1,884. — $\text{NiS}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{NH}_3$. Beim Erhitzen des Hexa- oder Tetrammins auf 95° im trockenen Luftstrom. Olivgrün. Wird an der Luft schnell blau. In wss. NH_3 unter starker Erwärmung l. D. 2,177. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 28. 895 bis 904. 15/8. 1930. Valencia, Zollab.) WILLSTAEDT.

Paul M. Tyler, *Radium. Seine Natur, Anwendungen, Vorkommen und Gewinnung.* Die zusammenfassende Beschreibung zeigt, wie die Entdeckung dieses Elements die Ansichten über die Zus. der Materie geändert haben, seine Verwendung in der Therapie u. die Gewinnung. (Canadian Mining Journ. 51. 869—72. 915—18. 26/9. 1930.) WILKE.

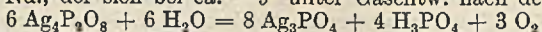
Maurice François, *Bildung von Monomercuriammoniumbromid, Hg_2NBr und von Dimercuriammoniumbromid, Hg_2NBr .* (Vgl. C. 1930. I. 1451. 1755.) Bei Behandlung von $\text{HgBr}_2 \cdot 4 \text{NH}_3$ mit mäßigen Mengen konz. NH_3 geht dieses in weißes Hg_2NBr über, mit größeren Voll. NH_3 Umwandlung in gelbes Hg_2NBr . Beide Rkk. sind reversibel. Bei den Gleichgewichtsunters. wurden Hg_2NBr u. $\text{Hg}_2\text{NCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ in sehr deutlichen Krystallen erhalten. (Bull. Soc. chim. France [4] 47. 165—73. 1930.) KRÜGER.

Frederick Karl Victor Koch, *Die Wechselwirkung von Molekülen mit dem Silberion.* Vf. berechnet die Solvatationsenergie von Silberion in verschiedenen Lösungsmm. mittels eines starren Ionenmodells, das in ein Kontinuum mit bekannter DE. gebracht wird. Der Unsicherheit des Ionenradius wird durch Verwendung mehrerer, auf verschiedenen Wegen gewonnener Werte Rechnung getragen. Die Werte werden mit den vom Vf. gemessenen verglichen (vgl. C. 1928. II. 328). Die Differenz interpretiert Vf. als Polari-

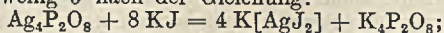
sationsarbeit der Ionen. Ergebnis: In *W.*, *Methanol*, *Äthanol*, *Aceton* < 1 kcal; in *Cyanessigsäureäthylester*, *Benzonitril*, *Propionitril*, *Acetonitril*, *Phenylacetonitril* 2,5 bis 6 kcal; in *Pyridin* 16,5, *Anilin* 19,5 kcal. Die Verwendung anderer Werte des Atomradius beeinflusst das Gesamtbild nicht. Vf. weist darauf hin, daß die hohe Polarisationsenergie in *Pyridin* offenbar mit der Existenz eines $Ag(C_2H_5N)_2^+$ -Komplexes zusammenhängt, während Ag-Komplexe mit *W.*, *Alkoholen* u. *Aceton* nicht bekannt sind. Daß *Phenylacetonitril* eine größere Energie ergibt als *Acetonitril*, bringt er mit der Beobachtung in Zusammenhang, daß das erste mit $AgNO_3$ unter Bldg. von $AgCN$ reagiert, das letztere nicht. (Philos. Magazine [7] 10. 559—64. Okt. 1930. London, Phys. Chem. Dep., Imp. College of Science and Techn.)

EISENSCHITZ.

Fr. Fichter und Charles Simon, Über Silberperphosphat. (Vgl. FICHTER u. GUTZWILLER, C. 1928. I. 2918.) Die Darst. von Ag-Peroxyd-freiem *Silberperphosphat* $Ag_4P_2O_8$ gelingt durch Fällung von ca. $\frac{1}{2}$ -n. $K_4P_2O_8$ -Lsg. mit ca. $\frac{1}{2}$ -n. $AgNO_3$ bei -15 bis -18° unter Verwendung von gesätt. NH_4NO_3 -Lsg. statt *W.* als Lösungsm.; hell graubrauner Nd., der sich bei ca. -9° unter Gasentw. nach der Gleichung:



zers. Nur ganz kurze Zeit haltbar. Die 1. Umsetzung mit KJ erfolgt offenbar unter Freiverden von nur wenig J nach der Gleichung:



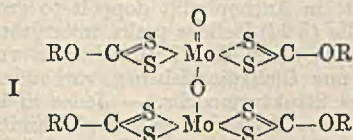
erst beim Ansäuern rasche Oxydation des J' durch die Perphosphorsäure bzw. die daraus entstehende Phosphormonopersäure. Der Pyridinkomplex des $Ag_4P_2O_8$ ist zur Isolierung zu ll. (Helv. chim. Acta 13. 398—400. 2/5. 1930. Basel, Anstalt f. organ. Chem.)

KRÜGER.

A. H. Pfund, Wismut-schwarz und seine Anwendungen. (Vgl. C. 1930. II. 1682.) Vortrag. Wenn etwas Bi von einer weißglühenden W-Spirale in ein Vakuum von etwa 0,25 mm Hg verdampft wird, dann schlägt sich das Bi als intensiv schwarzer Film nieder. Das Reflexionsvermögen dieses Wismut-Schwarz für sichtbares Licht ist etwa nur $\frac{1}{6}$ des von Campher-Schwarz. Dünne Filme von Bi-Schwarz, die für sichtbares Licht noch durchscheinend sind, absorbieren mehr als 99% des Ultrarot bis 13 μ . Bi-Schwarz eignet sich daher für Thermosäulen, Radiometer usw., besonders auch weil die Wärmekapazität klein ist, u. weil die Schwärzung ohne Verletzung der zu schwärzenden Flächen vorgenommen werden kann. Wegen der Feinheit der Teilchen reflektieren Filme von Bi-Schwarz bei streifender Incidenz. Filme, die für alle Einfallswinkel rau sind, werden hergestellt durch Niederschlagen des Bi-Schwarzes auf eine sehr dünne (graue) Schicht des Rußes von brennendem Campher. Die Rußteilchen wirken als Kondensationspunkte; das Bi-Schwarz wird in Form kleiner Pyramiden aufgebaut. (Physical Rev. [2] 35. 1434. Juni 1930. Johns Hopkins Univ.) LORENZ.

Ricardo Montequi, Die Reaktion des Molybdäns mit Xanthogenaten. Das Molybdänylion. Durch Anwendung höherer Alkohole (Isobutyl u. Isoamyl) bei der Rk. zwischen Molybdaten u. Xanthogenaten gelang es, stabile, kristallisierte Prodd. mit kryoskop. bestimmbarem Mol.-Gew. zu isolieren. Im Gegensatz zu den Arbeiten anderer Autoren, die die Veröffentlichung des Vfs. (Anales Soc. Española Física Quím. 14 [1916]. 542) nicht gekannt zu haben scheinen, wird den Molybdänxanthogenatkomplexverb. die Formel $(Xanth)_4Mo_2O_3$ zugeschrieben, in der das Mo mit der Valenz 5 u. der Koordinationszahl 6 auftritt. Die Formel $(Xanth)_2MoO_2 \cdot H_2O$ von SIEWERT (vgl. KOPPEL, Chem. Ztg. 43. [1919]. 777) ist mit den gegenwärtigen Anschauungen über die

Beziehungen zwischen Farbe u. Konst. organ. Verb. nicht mehr vereinbar. Die Konstitutionsformel (nebensteh.) erklärt vollkommen alle physikal. u. chem. Eigg. Daß in diesen Xanthogenaten das Molybdän als Molybdänyl, Mo_2O_3 vorliegt, geht aus der doppelten Umsetzung mit $HgCl_2$ (Best. des



Mo mit Permanganat), sowie verschiedenen analyt. Rkk. hervor.

Versuche. *Molybdänyläthylxanthogenat* (I, R = C_2H_5). Aus Ammoniummolybdat u. K-Xanthogenat unter allmählicher Zugabe von verd. HCl. Tafelförmige oder prismat. Kryställchen, in der Aufsicht glänzend dunkelgrün, in der Durchsicht rötlich, F. 106° . — *Molybdänylisoamylxanthogenat* (I, R = $-CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \begin{array}{c} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{array}$). Darst. u. Eigg. analog vorigem. Aus Gasolin Krystalle, F. 98° . Beide Verb. sind in $CHCl_3$, CS_2 u. Ä. mit permanganatähnlicher Farbe l., das Äthylxanthogenat jedoch

stärker als die Isoamylyverb. — Best. des Mo als MoO_3 durch vorsichtiges Verbrennen. (Anales Soc. Española Física Quím. 28. 479—87. Mai 1930. Santiago, Anorgan. Lab. d. pharm. Fakultät.)

HELLRIEGEL.

William Foster, Inorganic chemistry for colleges. London: Chapman & Hall 1930. (838 S.) 8°. 20 s. net.

Archibald Edwin Goddard, Friend's inorganic chemistry; v. II, part 2. Derivatives of arsenic. Philadelphia: Lippincott 1930. (605 S.) 8°.

Alexander Smith — Johannes D'Ans, Einführung in die allgemeine u. anorganische Chemie auf elementarer Grundlage [Introduction to general inorganic chemistry]. Von Alexander Smith. 6. Aufl. Nach d. dtsh. Bearb. von Ernst Stern überarb. u. erg. von J. D'Ans. Karlsruhe: G. Braun 1931. (XII, 804 S.) 8°.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

J. Beckenkamp, *Statische und kinetische Grundgesetze der Krystallographie*. (Vgl. C. 1929. II. 2407.) Zusammenfassende Ableitung der Grundgesetze der Krystallographie nach der kineto-elektromagnet. Theorie des VI., woraus sich die Definition ergibt, daß die Krystallographie die Lehre vom Gleichgewicht der von einer unbeschränkten Anzahl von Atomkernen ausgehenden tensoriellen u. der von den zugehörigen Valenzelektronen ausgehenden polaren Kräften ist. Bei den gasförmigen u. fl. Körpern überwiegen die elektrostat. polaren Kräfte; bei den festen Körpern (Krystallen) die tensoriellen u. die elektrodynam. polaren Kräfte. Aus diesem kineto-elektromagnet. Grundgesetz lassen sich die verschiedenen stat. Gesetze ableiten. Auf die sehr ausführliche Ableitung der 32 Symmetrieklassen sowie auf die mit dem Aufbau der Krystalle zusammenhängenden Fragen auf Grund der kineto-elektromagnet. Theorie muß auf das Original verwiesen werden. (Verhandl. physikal.-med. Gesellschaft Würzburg N. F. 54. 228—58. 1929. Würzburg. Sep.)

KLEVER.

Georg Kalb, *Vizinalerscheinungen auf den Hauptflächen isoharmonischer Krystallarten*. (Vgl. C. 1930. II. 2361.) Die isoharmon. (kub. u. hypokub.) Krystallarten lassen sich 3 Typen unterordnen, dem hexaedr., dem oktaedr. u. dem dodekaedr.-isoharmon. Krystalltyp. Es wird an Beispielen (*Vesuvian*, *Chabasit*, *Magnetit*, *Eisenglanz*, *Granat*, *Analcim*) gezeigt, daß die Vizinalerscheinungen mit der Formenentw. in charakterist. Zusammenhang stehen, so daß auf Grund der Oberflächbildg. die Typenzugehörigkeit einer Krystallart beurteilt werden kann. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallehem. 75. 311—22. Okt. 1930. Köln, Geolog.-mineralog. Inst. d. Univ.)

SKALIKS.

C. Matveyew, *Über die Tutenstruktur, beobachtet am Cölestin von Wewino (Ural)*. (Vgl. C. 1930. II. 2116.) (Compt. rend. Acad. Sciences 190. 592—94. 3/3. 1930.)

SCHÖNFELD.

B. E. Warren und D. I. Modell, *Die Struktur von Anthophyllit $\text{H}_2\text{Mg}_7(\text{SiO}_3)_8$* . (Vgl. C. 1930. II. 2757.) Chem. Analysen von Anthophyllit ergaben bessere Übereinstimmung mit der Formel $\text{H}_2\text{Mg}_7(\text{SiO}_3)_8$ als mit der bisher angenommenen MgSiO_3 ; die röntgenograph. Unters. bestätigt diesen Befund. — Drehaufnahmen ergaben den Elementarkörper $a = 18,5$, $b = 17,9$, $c = 5,27 \text{ \AA}$ mit 4 Molekülen Inhalt. Aus Schwenkaufnahmen (Bereich 15° u. 4°) mit etwa 300 Reflexen wurde die Raumgruppe V_h^{16} bestimmt. — Es bestehen nahe Beziehungen zu dem früher untersuchten Enstatit. a u. c stimmen in beiden Strukturen überein, b ist in Anthophyllit doppelt so groß wie in Enstatit. Ferner sind für beide Krystalle die ($h0l$)-Reflexe prakt. intensitätsgleich. Anthophyllit unterscheidet sich von Enstatit durch das Vorhandensein von Spiegelebenen parallel (010), bei letzterem sind nur Gleitspiegelebenen vorhanden. Diese Tatsachen ermöglichen die Konstruktion des Strukturmodells. — Jedes Si ist tetraedr. von 4 O umgeben. Ein Teil der O-Ionen jedes Tetraeders gehört gleichzeitig benachbarten Tetraedern an u. bildet derart Doppelketten aus Si u. O parallel der c -Achse. Von den (O, OH)-Ionen sind $\frac{1}{12}$ nicht an Si gebunden, sondern gehören zu 3 Mg; diese müssen nach der Regel von PAULING (C. 1929. II. 5) einfach geladen sein u. daher aus OH-Gruppen bestehen. — Die Berechnung der Intensität von 50 Reflexen ergab sehr gute Übereinstimmung mit den Beobachtungen, trotzdem 61 Parameter zu bestimmen waren. — Beziehungen der Pyroxene zu den Amphibolen. 4 Strukturtypen: 1. monokliner, 2. rhomb. Pyroxen, 3. monokliner, 4. rhomb. Amphibol. Die Übergänge $1 \rightarrow 3$ u. $2 \rightarrow 4$ sind möglich durch Verdoppelung von b , die entsprechenden $1 \rightarrow 2$ u. $3 \rightarrow 4$ durch Verdoppelung von a . In den Pyroxenen treten einfache Si—O-Ketten

auf, in den Amphibolen doppelte, in beiden Fällen parallel c . (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 75. 161—78. Okt. 1930. Cambridge, Mass., U. S. A.)
SKALIKS.

E. Schiebold, Zur Struktur von Nephelin und Analcim. Beim Nephelin wird die Raumgruppe C_2^2 bestätigt. Es liegt keine dichteste Kugelpackung vor, sondern eine tridymähnliche Struktur. Die Dimensionen der Elementarkörper der beiden Mineralien stehen in enger Beziehung bei Verdopplung der a -Achse des α -Tridymits. Diese Verdopplung wird bedingt durch Ersatz der Hälfte der Si^{+4} - durch Al^{+3} -Ionen. Die Baugruppen $[SiO_3]$ u. $[AlO_3]$ bilden im Nephelin ein Gerüst mit O-Brücken. Die freien Restvalenzen sind durch Na^+ -Ionen abgesätt., die in das Gerüst eingeschlossen sind. Der oft analyt. vorhandene Überschuß von SiO_2 erklärt sich durch nicht vollständigen Ersatz von Si durch Al. Beim Analcim ergab die Raumgruppenbest., daß keine mit den Interferenzen verträgliche Struktur in Oh^{10} vorliegt. Die gefundene Atomanordnung steht im Einklang mit der von TAYLOR (C. 1930. II. 1054) angegebenen. (Naturwiss. 18. 705—06. 1/8. 1930. Leipzig, Univ.)
TRÖMEL.

Virgil E. Barnes, Veränderungen der Hornblende bei etwa 800°. Erhitzt man grüne Hornblenden in Ggw. von Luft auf etwa 800°, so verwandelt sich dieselbe in braune Hornblende, welche die gleichen opt. Eigg. hat wie die basalt. Hornblende. Eisenarme Hornblenden verändern sich beim Erhitzen nicht. Tremolit verhält sich wie eine eisenarme Hornblende, während Aktinolith dasselbe Verh. wie die eisenreichen Hornblenden zeigt. Beim Erhitzen der letzteren nimmt die D., Lichtbrechung, Doppelbrechung u. Dispersion zu, die Auslöschungsschiefe ab u. der Achsenwinkel wird etwa 65°. Erhitzt man braune Hornblende in H_2 , so verwandelt sie sich in grüne Hornblende zurück. Die Doppelbrechung der braunen Hornblende ist im Gegensatz zur gewöhnlichen im violetten Licht größer als im roten Licht. Beim Erhitzen wandelt sich das Fe^{II} in Fe^{III} um, wovon das letztere sehr starken Einfluß auf die Lichtbrechung hat. Die Entwässerung allein hat kaum eine Wrkg. auf die opt. Eigg. Dabei tritt nur durch den O, des W. eine geringe Oxydation ein, während H_2 entweicht. (Amer. Mineralogist 15. 393—417. Sept. 1930.)
ENSZLIN.

I. Parga und Amparo Arango, Beitrag zur Untersuchung der Wolframminerale in der Provinz Galizien. III. Analyse der Wolframite von Juno, Monte Neme, Casayo, A. Veiga und Vilacoba. (II. vgl. C. 1930. I. 3662.) Vff. geben die chem. Zus. von 5 Wolframitproben aus verschiedenen Fundorten der span. Provinz Galizien. Anschließend wird die Aufarbeitung des in konz. HCl unl. Rückstandes beschrieben, der SiO_2 , SnO_2 , TiO_2 u. Nb_2O_5 enthält; Ta_2O_5 konnte in dem letzten Rückstand nach Entfernung von SiO_2 , SnO_2 u. TiO_2 spektroskop. (im Liniengebiet 3000—2500 Å) nicht nachgewiesen werden. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 28. 905—09. 15/8. 1930. Santiago, Lab. f. analyt. Chemie.)
R. K. MÜLLER.

Alexander Mickwitz, Die Radioaktivität estländischer Schwefelmineralschlamm. Vf. teilt Tabellen u. Kurven mit, aus denen zu entnehmen ist, daß die Aktivität der geglühten u. auch der getrockneten estländ. Schlammproben geringer ist als die Aktivität der gleichen Menge KCl, unter denselben Bedingungen gemessen. Die Aktivitäten der Arensburger u. Hapsaler Schlammproben sind von der gleichen Größenordnung. Die Aktivität einer bei 105—110° getrockneten Schlammprobe aus Arensburg in KCl-Aktivitätseinheiten betrug 0,54; die Aktivität ließ sich in diesem Falle in den Fe-Al-Oxyden anreichern u. stieg auf 1,3, während die beiden anderen Fraktionen etwa 50% der Anfangsaktivität des Schlammes zeigten. Ra war nicht nachweisbar. Die elektrometr. Ergebnisse werden nach der photograph. Methode bestätigt. (Ztschr. anorg. allg. Chem. 192. 105—12. 1/9. 1930. Dorpat-Tartu, Inst. f. wissenschaftl. Heimatforsch.)
ASCHERMANN.

Frederico W. Freise, Der Mineralbestand der Konglomerate von Diamantina, Staat Minas Geraes Brasilien. Die Diamanten u. Gold führenden Konglomerate von Diamantina bestehen zu 56% aus Magnetit, 18% aus Haematit, 4% aus Ilmenit, 14% aus Quarz u. 4% übrige Gemengteile, wie Goethit, Pyrolusit, Senait, Zinnstein, Rutil, Chromit, Gold u. Diamant. Beschreibung der Mineralien. (Chemie d. Erde 6. 66—71. 1930. Rio de Janeiro.)
ENSZLIN.

Masao Kuroda, Wärmeleitvermögen des Schnees. Aus Messungen der Temp. des Schnees in verschiedenen Tiefen u. zu verschiedenen Tageszeiten 25 Tage hindurch wird graph. das Wärmeleitvermögen des Schnees abgeleitet: 0,000 516, wobei die D. des Schnees zu 0,125 angenommen wird. Der Wert ist höher, als bisher angenommen.

Die weiteren Einzelheiten haben nur metereolog. Interess. (Scient. Papers Inst. physical-chem. Res. 12. 149—59. 15/11. 1929. Masima Res. Lab.) W. A. ROTH.

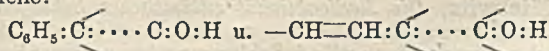
T. V. Barker, Systematic crystallography. London: Murby 1930. (115 S.) 8°. 7 s. 6 d. nct. [russ.] Lew Dmitrijewitsch Schewjakow, Ausbeutung von Minerallagerstätten. 2. Aufl. Charkow: Sojusgol. 1930. (XVI, 787 S.) Rbl. 4.90.

[russ.] Dimitrij Wladimirowitsch Sskolow und A. F. Fioletowa, Über einige neue Faktoren der Verwitterung von Gesteinen. Moskau: Staatl. Techn. Verlag 1930. (47 S.) Rbl. 1.—

D. Organische Chemie.

Per K. Frolich und A. White, *Adsorption von Methan und Wasserstoff an Kohle bei hohem Druck*. Um die Möglichkeit zu prüfen, ob sich CH_4 aus einem unter hohem Druck stehenden Gemisch mit H_2 ohne Entspannung u. Neukompression entfernen läßt, so daß der H_2 unter dem Anfangsdruck für die Wiederverwendung zur Verfügung steht, untersuchen Vff. die Adsorption von CH_4 u. H_2 für sich u. im Gemisch an akt. Kohle (D. 1,85). Die zwischen 1 u. 150 at u. zwischen 25 u. 100° bestimmten Adsorptionsisothermen zeigen, daß die adsorbierte Gasmenge mit dem Druck stark zunimmt bis zur Sättigung bei etwa 80—100 at. Bei 25° werden maximal 12 Liter CH_4 bzw. 4 Liter H_2 an 100 g Kohle adsorbiert. Bei dieser Temp. wird unter allen Drucken $2\frac{1}{2}$ —3-mal so viel CH_4 adsorbiert als H_2 , bei 100° ist das Verhältnis etwa 9:1. Die Adsorptionskapazität nimmt bei beiden Gasen mit der Temp. etwa in gleichem Maße ab. Bei 150° unter 120 at kann die Adsorption von H_2 neben der von CH_4 prakt. vernachlässigt werden, so daß unter diesen Bedingungen einfaches Überleiten des Gemisches zur Trennung genügt. Auch Verss. bei 25° zeigen, daß CH_4 aus dem Gasgemisch bevorzugt adsorbiert wird bis zum völligen Ausschluß von H_2 . Die adsorbierte CH_4 -Menge ist nahezu gleich derjenigen, die adsorbiert würde, wenn CH_4 allein unter einem seinem Partialdruck im Gemisch entsprechenden Druck vorhanden wäre. Die Trennung der Gase auf diesem Wege erscheint daher auch techn. aussichtsreich. (Ind. engin. Chem. 22. 1058—60. Okt. 1930. Cambridge [Mass.], Inst. of Technology.) R. K. MÜ.

Julius v. Braun, Ernst Anton und Karl Weißbach, *Die Methylierung des alkoholischen Hydroxyls vom Standpunkt der Elektronentheorie*. Ausnahmen von der Regel, daß im Gegensatz zu den Phenolen Alkohole durch Dimethylsulfat u. Alkali schwer methylierbar sind, sind die Kohlenhydrate u. Benzyl- u. Zimtalkohol, Dioxindolverb. u. Alkaloide der Morphinreihe mit Nachbarschaft des Benzolkerns oder einer Doppelbindung zur OH-Gruppe. Das Verh. der Kohlehydrate ist durch die etwas mehr ausgeprägte saure Natur der Hydroxyl-H-Atome zu erklären, das der übrigen OH-haltigen Stoffe mittels der Elektronentheorie. Der Benzolkern u. die Doppelbindung, die eine Anziehung auf Elektronen ausüben, müssen eine Verschiebung der Elektronenpaare im Sinne der Pfeile:

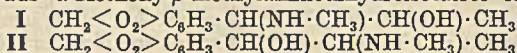


bewirken, was dem endständigen H eine schwach positive Ladung erteilen u. ihn umsetzungsfähiger machen wird. Daraus folgt, daß die von einem Benzolkern oder einer Doppelbindung ausgehende induktive Wrkg. oder Zugwrkg. (im Sinne der Pfeile) mit der Entfernung des OH stark abnehmen muß, da sie sich bei jedem dazwischenliegenden C-Atom teilen u. auf dessen andere Liganden mit erstrecken muß, daß weiter den gleichen oder noch stärkeren Einfluß wie der Benzolkern u. die C=C-Bindung jeder Dipol mit einer dem OH zugewandten + -Seite ausüben wird, z. B. die Gruppe $\text{O}=\text{C}^+<$, $\text{N}^+=\text{C}^+—$ usw., u. daß die Erscheinung am ausgeprägtesten auftreten muß, wenn sich in einer OH-haltigen Kette ein Element befindet, das den Charakter eines positiv geladenen Ions trägt, z. B.: $\text{Ac}^-\text{X}^+—\text{C} \dots \text{C}—\text{O}—\text{H}$. — Letzterer Fall könnte bei den Morphinalkaloiden vorliegen, indem erst der N in die quartäre NH_4 -Form verwandelt wird, u. dann das NH_4 -Ion auf die im selben Mol. befindliche OH-Gruppe einwirkt. — Die Ausbeuten an Methylierungsprodd. durch gleichartig an 33 Verb. ausgeführte Methylierung bestätigten die Richtigkeit dieser Anschauungen. — Aus dem Vergleich der Verb. 1, 2, 3 u. 4 (vgl. den experimentellen Teil) sieht man, wie schnell der Einfluß des Bzl.-Kerns auf das OH-H-Atom mit der Entfernung abnimmt. — Daß der Furanring ähnlich dem Bzl.-Ring wirkt, zeigt Beispiel 7. — Die Cyan- u. namentlich die stärker dipolige SO_2 -Gruppe wirkt ähnlich bzw. stärker als die C=C-Gruppe u. der arom. Kern. — In Verb. mit bas. N neben OH ist die Beeinflussung stärker als in

fettaromat. Alkoholen (vgl. 2, 3 u. 12—17). Daß dieser Beeinflussung des OH durch N ein Quartärwerden vorausgeht, zeigt 21, 24, daß der N-Einfluß größer als der des Bzl.-Kerns u. der Doppelbindung ist, 20. — Die Unmethylierbarkeit von Tropin (22) ist wohl in der starken Verzweigung zu suchen, die 2-mal auf dem Wege von N zum OH aufrückt u. den Elektronenzug stark schwächt. Eine Schwächung des Elektronenzuges muß sich ergeben, wenn das Vol. des ionisierten Atoms in $X^+ \cdot C \cdots C-O-H$ wächst (vgl. 27, 28). — Der Einfluß der Carboxylgruppe ist anscheinend kein übermäßig groß. — Anscheinend reagieren Dimethylsulfat u. eine aktivierte OH-Gruppe so miteinander, daß infolge einer Anziehung des positiv geladenen S durch den schwach negativ geladenen O in OH eine vorübergehende Aneinanderlagerung der zwei Moll. erfolgt u. die Additionsverb. sich dann weiter umsetzt; das würde erklären, weshalb die Methylierung des alkoh. OH wohl mit Dimethylsulfat u. Alkali, aber nicht mit CH_3J u. Alkali durchführbar ist. — Die überraschend leicht erfolgende OH-Methylierung in Alkalinen u. Oxysäuren hat auch präparativ u. zur Klärung von Konst.-Fragen prakt. Interesse.

Versuche. Die Methylierungen wurden unter gleichen Bedingungen ausgeführt: Substanz in 10-facher Menge W. bei $+5^\circ$; $+6$ Mol. Dimethylsulfat $+14$ Mol. $10\%_{ig}$ NaOH; Temp. steigt auf $50-55^\circ$, dabei 15 Min. gelassen. — I. Alkohole. Benzylalkohol (1) gibt 64% $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. — β -Phenyläthylalkohol (2) gibt $19,17\%$ $C_6H_5 \cdot [CH_2]_2 \cdot O \cdot CH_3$. — γ -Phenylpropylalkohol (3) gibt $4,56\%$ $C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot O \cdot CH_3$. — ε -Phenylamylalkohol (4) u. tert. Phenyltrimethylcarbinol (5) geben 0% Methylierungsprod. — Zimtalkohol (6) gibt $53,27\%$ $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. — Furfuralkohol (7) gibt 70% α -Furumethyläther. — Allylalkohol (8) gibt ca. 20% Allylmethyläther, Kp. 45° . — Propyl-, Isoamyl- u. n-Heptylalkohol (9, 10 u. 11) geben keine Methyläther. — II. Alkamine. N- β -Oxyäthylpiperidin (12), Jodmethylat, F. 238° ; Pt-Doppelchlorid, rote Würfel, F. 228° ; Au-Doppelchlorid, F. 243° . Die Base oder ihr Jodmethylat gibt mit $(CH_3)_2SO_4$ u. KJ u. konz. Alkali ein quartäres Jodid (100%): Au-Chlordoppelsalz, sintert um 100° , F. 108° ; Pt-Chlordoppelsalz $C_{18}H_{16}O_2N_2Cl_6Pt$, orange Nadeln, aus W., F. 234° (Zers.); die Zus. entspricht der reinen, CH_3O -haltigen Verb. — γ -Oxypropyldimethylamin (13) u. das Jodmethylat werden zu 100% methyliert: Methylierungsprod. $C_7H_{15}ONJ$; weißes Pulver, aus Chlf. $+A.$, F. 221° ; Pt-Salz: F. 222° , während OH-haltiges Jodid ein Pt-Doppelchlorid, Nadeln, aus W., F. 235° (Zers.) gibt. — N- γ -Oxypropyl-N-methylanilin (14), Jodmethylat $C_{11}H_{18}ONJ$, aus A., F. 132° ; wird zu fast 100% methyliert: Verb. $C_{12}H_{20}ONJ$, F. $119-121^\circ$. Daneben entsteht ein Jodid vom F. 202° . — N- δ -Oxybutylpiperidin (15), Jodmethylat, F. 107° ; wird nur zu ca. 50% methyliert; das resultierende Jodid gibt ein Pt-Salz $C_{22}H_{30}O_2N_2Cl_6Pt$, F. 220° (Zers.). — Die Jodmethylate von N- ε -Oxyamylpiperidin u. ε -Oxyamyl-dimethylamin (16 u. 17) werden nicht methyliert. — 2-Dimethylamino-3-oxytetralin (18), Bldg. aus Δ^2 -Dialin in Chlf. mit Benzoepersäure u. Behandlung des Oxyds (Kp. 1128° , F. 43°) mit wss. $(CH_3)_2NH$; Krystalle, F. 31° . Wird zu 100% methyliert; Verb. $C_{14}H_{22}ONJ$, fällt mit JK u. Lauge aus; aus A. $+A.$, F. 223° ; Verb. $C_{14}H_{22}ONCl$, F. 230° ; Pt-Salz, F. 229° . — 2- β -Oxyäthylpiperidin (19) wird durch Dimethylsulfat zu 100% methyliert (Methylierung der NH-Gruppe u. Umwandlung von OH zu OCH_3); Pt-Salz $C_{20}H_{41}O_2N_2Cl_6Pt$, Krystalle, aus W., F. 212° . Mit CH_3J u. Alkali dagegen entsteht ein Jodmethylat, F. 235° (Zers.) u. ein Pt-Salz $C_{18}H_{30}O_2N_2Cl_6Pt$, F. 204° , mit intakter OH-Gruppe. — 2-Dimethylamino-5-methylbenzylalkohol (21) gibt zu 60% die Methoxyverb. $C_{11}H_{17}ON$, Kp. $120-125^\circ$; Pikrat, F. 155° ; Pt-Salz, F. 172° ; Jodmethylat, F. 115° (das Jodmethylat der Ausgangsbasis hat F. 147°). — Tropin (22) ist nicht methylierbar, ebensowenig N-Dimethylacetonalamin (23); letzteres gibt ein quartäres Jodmethylat $C_8H_{12}ONJ$, F. 172° (Zers.). — Benzolsulfonsäuremethyl- γ -oxypropylamid (24) $C_{10}H_{15}O_3NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot [CH_2]_3 \cdot OH$; Bldg. aus dem N-Deriv. des Methylbenzolsulfamids in w. W. $+1$ Mol. Trimethylenchlorhydrin; Kp. $15,194^\circ$, Kp. $0,3167^\circ$; wird durch $(CH_3)_2SO_4$ nicht methyliert. — Ephedrin gibt mit $(CH_3)_2SO_4$ das methoxylierte quartäre Prod.; mit KJ u. NaOH fällt das Jodid $C_{13}H_{22}ONJ$ aus; Blättchen, aus A., F. 190° . Gibt beim Erhitzen im Vakuum die Ätherbase $C_{12}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot CH(OCH_3) \cdot CH[N(CH_3)_2] \cdot CH_3$; Kp. 16116° ; riecht stark bas. — Pikrat, F. $166-168^\circ$. — Pharmakolog. Eigg. ähnlich denen des Ephedrins. — Dihydrokodein (20) wird zu fast 100% methoxyliert; mit KJ u. NaOH resultiert Verb. $C_{20}H_{23}O_2NJ$, hygroskop. Krystalle, F. $207-209^\circ$. — α -Methoxy- β -bromdihydroisosafral gibt mit Methylamin (vgl. MANNICH, Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **248** [1910]. 127) eine Methylaminoverb., die CH_3O -haltige Base, die das OCH_3 zweifellos

am α - u. den $\text{NH}\cdot\text{CH}_3$ -Rest am β -C-Atom trägt, gibt mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$, dann mit KJ u. konz. Lauge ein quartäres Jodid; sehr hygroskop.; gibt, in das Chlorid übergeführt, ein Pt-Salz $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{O}_6\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$, F. 216°. — Das aus α -Oxy- β -bromdihydroisosafral erhaltene OH-haltige Amin gibt bei der Methylierung ein Jodid, wenig hygroskop., F. 155—175°, das durch w. A. in zwei Prodd. A u. wenig B getrennt wird: Verb. B ist mit dem quartären Jodid aus α -Methoxy- β -methylaminodihydroisosafral ident. (entspr. II);



Die Hauptmenge A dagegen gibt ein wenig hygroskop. Jodid $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{NJ}$, Krystalle, aus w. A.; F. 190°; Pt-Salz, F. 198°. — $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{O}_6\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$. — Die Hauptmenge der Oxymethylaminoverb. aus Isosafral trägt demnach zweifellos, wie es auch MANNICH annimmt, die $\text{NH}\cdot\text{CH}_3$ -Gruppe am α - u. die OH-Gruppe am β -C zum Bzl.-Kern (vgl. I). — III. Cyan- u. schwefelhaltige Oxyverb. β -Oxypropionsäurenitril (25) wird augenscheinlich zu mehr als 50% methyliert. — β -Oxydiäthylsulfon (26) $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3\text{S} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{OH}$, Bldg. aus äthylsulfinsaurem Na in sd. A. + W. mit Äthylenchlorhydrin, schwach gelbes Öl, Kp.₁₂ 193—195°; Blättchen, aus w. Bzl., F. 46°. Gibt beim Methylieren zu 100% den Methyläther $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}$; farbloses Öl, Kp.₁₂ 142—144°. — Dimethyl- β -oxäthylsulfoniumjodid (27) $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{S}$, aus Methyl- β -oxyäthylsulfid + CH_3J ; Krystalle, aus $\text{CH}_3\text{OH} + \text{Ä.}$, F. 60—62°; etwas hygroskop.; Pt-Salz, rotbraune Nadeln, aus W., F. 80—81°. Das Jodid läßt sich mit konz. Alkali aus W. nicht ausfällen; wird beim Eindampfen seiner schwach sodaalkal. wss. Lsg. bei 30° nicht zers. — Wird zu etwa 50% methyliert: $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}_2\text{Cl}_6\text{Pt} + \text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$, Nadeln, aus W., F. 130 bis 140° (unscharf). — Dimethyl- γ -oxypropylsulfoniumjodid (28) $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_3\text{S}$, aus Methyl- γ -oxypropylsulfid + CH_3J ; hygroskop., F. 52—55°. — Pt-Salz, orange Nadelchen, F. 115°. Ein Einblick in den Verlauf des Methylierungsprozesses konnte nicht gewonnen werden. — IV. Oxy sä u r e n. Milchsäure (29), gibt bei der Methylierung anscheinend 15% Methyläthermilchsäure (?) $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$, Kp.₁₂ 95—96°; geruchloses Öl. — Mandelsäure (30) gibt zu 70% Methyläthermandelsäure, F. 71°; Kp._{0,4} 121—122°. — Tropasäure (31) gibt zu 40% die Methylätherverb. $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{OCH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, Kp._{0,3} 134—136°; aus Lg., F. 62°. Gibt mit SOCl_2 das Säurechlorid $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Cl}$; Kp._{0,5} 88°. Gibt mit AlCl_3 u. Bzl. das Keton $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$; Kp._{0,2} 139—141°. Gibt mit konz. HCl bei 100° das Chlorketon $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{OCl} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{Cl}) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, hellgelbes Öl; Kp._{0,5} 139—140°; verliert dabei etwas HCl. — Phthalid (32) gibt beim Methylieren zu 40% die *o*-Methoxymethylbenzoesäure $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3 = \text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$; F. 93—94°; Kp._{0,5} 121—125°; gibt mit SOCl_2 nicht das Säurechlorid, sondern Phthalid zurück. — Phenylparaconsäure (33), Kp._{0,5} 205 bis 210°, wird zu ca. 40% methyliert unter Bldg. des Anhydrids der α -Methoxybenzylbernsteinsäure $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3) \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2$; Kp._{0,5} ca. 155°; F. 95—96°; unl. in k., l. in w. Soda unter Bldg. von α -Methoxybenzylbernsteinsäure, F. 140°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 2847—61. 12/11. 1930. Frankfurt a. M., Univ.)

BUSCH.

Sherlock Swann jr., R. D. Snow und D. B. Keyes, Katalytische Hydratisierung von Olefinen. Es wird die Einw. von Äthylen u. Propylen auf W. u. wss. Lsgg. von HCl, HBr, HJ (Säuren verschiedener Konz.), HgCl_2 , Cu_2Cl_2 , BiCl_3 u. AgNO_3 unter Drucken von 42 u. 56 at u. bei Temp. zwischen 125 u. 200° untersucht. Mit W. allein findet prakt. keine Hydratisierung statt, mit den Lsgg. werden nur geringe Mengen von Alkoholen (Alkoholkonz. in der Größenordnung 0,03—0,6%) gebildet. Bei Erhöhung der Halogenwasserstoffkonz. wird die Bldg. von Alkylhalogeniden gefördert ohne wesentliche Erhöhung der Alkoholbldg. Die Alkylhalogenide könnten durch Hydrolyse evtl. techn. nutzbar gemacht werden. (Ind. engin. Chem. 22. 1048—51. Okt. 1930. Urbana [Ill.], Univ.)

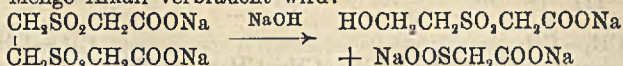
R. K. MÜLLER.

Enrique V. Zappi, Über die Addition von Halogenen an Allylalkohol. Die Angaben der Literatur über die Halogenaufnahme durch Allylalkohol sind widerspruchsvoll. Vf. untersucht die Rk., um die Widersprüche aufzuklären. Ergebnis: In Chf. u. A. werden Cl u. Br addiert. Führt man die Rk. in der Kälte u. unter Lichtausschluß durch, so entspricht die aufgenommene Halogenmenge genau einer Doppelbindung. Die Rk. kann zur quantitativen Best. des Allylalkohols verwendet werden. (Anales Assoc. quim. Argentina 18. 43—46. Jan./April 1930. La Plata, Fak. f. Chem. u. Pharmaz., Abt. f. organ. Chem.)

WILLSTAEDT.

J. A. Reuterskiöld, Spaltung der Äthylenbissulfonessigsäure in alkalischer Lösung.

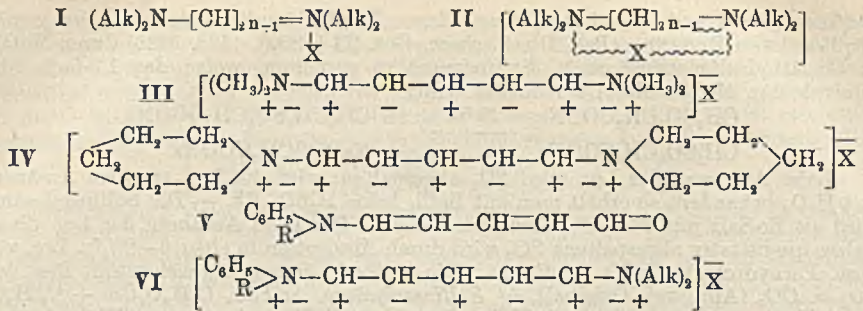
Sulfinessigsäure und Oxyäthylsulfonessigsäure. Äthylenbissulfonessigsäure wird gemäß der Regel von STUFFER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 23 [1890]. 1408. 3226) durch NaOH in Oxyäthylsulfonessigsäure u. Sulfinessigsäure gespalten, wobei das 1,5-fache der äquivalenten Menge Alkali verbraucht wird:



Beim Ansäuern der Lsg. wird SO_2 abgespalten; wird die Lsg. vor dem Ansäuern mit H_2O_2 behandelt, so erhält man mit BaCl_2 keine H_2SO_4 -Rk. — Die Sulfinessigsäure wird als Sr-Salz mit 80–90% Ausbeute isoliert. Das beim Ansäuern der Lsg. dieses Salzes quantitativ abgespaltene SO_2 wird durch Absorption in einer 6–8%ig. Lsg. von dest. Perhydrol als BaSO_4 bestimmt. Die Methode gestattet gleichzeitige Best. von SO_2 u. CO_2 (App. vgl. Original). — *Sulfinessigsäure, Sr-Salz*, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4\text{SSr} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$; durch Neutralisieren der Lsg. mit HCl u. Zusatz von SrCl_2 + Aceton; aus W. + Aceton, enthält $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$; sll. in W.; die Lsg. wird von Phenolphthalein nicht gefärbt; zerfällt bei Dest. der Lsg. mit H_2SO_4 unter Bldg. von Essigsäure; das Salz gibt mit H_2O_2 das Salz der *Sulfoessigsäure*, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_5\text{SSr} + \text{H}_2\text{O}$. — *Sulfinessigsäure, Ag-Salz*, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4\text{SAg}_2$. — Die Sulfinessigsäure ist in neutraler u. alkal. Lsg., auch bei kürzerem Erwärmen, beständig; in saurer Lsg. wird auch bei niedriger Temp. sofort SO_2 abgespalten; kann deshalb nicht aus wss. Lsg. isoliert werden; nur in Aceton bei -70° kann aus dem Ag-Salz + HCl eine ziemlich beständige Lsg. erhalten werden. — Die *Oxyäthylsulfonessigsäure* wird aus der von der Sulfinessigsäure befreiten Lsg. mit Bleinitrat als *Pb-Salz*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_8\text{S}_2\text{Pb}$, erhalten; Nadeln, aus W.; enthält 1 H_2O , das es über H_2SO_4 verliert; die Formel des W.-haltigen Salzes ist wahrscheinlich $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CO})_2\text{Pb} + \text{H}_2\text{O}$; gibt mit H_2S reine *Oxyäthylsulfonessigsäure*, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_6\text{S}$; Krystalle, F. 87–89°; gibt mit H_2O_2 bei Ggw. von Ferrisalzen u. NH_3 Aldehydgeruch (CH_2O ?); die Säure gibt in alkal. Lsg. mit CS_2 eine Verb., die mit Bromäthyl u. Benzylchlorid reagiert; die Rk.-Prodd. zeigen jedoch andere Löslichkeitsverhältnisse als die entsprechenden Verbb. der Glykolsäure (vgl. HOLMBERG, Journ. prakt. Chem. [2] 75 [1907]. 173); die Pb- u. Cu-Salze gleichen den von HOLMBERG beschriebenen Salzen. — *Dibrommethylsulfonyläthyläther*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8\text{S}_2\text{Br}_2 = \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CHBr})_2$, Bldg. aus Äthylenbissulfonessigsäure + Lauge, Zers. der Sulfinessigsäure durch HCl, Versetzen der neutralisierten Lsg. mit Bicarbonat u. Behandlung mit Br im Luftstrom; aus Chlf. u. absol. A., F. 126,5–127,5°. — Im allgemeinen ist bei der Bromierung von Sulfoncarbonsäuren von der Form $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ die Substitution an der CH_2 -Gruppe mit der Abspaltung von CO_2 verbunden. (Journ. prakt. Chem. [2] 127. 269–76. Sept. 1930. Upsala, Univ.) BUSCH.

W. König und W. Regner, Über rein aliphatische Streptopentamethininfarbstoffe. Von W. KÖNIG war vor einiger Zeit (C. 1926. II. 1945) darauf hingewiesen worden, daß rein aliphat. Verbb. — für die chinoide Formeln nicht in Frage kommen — Farbstoffe sein können, u. zwar die Diaminopolymethiniumsalze (I), die in „modernerer“ Schreibweise als II formuliert wurden (die Polymethingruppe ist das „Mesochrom“, die abgewandelten oxochromen Aminogruppen werden als „Perichrome“ bezeichnet). Vff. beweisen nun, daß solche Verbb. tatsächlich Farbstoffe sind, u. zwar im Anschluß an die Verss. von ZINCKE (LIEBIGS Ann. 341 [1905]. 368) zur Darst. der Salze III u. IV aus N-Dinitrophenylpiperidinumchlorid u. Dimethylamin bzw. Piperidin. ZINCKE hatte nur die Quecksilberchloriddoppelsalze isolieren können, Vff. stellen nunmehr die Perchlorate dar, u. zwar durch Umsetzung der Aldehyde V ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ oder CH_3) mit Dimethylamin oder Piperidin bei Ggw. von Überchlorsäure, wobei aus zunächst gebildetem VI (im Original unrichtig. — D. Ref.) die fettaromat. Base infolge ihrer geringeren Stärke verdrängt wird. Beide Salze sind gelb mit blauem Oberflächenglanz, aus W. färben sie tannierte Baumwolle in ähnlichen Tönen u. ähnlicher Farbstärke wie die Auramine. Die Intensität von III in A. verhält sich zu der des Auramins G (Deriv. des Monoäthyl-p-toluidins) wie 85:100. Die Lichtechtheit der Färbungen ist mindestens gleich, ebenso die Alkali- u. Säureechtheit. Das Perchlorat von III hat nur eine Absorptionsbande bei 412 $\mu\mu$, die schmaler, aber persistenter ist als die drei Banden (434, 373, 315) des Auraminperchlorats. Die festen Perchlorate zeigen unter der Analysenquarzlampe intensive Fluorescenz, III leuchtet maigrün, IV mehr orange-gelb.

Versuche. 1,5-Bisdimethylaminopentamethiniumperchlorat, $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}$ (III). Aus 5-(Methylphenylamino)-pentadienal-(1) (V, $\text{R} = \text{CH}_3$; LIEBIGS Ann. 338 [1905]. 127), Dimethylamin u. Überchlorsäure in A. bei 50–60°. Aus Methylalkohol gelbe



Blättchen mit blauem Oberflächenglanz, F. 165°. Die wss. Flotte färbt tannierte Baumwolle im Farbton 23,7 nach der neuen OSTWALD-Skala. Ist auch aus einem andern „ZINCKESchen Aldehyd“ oder direkt aus Bromcyan-Pyridin zugänglich. — 1,5-Bis-N-piperidinopentamethinumperchlorat, C₁₅H₂₅O₄N₂Cl (IV). Darst. analog. Aus Methylalkohol mit Ä. orangegelbe, blauschimmernde Krystalle vom F. 111°. Das Maximum der Lichtabsorption in Ä. liegt bei 414 μ ; auf tannierter Baumwolle färbt die wss. Flotte im Farbton 23,8. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 2823—27. 12/11. 1930. Dresden, Techn. Hochsch.) BERGMANN.

Juan A. Sánchez, *Über eine neue Reaktion des Cholins und des Lecithins*. Bei der Einw. von J₂ u. NaOH auf Cholin entsteht unter anderem Jodoform, das leicht nachzuweisen ist. Um die Rk. auf Lecithin anzuwenden, muß man dieses vorher verscifen. Der Mechanismus der Rk. wird besprochen. (Semana médica 37. 1416. 5/6. 1930. Buenos-Aires, Mediz. Fak., Labor. f. analyt. Chem. d. Arzneimittel.) WILLSTÄEDT.

Homer Adkins, Maurice E. Kinsey und Karl Folkers, *Kondensationsreaktionen des Acetaldehyds über einigen Oxydalkalysatoren bei Wasserstoffdrucken von 1 bis 500 Atmosphären*. Vff. untersuchen die bei der Dehydrierung von A. unter H₂-Druck anstatt des Acetaldehyds entstehenden höhermolekularen Prodd. Es wird dabei unter Anwendung eines ZnO-Cr₂O₃-Katalysators bei 500 at u. 360° ein fl. Prod. mit 5,3% Äthylacetat, 1,9% n-Butanol, Spuren Acetaldehyd u. 1% über 125° sd. Substanz erhalten. Besser werden die Ausbeuten, wenn von vornherein etwa die doppelte Menge des A. an Acetaldehyd mit eingeführt wird. Es werden dann aus 4730 g fl. Prod. u. a. 770 g Acetaldehyd, 1870 g A., 390 g Äthylacetat, 20 g Äthylbutyrat, 170 g Äthylcapronat, 160 g höhere Äthylester u. Lactone, 480 g n. Butanol, 250 g höhere Alkohole, 70 g Äther u. 420 g Teer erhalten. Die Rkk., die zu den einzelnen Prodd. führen können (Dehydrierungs-, Hydrierungs-, Dehydratisierungs-, Oxydations- u. aldol-ähnliche Kondensationsrkk.), werden besprochen. MnO-Cr₂O₃-Kontakte ergeben etwa dieselben Ausbeuten, mit CuO-Cr₂O₃-Kontakten wird fast der ganze Aldehyd umgesetzt u. die 2½-fache Menge an Äthylestern u. Butanol neben wenig Teer erhalten. (Ind. engin. Chem. 22. 1046—48. Okt. 1930. Madison [Wis.], Univ.) R. K. MÜLLER.

W. Ipatiew, A. Petrow und I. Iwanow, *Über das Cracken von Aceton unter Druck und in Gegenwart von Zinkchlorid*. Wie Vff. früher zeigten (letzte Mitt. C. 1927. II. 2501), entstehen durch Druckerhitzung von Aceton auf 300—320° bei Ggw. von Chlorzink KW-stoffe, ferner Mesityloxyd, Isophoron u. Xyleton; letztere werden gleichfalls z. T. zu KW-stoffen vercrackt. Vff. untersuchen das zwischen 40 u. 340° sd. KW-stoffgemisch, das durch wiederholte Destillation über Natrium abgetrennt werden konnte. Es liegen ungesätt. KW-stoffe u. Mesitylen vor — letzteres als Sulfonsäureamid vom F. 141—142° identifiziert — Naphthene sind kaum anwesend. Eine Trennung der ungesätt. Verb. mittels Quecksilberacetat ließ sich nicht durchführen, da die hochsd. KW-stoffe mit Quecksilberacetat nur langsam reagierten, u. zwar oxydiert wurden, ebenso ein Teil der niedrig sd. Fraktionen. Erstere dürften deshalb nach den vorliegenden Erfahrungen Terpene mit Propenylcharakter darstellen, letztere Olefine mit stark verzweigten Ketten vom Typ des Tetramethyläthylens oder Trimethylisobutyläthylens. Dafür spricht auch die Beobachtung von IPATIEW (Ber. Dtsch. chem. Ges. 40 [1907]. 1807), daß Chlorzink die Bldg. von Olefinen mit „Isostruktur“ befördert. Im Gegensatz zu den bisherigen Verff. zur Gewinnung von synthet. Benzin (z. B. nach F. FISCHER u. TROPSCH aus Synthol) erhält man durch den beschriebenen Prozeß die hohe Ausbeute von 78% bis 200° sd. Benzin. (Ber. Dtsch.

chem. Ges. 63. 2806—12. 12/11. 1930. Chem. Inst. der Akad. d. Wiss. d. U. d. S. S. R.)

BERGMANN.

R. B. Joglekar und H. E. Watson, *Die physikalischen Eigenschaften reiner Triglyceride.* (Journ. Indian chem. Soc. Serie A. 13. 119—27. 19/6. 1930. — C. 1929. I. 988.)

OSTERTAG.

R. S. Rewadikar und H. E. Watson, *Die Darstellung und die physikalischen Eigenschaften von α -Monoglyceriden.* Die α -Monoglyceride der geradzahigen Fettsäuren von C_8 bis C_{18} werden in reinem Zustand dargestellt u. physikal. untersucht (s. Tabellen). Die Glyceride der Säuren C_{12} , C_{14} , C_{16} u. C_{18} haben 2 FF., die den „ α “ u. „ β “-Formen entsprechen. Der Übergang $\beta \rightarrow \alpha$ erfolgt beim α -Monolaurin momentan, bei den höheren Monoglyceriden langsamer. Die Erstarrungspunkte liegen stets unterhalb des F. der α -Form, es geht daraus hervor, daß der Übergang $\beta \rightarrow \alpha$ unvollständig verläuft. — *Acetonglycerin* (E. FISCHER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 53 [1920] 1607), Kp.₉ 79°. — *α -Monostearin* (VI). Aus Acetonglycerin durch Einw. von Stearylchlorid u. Chinolin u. Behandlung mit konz. HCl bei 20—25°, durch Erhitzen von Methylstearat mit Glycerin, Aceton u. HCl oder mit Glycerin, Pyridin u. NaOCH₃,

	$n_D^{25,7}$	$D^{20,3}$	η	γ
I	1,4309	0,9646	0,0603	26,69
II	1,4331	0,9399	0,0772	25,43
III	1,4350	0,9248	0,0985	25,28
IV	1,4366	0,9121	0,1210	24,88
V	1,4484	0,9014	0,1472	25,54
VI	1,4400	0,8959	0,1691	25,07

oder durch Oxydation von Allylstearat mit $KMnO_4$ in Aceton. Krystalle aus Ä., F. 82°, F. der β -Form 74°. — *Allylstearat*, $C_{21}H_{40}O_2$, aus Allyljodid u. Ag-Stearat in Bzl. Tafeln aus Methanol, F. 35°. — *Allylstearatdibromid*, $C_{21}H_{38}O_2Br_2$, F. 45° (aus Methanol). — *α -Monopalmitin* (V). Aus Palmitylchlorid u. Acetonglycerin oder aus Methylpalmitat u. Glycerin in Pyridin, F. 76° (aus Ä.), F. der β -Form 65°, Erstarrungspunkt 70,2°. — *α -Monomyristin* (IV). Aus Myristylchlorid u. Acetonglycerin oder aus Trimyristin, Glycerin u. NaOCH₃ in Pyridin. F. 70° (aus Ä.-PAe.), F. der β -Form 57°, Erstarrungspunkt 67,0°. — *Myristylchlorid*, Kp.₁₅ 169°. — *α -Monolaurin* (III), F. 63°, F. der β -Form 45°, Erstarrungspunkt 60,0°. — *Laurylchlorid*, Kp.₇ 123—124°. — *Allyllaurat*, aus Laurylchlorid, Allylalkohol u. Chinolin in Chlf. Kp.₂₀ 162—164°. Wird bei —6° halbfest. — *Allyllauratdibromid*, gelbliche Fl. Kp.₁₀ 220—222°. — *Caprinsäurechlorid*, Kp.₈ 97°. Überführung in *α -Monocaprin* (II) durch Umsetzung mit Acetonglycerin u. Behandlung des Caprylnylacetoglycerins in Ä. mit 30%/ig. HCl bei —10 bis —15°. F. 54° (aus PAe.). — *Bisphenylurethan*, $C_{25}H_{32}O_6N_2$. Krystalle aus Bzl. F. 101°. — *Di-p-nitrobenzoat*, $C_{27}H_{32}O_{10}N_2$. Gelbe Nadeln aus A., F. 94°. — *Caprinsäurechlorid*, Kp.₈ 77°. — *α -Monocaprylin* (I), Tafeln, F. 40°. — *Bisphenylurethan*, $C_{25}H_{32}O_6N_2$. Pulver aus Bzl. F. 114°. — *Di-p-nitrobenzoat*, $C_{25}H_{28}O_{10}N_2$. Gelbliche Nadeln aus A., F. 91,5°. — Best. der Refraktion bei 85,7°, der D., Viscosität η u. Oberflächenspannung γ bei 97,3°. — Die FF. der untersuchten α -Monoglyceride (40, 54, 63, 70, 76, 82°) fallen nahezu mit denen der Säuren zusammen, die 4 Atome mehr enthalten, als die Säuren, von denen die Glyceride abgeleitet sind (C_{12} , C_{14} , C_{16} , C_{18} , C_{20} , C_{22} ; F. 43,5, 53,6, 62,5, 69,5, 75,5, 82,0°). (Journ. Indian chem. Soc. Serie A. 13. 128—40. 19/6. 1930. Bangalore.)

OSTERTAG.

L. A. Bhatt und H. E. Watson (mit Z. H. Patel), *Die Erstarrungspunkte binärer Gemische von Fettsäuren und Estern.* Therm. Analyse der Systeme Behensäure (F. 79,3°)—Stearinsäure (F. 69,3°), Laurinsäure (F. 43,5°)—Stearinsäure, Caprinsäure (F. 31,4°)—Stearinsäure, Laurinsäure—Lignocerinensäure (aus Adenantha pavonina, F. 80,8°, erstarrt bei 79,3°), Laurinsäure—Myristinsäure (F. 53,8°), Buttersäure—Essigsäure, Methylaurat (F. 2,5°)—Methylmyristinat (F. 14,5°). Bei allen Kurven treten Eutektica auf, in der Nähe der äquimolekularen Zus. lassen sich Anzeichen für Bldg. von Verbbl. feststellen; am ausgeprägtesten ist dies bei Stearinsäure—Behensäure, Stearinsäure—Palmitinsäure u. Laurinsäure—Myristinsäure der Fall. Bei Verss., die Erniedrigung der Erstarrungspunkte reiner Säuren durch bestimmte Mengen zweiter Substanzen zu ermitteln, wurden keine Regelmäßigkeiten gefunden. Höferschm. Substanzen bewirken anscheinend stärkere Depressionen als niedrigerschm. (Journ. Indian chem. Soc. Serie A. 13. 141—46. Mit 2 Tafeln. 18/6. 1930. Bangalore.)

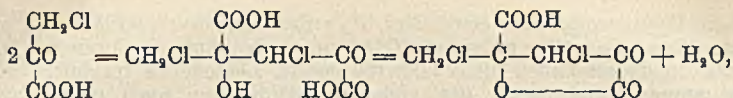
OSTERTAG.

V u. VI die Hydrierung, wenn erst 1 Mol. H_2 aufgenommen ist, so läßt sich nur Ausgangsmaterial u. die völlig reduzierte OH-freie Carbonsäure nachweisen. Die Red. scheint also in diesen Fällen nicht über die gesätt. Lactone zu verlaufen, welche in Übereinstimmung damit unter den gleichen Bedingungen auch nicht angegriffen werden. (Vgl. dazu MANNICH u. BUTZ, C. 1929. I. 1688.) Da die Verb. I, III, V u. VI als die Lactone enolisierter Ketonsäuren betrachtet werden können, wurde auch die Frage geprüft, ob ihre Red. nicht über die Ketonsäuren selbst verlaufen könnte. Diese Möglichkeit muß indessen ausgeschlossen werden, da z. B. *Lävulinsäure* unter den gleichen Bedingungen keinen H_2 aufnimmt. — Abweichend von dieser Regel verhalten sich die Aglucone der Herzgifte, denen die Struktur von $\Delta\beta,\gamma$ -ungesätt. γ -Lactonen zugeschrieben worden ist. (Journ. biol. Chemistry 87. 601—13. Juli 1930. New York, Rockefeller-Inst. for Medical Research.) OHLE.

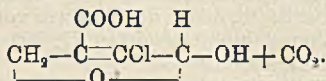
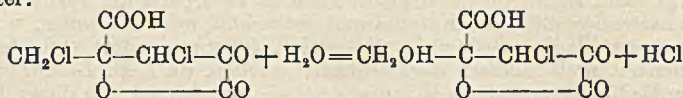
V. Veselý und L. K. Chudožilov, *Über die synthetische Gadoleinsäure und Selacholeinsäure*. (Chemické Listy 24. 341—45. 369—71. 10/10. 1930. — C. 1930. I. 2540.) MAUT.

W. H. Hatcher und M. G. Sturrock, *Der Einfluß von Wasserstoffionen auf die Fentonsehe Reaktion*. Verss., die Ausbeute an Diozymaleinsäure $HO_2C \cdot C(OH) \cdot C(OH) \cdot CO_2H$ (I) bei der Oxydation von Weinsäure mit H_2O_2 in Ggw. von $FeSO_4$ (FENTON, Journ. chem. Soc., London 87 [1905]. 804; NEF, LIEBIGS Ann. 357 [1907]. 214) zu verbessern, waren erfolglos. Die geringen Ausbeuten sind in erster Linie auf die Inaktivierung des Katalysators durch die verhältnismäßig starke Säure I zurückzuführen. Zur genauen Ermittlung des Rk.-Verlaufs wurde die Leitfähigkeit von Lsgg. von Weinsäure, $FeSO_4$ (bzw. MOHRsches Salz) u. H_2O_2 zunächst während der Oxydation von Weinsäure zu I, sodann nach Zusatz von I zu Glykolaldehyd u. CO_2 bestimmt. Die Befunde deuten auf eine teilweise Umlagerung von I in die Ketonform $HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot CO_2H$, bei deren Zers. nicht Glykolaldehyd (Nichtelektrolyt) u. CO_2 , sondern Glyoxylsäure auftritt; diese Umlagerung ist ebenfalls für die Erklärung der geringen Ausbeute an I heranzuziehen. (Canadian Journ. Res. 3. 214—23. Sept. 1930.) OG.

M. Garino, A. Cereseto, M. Berni und M. Brambilla, *Halogenderivate der Brenztraubensäure*. Chlor ersetzt mit außerordentlicher Leichtigkeit ein Wasserstoffatom der Brenztraubensäure, mit gewisser Schwierigkeit ein zweites. Das dritte, das zur Gruppe CCl_3 an $CO \cdot COOH$ führen würde, kann nicht eingeführt werden. Bei der Vorschrift zur Herst. von Trichlorbrenztraubensäure aus Gallussäure u. K-Chlorat von SCHREDER (LIEBIGS Ann. 177 [1875]. 282) handelt es sich jedoch um die Trichlorisoglycerinsäure, $CCl_3 \cdot C(OH)_2 \cdot COOH$, die dabei gewonnen wird. Vff. wiederholen die Verss. u. behandeln die Gallussäure direkt mit Chlor. Das Mol. W., um das sich die erhaltene Säure von der Trichlorbrenztraubensäure unterscheidet, läßt sich nicht entfernen. — Brom ersetzt 2 u. 3 Wasserstoffatome in der Brenztraubensäure. WICHELHAUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 1 [1868]. 282) u. WISLICENUS (LIEBIGS Ann. 148 [1868]. 217) beschreiben eine *Monobrombrenztraubensäure*, aber nach den Eigg. dieser Verb. handelt es sich wahrscheinlich um ein Bromderiv. einer anderen Verb. oder um ein Gemisch. — Jod ersetzt sofort alle drei Wasserstoffatome. Trotz aller Verss., ein Monojod- u. ein Dijodderiv. zu erhalten, gelang dies nicht. Das Trijodderiv. ist sehr unbeständig (vgl. C. 1923. I. 1448). — Die mono- u. disubstituierten Halogenderivv. werden durch W. hydrolysiert unter Entw. von Halogenwasserstoffsäuren u. CO_2 . Die trisubstituierten spalten sich bei Einw. von W. in eine Verb. aus der Reihe der Halogenderivv. des Methans (Typus Chloroform) u. Oxalsäure. Dies geschieht um so leichter, je höher das Atomgew. ihres Halogenatoms ist. In trockener Luft oder im Vakuum werden Brom u. Jod in elementarem Zustand abgespalten. — *Monochlorbrenztraubensäure*, deren Darst. u. Reinigung schon früher (C. 1923. I. 1448) beschrieben wurde, kristallisiert mit 1 Mol. W. oder wasserfrei. Mit 1 Mol. W. ist sie in festem Zustand u. unter 15° sehr beständig, bei 25° beginnt sie nach längerem Aufbewahren, sich zu zers. unter Entw. von HCl u. CO_2 ; bei 40° zers. sie sich in wenigen Tagen. In wasserfreiem Zustand ist die Säure nur bei niedrigen Tempp. (nicht über 15°) beständig. Die wss. Lsgg. lassen sich nicht unverändert aufbewahren. Vff. bestimmen die Menge HCl, die sich bei der Zers. der Chlorbrenztraubensäure bildet, in 5%ig. u. 40%ig. Lsgg. bei 0, 25 u. 40° (Tabelle im Original). Nach einer gewissen Zeit beginnt die Entw. von CO_2 , wodurch sich die Zerstörung der Carboxylgruppen ankündigt. Im Verlauf der Zeit zers. sich die Chlorbrenztraubensäure mit immer steigender Geschwindigkeit. Diese Erscheinungen werden erklärt durch Annahme folgender Rk.: zunächst analog den von WOLFF (LIEBIGS Ann. 317 [1901]. 6) bei der Brenztraubensäure untersuchten Rkk.:

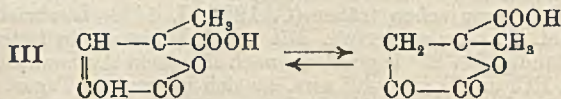
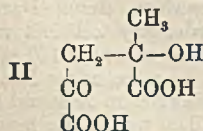
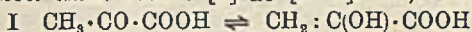


dann weiter:



Dichlorbrenztraubensäure, deren Herst. u. Reinigung ebenfalls schon beschrieben wurde (C. 1923. I. 1447), ist frisch hergestellt sehr unbeständig. Wenn sie nach dem ersten Umkrystallisieren 10—15 Tage kühl (10—12°) u. trocken aufbewahrt wird, erweist sich das Mol. stabiler u. kann dann ohne zu große Verluste wieder umkrystallisiert werden, sogar bei Temp. von 20—25°. — *Dibrombrenztraubensäure*, nach GRIMAU (Bull. Soc. chim. France [2] 21 [1874]. I. 390) hergestellt, ist ziemlich beständig, u. erst nach einiger Zeit bemerkt man Anzeichen von Hydrolyse. Über 50%ig. Lsgg. zeigen bei 25° nach drei Tagen Anwesenheit von freiem Brom, bei 40° schon nach ca. 48 Stdn. — *Chlorbrombrenztraubensäure*, hergestellt wie schon beschrieben (l. c.), steht nach ihren Eigg. in der Mitte zwischen Dichlor- u. Dibrombrenztraubensäure. Ihre Lsgg. sind auch in starker Verdünnung beständig u. zeigen erst nach einigen Tagen Anzeichen von Hydrolyse. — *Tribrombrenztraubensäure*, nach GRIMAU (l. c.), ist schwer bromwasserstofffrei zu erhalten wegen der Leichtigkeit, mit der sie in Lsg. hydrolysiert wird. Gereinigt u. krystallisiert ist sie beständig. Durch W. wird sie bei 60 bis 65° in *Bromoform* u. *Oxalsäure* zers. — *Chlordibrombrenztraubensäure*, $\text{CCl}_2\text{Br}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$, durch Einw. von Brom in der Wärme (50—60°) auf frisch hergestellte rohe Chlorbrenztraubensäure. Die Ausbeute ist gering. Die Säure zers. sich, ohne zu schmelzen. Nach längerem Aufbewahren (1 Jahr) ist das Mol. beständiger geworden u. kann dann einige Stunden in Lsg. bleiben, ohne hydrolysiert zu werden. Sd. W. zers. die Säure dann in *Oxalsäure* u. *Chlorbromoform*. In trockenem Zustande kann sie ohne Zers. auf 140—145° erhitzt werden. — *Dichlorbrombrenztraubensäure* (vgl. HANTZSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. 22 [1889]. 2851), durch Einw. von Brom auf Dichlorbrenztraubensäure in 50%ig. wss. Lsg. bei 80—90°. Vor dem Schmelzen verändert sich die Säure unter Entw. von Dämpfen. Der Beginn dieser Veränderung ist von der Geschwindigkeit des Erhitzens abhängig. — *Ag-Salz*, $\text{CCl}_2\text{Br} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOAg}$, zers. sich in konz. Lsg. in *CHCl}_2\text{Br}* u. *Oxalsäure*. Auch das Mol. dieser Säure wird mit der Zeit beständiger, wenn sie in krystallin. Zustand aufbewahrt wird. (Gazz. chim. Ital. 60. 582—92. Aug. 1930. Genua, Univ.) FIEDLER.

M. Garino, G. Balletto, F. Thierry und C. Becchi, *Umwandlungen der Brenztraubensäure als Funktion der Zeit und der Temperatur*. Die zu den Verss. benutzte Brenztraubensäure wurde 12—15-mal destilliert, wobei Vor- u. Nachlauf nicht verwendet wurden, das dann auskrystallisierte Prod. wurde abermals destilliert u. auskrystallisiert, bis der F. nicht mehr stieg. So wurde reinste *Brenztraubensäure* vom F. 13,62° erhalten (vgl. SIMON, Bull. Soc. chim. France [3] 13 [1895]. 336). Brenztraubensäure hält



sich nur unverändert, auch einige Monate lang, wenn sie in festem Zustand bei einer Temp. von gegen 0° aufbewahrt wird. Die elektrolyt. Dissoziationskonstante der reinen Säure ist $K = 0,00593$, u. ihre verd. Lsgg. leiten den Strom ohne Unregelmäßigkeit. — Bei 10° bleibt die Säure nur unverändert, wenn sie völlig von der Luft abgeschlossen ist. Die elektr. Leitfähigkeit ihrer verd. Lsgg. wird unregelmäßig, der E. wird niedriger; ihre Acidität entspricht noch 100% Brenztraubensäure. — Bei 25° befindet sich die Brenztraubensäure im Gleichgewicht mit ihrer Enolform (vgl. I),

der E. wird beträchtlich niedriger, die Acidität u. die elektr. Leitfähigkeit bleiben fast unverändert. Vermutlich bildet sich ein Kondensationsprod. aus 2 Moll. Brenztraubensäure der Form II. Wenn sich dann II in α -Oxo- γ -valerolactoncarbonsäure (III) umwandelt (vgl. WOLFF, LIEBIGS Ann. 317 [1901]. 6), wird die Acidität u. die elektr. Leitfähigkeit vermindert. Der F. liegt dann höher. Nach etwa 20—25 Tagen beginnen andere Veränderungen, die die Krystallisationsfähigkeit zum Verschwinden bringen, u. ca. 11% der Acidität geht verloren. Hier beginnt die Bldg. einer fluoreszierenden Verb., deren Natur noch nicht festgestellt werden konnte. In Berührung mit trockener Luft findet CO₂-Entw. statt. — Bei 40° gehen dieselben Veränderungen, nur mit größerer Geschwindigkeit, vonstatten. (Gazz. chim. Ital. 60. 592—605. Aug. 1930. Genua, Univ.)

FIEDLER.

S. Berlingozzi und G. Carobbi, *Derivate des d,l-Asparagins*. II. Mitt. (I. vgl. C. 1929. I. 869.) In Fortsetzung früherer Verss., bei denen durch direkte Vereinigung der opt. Antipoden das m-Nitrobenzoyl-d,l-asparagin u. das 4-Nitro-3-methylbenzoyl-d,l-asparagin erhalten wurden, die Ergebnisse beim Chloracetyl- u. Benzoylasparagin jedoch unsicher blieben, werden jetzt die beiden letzten Fälle aufgeklärt u. die Verss. auf andere Acylverb. der akt. Asparagine ausgedehnt. Es ergibt sich, daß während die akt. Asparagine selbst nicht geeignet sind, unter den üblichen experimentellen Bedingungen die racem. Verb. zu liefern, sich ihre Acylderiv. ganz anders verhalten. — *Chloracetyl-d,l-asparagin*, C₆H₅O₄N₂Cl + H₂O; gleiche Teile der opt. Antipoden werden in W. bei ca. 30° aufgelöst, die beiden Lsgg. vermischt u. sehr langsam bei derselben Temp. verdunstet, wobei sich nach einiger Zeit durchscheinende, tafelförmige Krystalle von homogenem Aussehen abscheiden, F. 105°. Bei 60° verliert die Verb. ihr Krystallwasser. Ihre wss. Lsgg. sind inakt., während die opt. Antipoden in wss. Lsg. die Drehung $[\alpha]_D^{20} = \pm 9,6^\circ$ aufweisen. Alle drei Verb. wurden krystallograph. untersucht. — *Benzoyl-d,l-asparagin*, C₆H₅·CO·NH·CH(CH₂·CONH₂)·COOH, wurde hergestellt, wie in der I. Mitt. (I. c.) angegeben. Aus W. winzige prismat. Krystalle, F. 184° Zers. Die beiden opt. Antipoden krystallisieren, ebenso gereinigt, in mkr. Nadeln, F. 189° Zers. Das Prod. vom F. 184° ist in wss. Lsg. inakt. Die beiden Prodd. von F. 189° zeigen eine Drehung von $[\alpha]_D^{20} = \pm 36,4^\circ$. Krystallograph. untersucht wurde nur die inakt. Verb. — *Benzolsulfonylasparagin*, C₆H₅·SO₂·HN·CH(CH₂·CO·NH₂)·COOH, war in seinen akt. Formen noch nicht bekannt. Diese wurden aus d- u. l-Asparagin mit Benzolsulfonsäurechlorid erhalten. Tafelförmige Krystalle, F. 163°. *Benzolsulfonyl-d,l-asparagin*, C₁₀H₁₂O₅N₂S, durch Vermischen der wss. Lsgg. der akt. Antipoden. Prismat. Krystalle, F. 172°. Die wss. Lsg. ist inakt. Alle drei Verb. wurden krystallograph. untersucht. (Gazz. chim. Ital. 60. 573—82. Aug. 1930. Neapel, Univ.)

FIEDLER.

James C. Andrews, *Die Desaminierung von Cystin*. (Vgl. C. 1930. I. 200.) Die weitere Unters. der Desaminierung von Cystin in alkal. Lsg. hat ergeben, daß die Ggw. von Pb-Salzen den Grad der Desaminierung in weit höherem Maße erhöht als die anderer Salze, u. zwar bis zu ca. 75%. In Barytwasser ist die Desaminierung wesentlich größer als in Alkalien u. noch wirksamer sind Suspensionen von Ca(OH)₂. Die Erreichung maximaler Desaminierung (ca. 90%) erfordert mehr Ca(OH)₂, als seiner Löslichkeit entspricht (0,68 g CaO auf 100 ccm W. u. 0,25 g Cystin bei 100°). Eine Vermehrung des CaO über dieses Optimum hinaus bewirkt keine weitergehende Desaminierung. Bei diesem Optimum ist auch die Ggw. von Pb-Salzen wirkungslos, unterhalb desselben bewirkt sie dagegen eine deutliche Erhöhung. — Cystein wird unter ähnlichen Bedingungen nur zu 3—5% desaminiert. (Journ. biol. Chemistry 87. 681 bis 690. Juli 1930. Philadelphia, Univ.)

OHLE.

Juan A. Sánchez, *Chemische Untersuchung zweier neuer Reaktionen des Cystins*. Man fügt zu 10—20 mg Cystin 3 Tropfen 10%ig. NaNO₂-Lsg. u. 2 Tropfen konz. HCl. Erhitzen zum Vertreiben der überschüssigen HNO₂, Ausäthern. Der Ä. hinterläßt beim Abdampfen einen Rückstand, der sich mit Alkali rot färbt. Erwärmt man den Rückstand mit etwas konz. H₂SO₄ u. Phenol bis zur Rötlichfärbung u. macht alkal., so erhält man eine grüne Färbung. Die Rk. kommt nach Vf. so zustande, daß zunächst das Cystin durch HNO₂ in die entsprechende Dioxyverb. I übergeführt wird. Diese wird dann zu Brenztraubensäure u. SO₂ oxydiert. Die Brenztraubensäure reagiert dann mit HNO₂ u. HNO₃ zu Oxalsäure u. Nitrosäure, die die angegebenen Farbrkk. liefert. — Gibt man zu einigen mg Cystin 2 Tropfen NaOH u. dann bei gelinder Wärme etwas Jodjodkaliumlsg., so erhält man

eine Fällung von CHJ_3 . Vf. ist der Ansicht, daß hierbei das Cystin unter der Einw. von NaJO zu Brenztraubensäure, Na_2SO_3 u. N_2 oxydiert wird. — Vf. bespricht weiter die Rkk. nach MÜLLER, nach LIEBIG u. die Benzoylierung nach BAUMANN. (*Semana médica* 37. 31—32. 3/7. 1930. Buenos-Aires, Mediz. Fak., Lab. f. analyt. Chem. d. Arzneimittel.)

WILLSTAEDT.

Edward C. Kendall, Harold L. Mason und Bernard F. Mc Kenzie, *Untersuchung des Glutathions*. III. *Die Struktur des Glutathions*. Das Hydrochlorid des Glutathionäthylesters, amorphe, sehr hygroskop. M., liefert bei der Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid ein gleichfalls amorphes Prod., aus dem sich durch Hydrolyse in einer Ausbeute von 13% der Th. *Diphenylacetaldehyd*, isoliert als *Azin* vom F. 169 bis 171°, abspalten läßt. Unter der Voraussetzung, daß Glutathion bei der Veresterung nicht teilweise gespalten wird, zeigt dieses Ergebnis an, daß die Carboxylgruppe des Glykokolls im Glutathion frei, daß also die Glutaminsäure an das Cystein gebunden ist. — HNO_2 u. NaOBr in alkal. Lsg. zerstören die Glutamylgruppe des Glutathions, lassen jedoch den Glykokollkomplex unberührt. Bei der Einw. von Alkalihypobromit auf Glutathion wird 1 Mol. CO_2 aboxydiert, stammend aus dem Glutaminsäurerest, aber das Mononitril der Bernsteinsäure bildet sich dabei zunächst nicht, sondern erst nach der Hydrolyse ist *Bernsteinsäure* nachweisbar. Beim Ansäuern der Oxydationslsgg. werden nur geringe Mengen CO_2 entwickelt. HNO_2 zerstört die Glykokollgruppe auch dann nicht, wenn das Tripeptid vorher mit NaOBr behandelt worden ist. — Auch Chloramin-T oxydiert die Glutamylgruppe des Glutathions zum Mononitril der Bernsteinsäure, doch liegt auch hier dasselbe nicht frei vor, sondern in Bindung an die andern Bestandteile des Glutathions u. tritt erst nach der Hydrolyse als Bernsteinsäure in Erscheinung. — In saurer Lsg. oxydiert Br_2 das Glutathion zu einer *Sulfonsäure*. Aus dieser wird von NaOBr bei Zimmertemp. 20% ihres S als H_2SO_4 abgespalten. Daher wird erheblich mehr NaOBr verbraucht als für die Umwandlung des Glutaminsäurerestes in den Rest des Bernsteinsäuremononitrils erforderlich ist. Bei fortgesetzter Einw. von NaOBr im Überschuß tritt ein weitgehender Abbau des Glutathions ein. Vf. schließen aus diesen Ergebnissen, daß Glutathion entweder Glutamylcysteinylglycin oder Glutamylglycylcystein ist. Die freie NH_2 -Gruppe befindet sich in beiden Fällen in α -Stellung zur freien COOH -Gruppe des Glutaminrestes. — Erepin spaltet Glutathion bei $\text{pH} = 7,8$ u. 37° — allerdings sehr langsam — in die 3 Aminosäuren. Dieses Ergebnis wird dadurch verständlich, daß das Tripeptid bereits in W. bei 38° allmählich Glutaminsäure abspaltet. — Zur Darst. des Glutathions empfehlen Vf. nunmehr eine Kombination ihres älteren Verf. mit der Cu -Methode von HOPKINS. 45 kg Bäckerhefe werden mit 144 l dest. W. u. 9600 com Bzl. bei 25° 4 Stdn. turbiniert. Nach Zusatz von 40 l W. u. einer eisgekühlten Mischung von 800 com konz. H_2SO_4 u. 12 l W. wird sofort eine Lsg. von 4800 g $\text{Ba}(\text{OH})_2$ in 12 l W. zugefügt. Das klare Zentrifugat wird mit neutralem Pb -Acetat bei $\text{pH} = 5,5$ gefällt, der Pb -Nd. mit verd. H_2SO_4 zerlegt u. das mit H_2SO_4 auf eine Säurekonz. von 0,5-n. angesäuerte Filtrat bei 50° nach den Angaben von HOPKINS mit Cu_2O gefällt. Ausbeute bis zu 40 g kristallisiertes Glutathion. Die früher erhaltenen, stark schwankenden Ausbeuten an Glutathion sind wahrscheinlich nicht auf Oxydation desselben, sondern auf die Ggw. von Verunreinigungen zurückzuführen, welche die Krystallisation des Glutathions verhindern. (*Journ. biol. Chemistry* 87. 55—79. Mai 1930. Rochester, Mayo Foundation.)

OHLE.

Edward C. Kendall, Harold L. Mason und Bernard F. Mc Kenzie, *Untersuchung des Glutathions*. IV. *Strukturbestimmung des Glutathions*. (III. vgl. vorst. Ref.) Die früheren Unterss. hatten ergeben, daß das Glutathion entweder als Glutamylcysteinylglycin (I) oder als Glutamylglycylcystein (II) aufzufassen ist. Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln wurde bereits früher durch Umsetzung des Äthylesters des Glutathions mit Phenylmagnesiumbromid zu treffen versucht, jedoch war bei diesen Verss. mit der Möglichkeit zu rechnen, daß während der Bldg. des Glutathionäthylesters eine partielle Abspaltung des Glykokolls bzw. Freilegung seiner Carboxylgruppe eingetreten war. Diese Möglichkeiten konnten nunmehr durch folgende Beobachtungen ausgeschlossen werden. *Cysteinäthylester* gibt die Rk. von SULLIVAN u. zwar etwas stärker als Cystein selbst, der rohe *Glutathionäthylester* dagegen nicht. Cystein kann also während der Veresterung nicht abgespalten worden sein. Das Umsetzungsprod. von Cysteinäthylester mit Phenylmagnesiumbromid ist aus seiner alkoh. Lsg. mit 5 Voll. Ä. fast vollständig fällbar, das Umsetzungsprod. von Glutathionäthylester dagegen nicht. Durch fraktionierte Fällung dieser Um-

setzungsprodd. aus A. mit Ä. erhielten Vff. eine Hauptfraktion, in der das Verhältnis N: S = 2,93: 1 war, also in seiner Zus. noch dem Glutathion entsprach. Auch dieses Prod. lieferte bei der Hydrolyse Diphenyläthanolamin, welches mit HCl in *Diphenylacetaldehyd* umgelagert u. als *Azin* vom F. 170—171° abgeschieden wurde. Ausbeute 19% der Theorie. Daraus geht hervor, daß im Glutathion die Carboxylgruppe des Glykokolls freiliegt, ihm also die Konst. I zuzuerkennen ist. Im Einklang damit stehen auch die weiteren Umsetzungen. Die Glutaminsäure wird schon in wss. Lsg. bei 62° aus dem Glutathion abgespalten, ohne daß dabei erhebliche Mengen von *Cystein-glycinanhydrid* gebildet werden. Bei 100° tritt dagegen die Bldg. dieses Anhydrids mehr in den Vordergrund. Das Dipeptid aus Cystein u. Glykokoll lieferte nach Behandlung mit NaOBr oder 2,3,4-Trinitrotholol bei der Spaltung stets Glykokoll, isoliert als Hippursäure, allerdings nur in mäßiger Ausbeute. — H₂O₂ verwandelt die Glutamingruppe des Glutathions in Bernsteinsäure, welche aber nur in einer Ausbeute von 20% isoliert werden kann. Glykokoll läßt sich nach Behandlung mit H₂O₂ bei der Hydrolyse nicht mehr nachweisen. Führt man aber Glutathion erst mit Br in sein Sulfonsäurederiv. über u. läßt dann H₂O₂ einwirken, so erhält man 44% Bernsteinsäure u. 24% Glykokoll in Form von Hippursäure. Die SH-Gruppe übt also einen deutlichen bisher aber noch ungeklärten Einfluß auf die Oxydation mit H₂O₂ aus. (Journ. biol. Chemistry 88. 409—23. Aug. 1930. Rochester, Mayo Foundation.)

OHLE.

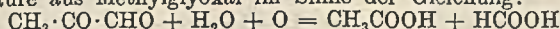
W. N. Haworth, Dr. C. S. Hudsons Ansichten über die Beziehungen von Struktur und optischer Drehung der Zucker. VI. widerlegt die von HUDSON (vgl. C. 1930. II. 377) ausgesprochene Auffassung, daß das aus dem 4-Glucosido- α -methylmannosid entstehende α -Methylmannopyranosid eine Drehung von $[\alpha]_D = +125^\circ$ besitzen soll, indem er sowohl 4-Glucosido-, als auch 4-Galaktosido- α -methylmannosid mittels Emulsin spaltet. Dabei entsteht das bekannte α -Methylmannopyranosid von $[\alpha]_D = +79^\circ$, dessen Konst. vom Vf. früher auf chem. Wege bewiesen worden ist. Die Darst. der beiden Bioside erfolgte aus *Cellobial* bzw. *Lactal* mit Benzopersäure in Ggw. von CH₃OH. 4-Glucosido- α -methylmannosid wurde auch erhalten aus *Acetobromglucosidomannose*. Das Prinzip der opt. Superposition ist also in der Zuckergruppe nicht allgemein gültig. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 4168—69. Okt. 1930. Edgebaston, Univ.)

OHLE.

Wm. Lloyd Evans und Rollin Francis Conaway, Der Mechanismus der Kohlenhydratoxydation. XII. Die Wirkung von Kaliumhydroxyd auf l-Arabinose und d-Xylose. (XI. vgl. C. 1930. I. 2544.) Vff. studieren die Einw. von KOH auf 0,5-molare Lsg. von l-Arabinose u. d-Xylose bei 25, 50 u. 75°. Die Ergebnisse sind im Original graph. dargestellt. Als Rk.-Prodd. wurden bestimmt: *Methylglyoxal*, *Milchsäure*, *Essigsäure* u. *Ameisensäure*. — Die *Milchsäure*ebldg. beginnt erst bei Einw. von 0,8-n. KOH u. bleibt oberhalb von 2-n. KOH nahezu konstant bei 25 u. 75°. Bei 50° tritt auch oberhalb dieser Grenze ein langsames kontinuierliches Ansteigen der *Milchsäure*ebldg. in Erscheinung, so daß schon bei 5-n. KOH höhere *Milchsäure*ausbeuten erzielt werden als bei 75°. — Die Bldg. von *Methylglyoxal* erreicht ein Maximum in 0,5-n. KOH bei 50°. Bei 25° ist die Bldg. von *Methylglyoxal* wesentlich geringer u. liegt für *Xylose* bei ca. 1,25-n. KOH, für *Arabinose* bei 1,5-n. KOH. Ganz entsprechend liegen die Maxima der *Essigsäure*- u. *Ameisensäure*ebldg. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 3680—85. Sept. 1930. Columbus, Univ.)

OHLE.

William Lloyd Evans und Robert Casad Hockett, Der Mechanismus der Kohlenhydratoxydation. XIII. Die Wirkung von Kaliumhydroxyd auf Calciumhexosediphosphat. Ein Vergleich mit Glucose und Fructose. (XII. vgl. vorst. Ref.) *Hexosediphosphorsäure*, für welche die Konst. einer *Fructofuranose-1,6-diphosphorsäure* angenommen wird, verhält sich bei der Einw. von KOH ganz ähnlich wie Glucose u. Fructose. Die *Milchsäure*produktion erreicht in 5 n-KOH bei 50° in ca. 24 Stdn. ihr Maximum u. bleibt dann nahezu konstant. Die Ausbeuten an *Milchsäure* betragen unter diesen Bedingungen aus Glucose 45,55%, Fructose 50,27%, *Candiolin* (hexosediphosphorsaures Ca), 44,11%. Die Ausbeute an *Essigsäure* (2,31%) ist erheblich höher, die an *Ameisensäure* (0,20%) erheblich geringer als bei Glucose u. Fructose. Die Ausbeutezahlen der beiden letztgenannten Verb. stehen nicht im Einklang mit der Annahme, daß die *Essigsäure* aus *Methylglyoxal* im Sinne der Gleichung:

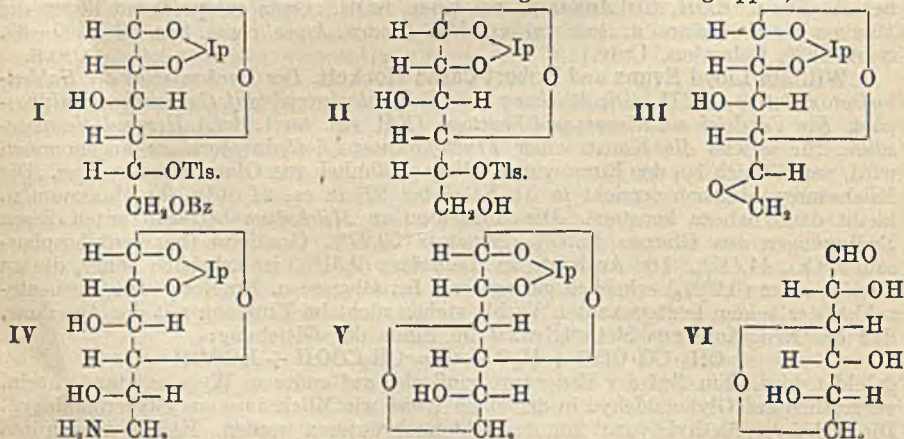


gebildet wird. Ein Teil der *Essigsäure* muß also auf anderem Wege entstanden sein, vermutlich aus *Glykolaldehyd* in derselben Weise wie *Milchsäure* aus *Glycerinaldehyd*. Die Bldg. von *Methylglyoxal* konnte nicht nachgewiesen werden. Es hat danach den

Anschein, als ob das Hexosediphosphat zunächst eine Verseifung zu Fructose erleidet u. dann im selben Sinne zerfällt wie diese. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 4065—69. Okt. 1930. Columbus Univ.) OHLE.

M. L. Wolfrom und Mildred R. Newlin, *Aldehydo-l-arabinose-tetracetat*. (Vgl. C. 1930. II. 2368.) Auf dem bereits früher beschriebenen Wege über das Diäthylmercaptal der Arabinose stellen Vff. das *Tetracetat* der *Aldehydform* dieses Zuckers dar. Bemerkenswert ist seine hohe Linksdrehung, trotzdem es keinen Sauerstoffring enthält. In alkoh. Lsg. zeigt es Mutarotation, beruhend auf der Addition von A. an die Aldehydgruppe. — *Tetracetyl-l-arabinsediäthylmercaptal*, $C_{17}H_{28}O_8S_2$, aus CH_3OH Prismen vom F. 79—80°, $[\alpha]_D^{20} = -29,9^\circ$ (Chlf.; c = 4). — *Aldehydo-l-arabinose-tetracetat*, $C_{13}H_{18}O_9$, aus Ä. + PAc. prismat. Nadeln vom F. 113—115°, $[\alpha]_D^{28} = -58,0^\circ$ (C_2H_5Cl ; c = 4), $[\alpha]_D^{31} = -65,2^\circ \rightarrow -63,3^\circ$ (Chlf.; c = 4), $[\alpha]_D^{30} = -45,8^\circ \rightarrow -23^\circ$ (CH_3OH ; c = 3,993). — *Tetracetylaldehydo-l-arabinosesemicarbazon*, $C_{14}H_{21}O_9N_3$, aus CH_3OH viereckig. Platten vom F. 184—187°. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 3619 bis 3622. Sept. 1930. Columbus, Univ.) OHLE.

Heinz Ohle und Rudolf Lichtenstein, *Über die Acetonverbindungen der Zucker und ihre Derivate*. XVII. *Umwandlung der Monoacetonglucose in eine neue Amino- und Anhydrohexose. Mit einem Beitrag zur Acylwanderung*. (XVI. vgl. C. 1929. II. 3223.) *5-p-Toluolsulfo-6-benzoylmonoacetonglucosuranose* (I) läßt sich nicht durch partielle Verseifung mit Alkalien in *5-p-Toluolsulfomonoacetonglucosuranose* (II) überführen, weil die 5-ständige p-Toluolsulfogruppe offenbar nach Freilegung der OH-Gruppe 6 ebenso leicht hydrolysiert wird wie die Benzoylgruppe. Eigenartig ist das Verh. dieser Verb. gegen methylalkoh. NH_3 . Dabei wird zunächst die Benzoylgruppe abgespalten u. die intermediär auftretende Verb. II in verschiedener Weise verändert. Zum Teil wird die Toluolsulfogruppe abgestoßen u. dafür eine NH_2 -Gruppe eingeführt. Das Rk.-Prod. ist nicht ident. mit dem Monoacetonglucosyl-6-amin von OHLE u. V. VARGHA, was aus dem Vergleich der toluolsulfosauren Salze sowie der Acylverb. der beiden Basen hervorgeht. Auch Monoacetonglucosyl-5-amin liegt offenbar nicht vor, denn bei Behandlung mit HNO_2 entsteht in sehr guter Ausbeute eine Monoacetanhydrohexose, deren Oxydring sowohl gegen methylalkoh. NH_3 bei 100° als auch gegen n-Schwefelsäure bei 100° beständig ist. Im letzten Falle entsteht lediglich die kristallisierte Anhydrohexose selbst, welche in wss. Lsg. keine Mutarotation zeigt. Die Beständigkeit von VI schließt das Vorhandensein eines Äthylenoxyd- u. eines Propylenoxydringes aus. Vff. nehmen daher an, daß die Abspaltung der Toluolsulfogruppe aus II unter gleichzeitiger WALDENSCHEscher Umkehrung am C-Atom 5 erfolgt u. zunächst zu einer *Monoaceton-5,6-anhydroidose* (III) führt, welche NH_3 addiert unter Bldg. von *Monoacetonidosyl-6-amin* (IV). Der neue Anhydrozucker wäre demnach als *3,6-Anhydroidose* (VI) aufzufassen. — Ferner findet bei der Einw. von methylalkoh. NH_3 auf I noch ein anderer Prozeß statt, nämlich eine *intermolekulare Umesterung*, deren Mechanismus noch nicht geklärt ist. Das Resultat dieses Vorganges ist eine *Di-p-toluolsulfomonoacetonhexose*, die in Form ihres *Acetylderiv.* kristallisiert isoliert werden konnte. Eine solche Umesterung von Toluolsulfogruppen, die bisher



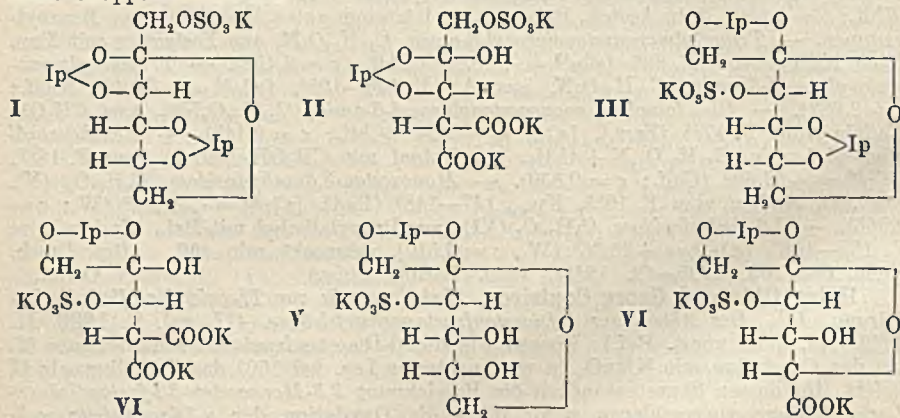
nie beobachtet worden ist, führen Vff. zurück auf die 5-Stellung der Toluolsulfogruppe im Ausgangsmaterial u. stellen sie in Parallele zu dem leichten Übergang von Hexosemonophosphorsäure in Hexosediphosphorsäure. — Ebenso wie I verhält sich 5-*p*-Toluolsulfo-6-acetylmonoacetonglucose gegen Alkalien u. Methylalkoh. NH_3 .

Versuche. *p*-Toluolsulfosaures Salz des Monoacetonidrosyl-6-amins, $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{O}_8\text{NS}$ (IV), aus 5-*p*-Toluolsulfo-6-benzoylmonoacetonglucose mit der 5-fachen Menge Methylalkoh. NH_3 bei Zimmertemp. in 14 Tagen. Abtrennung der übrigen Rk.-Prodd. durch Auskochen mit Essigester. Aus Propylalkohol Krystalle vom F. $173\text{—}174^\circ$ (Zers.), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -23,49^\circ$ (W.; $c = 3,150$), sll. in W., CH_3OH , A., wenig in Aceton, fast unl. in Essigester. Die alkoh. Lsg. gelatiniert beim Versetzen mit A. — Die neue Acetyl-di-*p*-toluolsulfomonoacetonehexose. $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{O}_{11}\text{S}_2$, wird aus der Essigesterlsg. nach Entfernung von Benzoesäuremethylester u. Benzamid sowie geringer Mengen wasserlöslicher Prodd. durch Acetylierung in Pyridin gewonnen. Aus CH_3OH Nadeln vom F. 112° , $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +2,87^\circ$ (Chlf.; $c = 2,436$). Sie ist nicht ident. mit 3-Acetyl-5,6-di-*p*-toluolsulfomonoacetonglucose vom F. 92° u. $[\alpha]_{\text{D}}^{19} = -28,76^\circ$. Sie wird von sd. verd. HCl nicht, von sd. alkoh. HCl äußerst schwer angegriffen, dagegen mit Methylalkoh. NH_3 bei 100° in leicht lösliche Prodd. umgewandelt, welche nunmehr nach kurzem Kochen mit verd. HCl FEHLINGSche Lsg. reduzieren. — *Idosyl-6-amin*, aus IV mit $1/20$ -n. H_2SO_4 bei 37° in 8 Tagen, Sirup, $[\alpha]_{\text{D}} = -5,4^\circ$ ($1/20$ -n. H_2SO_4 ; $c = 10$). Gibt kein kristallisiertes Phenylhydrazon oder Phenylsazon; mit *p*-Nitrophenylhydrazin in verd. Essigsäure bei 100° ein dunkelrotbraunes kristallin. Pulver vom F. ca. 227° , fast unl. in Bzl., A. u. W. — Das von OHLE u. v. VARGHA als *p*-toluolsulfosaures Salz des Phenylhydrazons des Glycosyl-6-amins beschriebene Prod. erwies sich als mit Zuckerverb. verunreinigtes *p*-toluolsulfosaures Phenylhydrazin, aus sd. Essigester, in dem es zunächst II ist, farblose Nadeln mit 1 H_2O vom F. $183\text{—}184^\circ$ (Zers.). — *Tribenzoylmonoacetonidrosyl-6-amin*, $\text{C}_{30}\text{H}_{29}\text{O}_8\text{N}$, aus wenig Essigester Krystalle vom F. 192° , $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -19,30^\circ$ (Chlf.; $c = 2,280$), ll. in Aceton, Bzl. u. A., in letzterem unter Abspaltung von Benzoylgruppen. — *Triacetylmonoacetonglucosyl-6-amin*, $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}_8\text{N}$, aus Essigester mit Bzn. feine Nadeln vom F. 86° , $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = +18,35^\circ$ (Chlf.; $c = 2,452$). — *Tribenzoylmonoacetonglucosyl-6-amin*, $\text{C}_{30}\text{H}_{29}\text{O}_8\text{N}$, aus A., F. $198\text{—}199^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -76,43^\circ$ (Chlf.; $c = 2,682$). — *Di-p-toluolsulfomonoacetonglucosyl-6-amin*, $\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{O}_9\text{NS}_2$, aus CH_3OH Nadeln vom F. 172° (Zers.), $[\alpha]_{\text{D}}^{19} = -2,54^\circ$ (Chlf.; $c = 3,145$). — *Hexabenzoylglycosyl-6-amin*, $\text{C}_{48}\text{H}_{39}\text{O}_{11}\text{N} + \text{C}_7\text{H}_9$, aus Toluol mit CH_3OH Nadeln vom F. 188° , $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +22,89^\circ$ (Chlf.; $c = 0,830$). — *Monoaceton-3,6-anhydroidose*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ (V), aus Bzl. Nadeln vom F. 105° , Kp.-s. $147\text{—}148^\circ$ (Bad), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +24,94^\circ$ (W.; $c = 2,566$). — *3,6-Anhydroidose*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ (VI), aus Propylalkohol mit Bzl., Nadeln vom F. $105\text{—}106^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +25,36^\circ$ (W., $c = 3,510$), schmeckt rein süß. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 2905—12. 12/11. 1930. Berlin, Univ.)

OHLE.

Heinz Ohle und Georg Coutsicos, Modellversuche zur Theorie der alkoholischen Gärung. III. Der Abbau der α -Diacetonfructoseschwefelsäure. (II. vgl. C. 1929. II. 3229; vgl. auch vorst. Ref.) Ebenso wie die β -Diacetonfructose-1-schwefelsäure (I) bei der Oxydation mit KMnO_4 in wss. neutraler Lsg. bei 100° das Trikaliumsalz II liefert, für dessen Säurebestandteil die Bezeichnung 2,3-Monoaceton- β -L-furtondisäure-1-schwefelsäure vorgeschlagen wird, führt die Oxydation der α -Diacetonfructose-3-schwefelsäure (III) unter den gleichen Bedingungen zur 1,2-Monoaceton- α -L-furtondisäure-3-schwefelsäure (IV), gleichfalls isoliert als Trikaliumsalz. Wie II zerfällt sie bei Behandlung mit verd. Mineralsäuren in Aceton, Schwefelsäure, Methylglyoxal, Glykolsäure u. CO_2 . Die annähernd quantitative Best. der Glykolsäure erfolgte als bas. Pb-Salz, welches in W. swl. ist. Die konstitutionellen u. konfigurativen Unterschiede von I u. III üben also auf den eigenartigen Oxydationsverlauf u. die von II u. IV auf die Säurespaltung keinen merklichen Einfluß aus. — Wesentlich größere Mengen von IV entstehen bei der Oxydation der α -Monoacetonfructose-3-schwefelsäure (V), welche infolge Vorhandenseins der beiden OH-Gruppen 4 u. 5 erheblich leichter angreifbar ist als III, so daß in der ersten Oxydationsphase mehr KMnO_4 verbraucht wird u. daher zur weiteren Oxydation der intermediär auftretenden Zwischenprodd. weniger Oxydationsmittel zur Verfügung steht. Neben IV entstehen hier noch geringe Mengen der 1,2-Monoacetonfructuronsäure-3-schwefelsäure (VI), deren Dikaliumsalz sich auf Grund seiner geringeren Löslichkeit in CH_3OH vom Trikaliumsalz (IV) abtrennen ließ. Daraus folgt, daß die Oxydation von V wenigstens zum Teil in der Weise erfolgt, daß zunächst das C-Atom 6 zur Carboxylgruppe oxydiert wird, wobei der ursprünglich pyroide Lactolring nach Aufspaltung des zunächst daraus entstandenen Lactonringes

durch das bei der Oxydation freiwerdende Alkali in einen furoiden Lactolring übergeht. Die Frage, ob VI bei weiterer Oxydation in IV übergeht, oder aber in anderer Weise abgebaut wird, also nicht als Zwischenprod., sondern als Nebenprod. gebildet wird, konnte noch nicht entschieden werden. VI spaltet mit sd. verd. HCl Aceton, H_2SO_4 u. CO_2 ab, jedoch erfolgt die Entw. dieses Gases viel langsamer als bei II u. IV. Die übrigen Spaltprodd. konnten noch nicht identifiziert werden. Methylglyoxal oder Furfural treten jedoch nicht auf. — Der Einfluß der Veresterung mit H_2SO_4 auf den Oxydationsverlauf ist im Original ersichtlich aus den Oxydationskurven, welche die Beziehung der abgelesenen Drehungswinkel zur Zahl der angewendeten O-Atome darstellen. Aus diesen Kurven läßt sich im Zusammenhang mit den präparativen Befunden ablesen, daß die Oxydation der α - u. β -Diacetonfructose sowie der α -Monoacetonfructose nicht einsinnig verläuft, sondern daß in jedem Falle mehrere Oxydationswege beschriftet werden. Durch die Einführung des Schwefelsäurerestes wird einer derselben, nämlich derjenige über die Derivv. der Furfurondisäure stark begünstigt. Diese selektive Wrkg. des Schwefelsäurerestes, welche am deutlichsten bei dem Paar: α -Monoacetonfructose u. α -Monoacetonfructose-3-schwefelsäure zum Ausdruck kommt, beruht offenbar auf der Nachbarstellung des Säurerestes zur maskierten Ketogruppe, in dem der stark elektronegative Charakter dieses Substituenten die Hydratform der Carbonylgruppe stabilisiert, also die gleiche Wrkg. ausübt, wie die Cl-Atome im Chloralhydrat, u. durch diese Stabilisierung die Bindung des Acetons derartig festigt, daß dadurch der obere Teil des Moleküls dem Angriff des Oxydationsmittels entzogen wird. Es ist zu erwarten, daß andere negative Gruppen, z. B. der Phosphorsäurerest oder auch die Carboxylgruppe der Diaceton-2-ketogluconsäure in dem gleichen Sinn wirksam sind. In der Glucosereihe dürfte also ein analoger Oxydationsverlauf nur bei solchen Glucosederivv. eintreten, deren OH-Gruppe 2 durch stark saure Gruppen ersetzt ist.



Versuche. α -Diacetonfructose-3-schwefelsäure (III), aus α -Diacetonfructose mit Chlorsulfonsäure in Pyridin. *K-Salz*, $C_{12}H_{19}O_9SK$, $\frac{1}{2} H_2O$, aus W. lange spitze Nadeln, Zers. bei ca. 165° , $[\alpha]_D^{20} = -124,3^\circ$, fast unl. in absol. A., wenig löslich in sd. gewöhnlichem A. Die l. gesätt. alkoh. Lsg. erstarrt beim Abkühlen zu einer steifen Gallerte. Opt. Unters. des Geles von Hans Albu. Das Gel ist aus nicht kugligen Teilchen aufgebaut u. erweist sich als positiv doppelbrechend. Die beim Verdunsten des A. zurückbleibenden Krystalle sind dagegen negativ doppelbrechend. Bzgl. weiterer Einzelheiten vgl. Original. — Der A. ist in diesen Gallerten sehr locker gebunden u. läßt sich schon bei geringem Druck zum größten Teil abpressen. Gegenüber Methanol u. Glycerin ist das Gelatinierungsvermögen wesentlich geringer ausgeprägt, während die höheren Alkohole in demselben Maße gelatinisiert werden wie A. — *Na-Salz*, $C_{12}H_{19}O_9SNa \cdot H_2O$, aus gewöhnlichem A. Nadeln, Zers. bei ca. 170° , $[\alpha]_D^{20} = -128,3^\circ$ (W.; c = 2,144). Aus absol. A. Gallerten. — *Trikaliumsalz der 1,2-Monoaceton- α -l-furtondisäure-3-schwefelsäure*, $C_6H_{11}O_{11}SK_3$ (IV), aus dem K-Salz von III mit 2-n. $KMnO_4$ entsprechend 6 Atomen O 2 Stdn. bei 100° . Entbrennung des Ausgangsmaterials u. K_2SO_4 durch fraktionierte Krystallisation aus W. Aus gewöhnlichem Methylalkohol mit Aceton u. absol. Äthylalkohol amorpher Nd., der sich nach genügend langem Auf-

bewahren in der Mutterlauge in gut ausgebildete sternförmig zusammengewachsene Prismen mit 3 H₂O verwandelt. $[\alpha]_D^{20} = -1,78^\circ$, aus gewöhnlichem CH₃OH sehr feine lange Nadeln mit 4,5 H₂O. Ausbeute an rohem Trikaliumsalz 24% d. Th. (bezogen auf oxydiertes Ausgangsmaterial). — α -Monoacetonfructose-3-schwefelsäure (V), aus III mit n. H₂SO₄ 80 Min. bei Zimmertemp. *K-Salz*, C₉H₁₅O₉SK, aus 80%_{ig}. A. glänzende Blättchen, Zers. bei 150°, $[\alpha]_D^{20} = -112^\circ$ (W.; $c = 1,847$). *Na-Salz*, aus gewöhnlichem A. oder Aceton Krystalle, Zers. bei 140°, $[\alpha]_D^{20} = -118,6^\circ$ (W.; $c = 2,426$). — *Dikaliumsalz der α -Monoacetonfructuronsäure-3-schwefelsäure*, C₉H₁₂O₁₀·SK₂ + 4 H₂O aus gewöhnlichem CH₃OH mit absol. CH₃OH lange dünne Prismen, die bei 135° im Vakuum nur 3,5 Moll. H₂O abgeben. $[\alpha]_D^{20} = -45,68^\circ$ (W.; $c = 1,345$). — α -Monoacetonfructose, C₉H₁₆O₈, aus α -Diacetonfructose mit 70%_{ig}. Essigsäure bei 37° in 3 Stdn. Aus Essigester prismat. Krystalle vom F. 120,5°, $[\alpha]_D^{20} = -159,3^\circ$ (W.; $c = 1,639$). Bei der Oxydation der α -Monoacetonfructose mit 2 Atomen O (als KMnO₄) wurde fast ausschließlich unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewonnen. Der andere Teil des Materials wird zu CO₂ u. H₂O oxydiert. — Vff. geben schließlich eine vereinfachte u. verbesserte Darst. des *Trikaliumsalzes der 2,3-Monoaceton- β -1-furfondisäure-1-schwefelsäure* (II) an, u. bestimmen die Ausbeute an Glykolsäure bei der Säurespaltung. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 2912—26. 12/11. 1930. Berlin, Univ.)

OHLE.

P. Karrer und E. v. Krauss, *Polysaccharide*. 43. *Zur Kenntnis der Vorgänge, welche sich beim Erhitzen von Polysacchariden in Glycerin abspielen*. (42. vgl. C. 1930. I. 2544.) Acetylierte Stärke wird durch mehrstd. Erhitzen mit Glycerin (bei 180° entwässert) auf 200—220° weitgehend entacetyliert. Das Red.-Vermögen ändert sich dabei nicht merklich, wohl aber passieren die Rk.-Prodd. leicht die Kolloidmembran. Vff. nehmen daher an, daß beim Erhitzen mit Glycerin nicht nur die Acetylgruppen hydrolyt. abgesprengt werden, sondern auch der Stärkekomplex gespalten wird. Alle Abbauprodd., auch das *Isotrihexosan* von PICTET u. VOGEL, das *Dextrinosan* u. die *Dextrinose* liefern mit Acetylbromid *Acetobrommaltose*, isoliert als *Heptacetylmaltose*, in etwa ebenso großer Ausbeute wie lösliche Stärke. Vff. betrachten daher alle diese Substanzen als partiell hydrolyt. gespaltene Abbauprodd., deren Struktur der Stärke noch sehr nahe steht. (Helv. chim. Acta 13. 1071—73. 1/10. 1930.) OHLE.

P. Karrer und S. M. White, *Polysaccharide*. 44. *Weitere Beiträge zur Kenntnis des Chitins*. (43. vgl. vorst. Ref.) Frühere Verss. hatten ergeben, daß Chitosan von Schneckenferment nicht abgebaut wird, wohl aber reacyliertes Chitosan. Vff. haben daher das *Chitosan* durch Erhitzen mit Ameisensäure, Propionsäureanhydrid, Buttersäureanhydrid u. Benzoylchlorid in die entsprechenden *Acylderivv.* übergeführt, amorphe Pulver. Diese wurden vom Schneckenferment im Gegensatz zur Acetylverb. nicht, bzw. bei der Dibenzoylverb. nur spurenweise hydrolysiert. Um die Bindungsfrage des N-Atoms zu entscheiden, wurde Chitosan mit CH₃J bei 100° 5—6 Stdn. erhitzt. Es konnte jedoch nur ein *Monomethylchitosan* erhalten werden. Auch bei mehrmaliger Wiederholung der Methylierung gelang es nicht, eine zweite CH₃-Gruppe einzuführen. Demnach sollte der N als sekundäre Aminogruppe vorliegen. Damit steht indessen im Widerspruch, daß im Chitosan der Gesamt-N nach VAN SLYKE bestimmbar ist, trotzdem es noch 12% Acetyl enthält, u. ferner das *N-Benzolsulfochitosan* in verd. Alkali ll. ist. Ferner läßt sich auch in das Monomethylchitosan noch eine Benzolsulfogruppe einführen, wodurch ein in Alkali unl. Prod. entsteht. Zur Erklärung dieses Widerspruches weisen Vff. auf das Verh. des Glucosaminmethylactolids von IRVINE u. HYND (Journ. chem. Soc., London 101 [1912]. 1128) hin u. schließen sich der Auffassung jener Autoren an, daß diese Widersprüche durch Annahme tautomerer Formen am besten verständlich werden. (Helv. chim. Acta 13. 1105—13. 1/10. 1930. Zürich, Univ.)

OHLE.

E. C. Mc Cracken, *Elektrische Bestimmung der Gelierungstemperatur der Stärke*. Vortrag. Bei einer Unters. der elektr. Eigg. der Kartoffel beobachtete der Vf. einen Knickpunkt der Temp.-Widerstandskurve. Wenn die Kartoffel durch einen hindurchgehenden Strom erwärmt wurde, nahm der Widerstand bei 87—88° plötzlich ab. Dies wird durch die Zerreißung der Stärkekörner verursacht; viscosimetr. Messungen ergaben dafür eine Temp. nahe 90°. Die Widerstandsmessung ist schneller u. genauer als die Viscositätsbest. (Physical Rev. [2] 35. 1423. Juni 1930. Iowa, State Coll.) LOR.

Kurt Hess, *Über alte und neue Auffassungen der Cellulosekonstitution und ihre experimentellen Grundlagen*. Zusammenfassender Vortrag über die Geschichte u. den heutigen Stand der Celluloseforschung, in dem Vf. an Hand mehrerer Arbeiten (vgl.

HESS u. Mitarbeiter, C. 1930. II. 36. 2513, SAKURADA, C. 1930. II. 2513; BERGMANN, MACHEMER, C. 1930. I. 1922) entwickelt, daß die meisten physikal. Eig. gel. u. fester Cellulose u. Derivv. (Löslichkeit, Viscosität der Lsgg., mangelnde Gefrierpunktsdepression, Rk. freier Endgruppen usw.) durch die organisierte Struktur der Cellulosefasern (Fremdhautsystem) derart beeinflußt werden, daß die von vielen Forschern aus ihnen gezogenen Rückschlüsse auf die Mol.-Größe der Cellulose unzulässig sind. Eine exakte Entscheidung zugunsten einer der beiden Haupttheorien (kleine oder Makromoll.) ist zur Zeit noch nicht möglich. (Kolloid-Ztschr. 53. 61—76. Okt. 1930. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Chemie.) KLAGES.

Edmund G. B. Percival, A. C. Cuthbertson und Harold Hibbert, Untersuchungen über Reaktionen, welche zur Chemie der Kohlehydrate und Polysaccharide in Beziehung stehen. 29. Die Konstitution der Alkalicellulose. (28. vgl. C. 1930. II. 370.) Vff. untersuchten die Absorption von NaOH durch Cellulose bei Na-Konz. von 0,32—46,8%. Die Menge der gebundenen NaOH wurde auf direktem u. indirektem Wege ermittelt. Die Befreiung der Cellulose von mechan. anhaftendem NaOH erfolgt durch mehrmaliges, 2 Minuten langes Digerieren mit je 100 ccm A. Aliquote Teile der Waschlsg. werden nach Verdampfen des A. gegen Methylorange titriert. Das Verf. gibt gut reproduzierbare Werte. Bei NaOH-Konz. zwischen 12,5 u. 21,6% findet die Bldg. einer Verb. zwischen Cellulose u. NaOH statt, welche für jede Glucoseeinheit ein Mol NaOH enthält. Das von der Cellulose adsorbierte W. läßt sich aus den auf direktem u. indirektem Wege gefundenen Zahlen für die NaOH-Bindung berechnen, ein Faktor, der früher unbeachtet geblieben ist. Das Maximum dieser W.-Adsorption liegt bei einer Alkalikonz. von 14%, ein Punkt, welcher zusammenfällt mit der maximalen Quellung der Cellulose in wss. NaOH. Die direkte Analyse der Cellulose-NaOH-Verb. ergab, daß ein Gleichgewicht $(C_6H_{10}O_5 \cdot NaOH)_x \rightleftharpoons (C_6H_9O_4Na)_x + x H_2O$ besteht. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 3257—69. Aug. 1930. Montreal, Mc Gill Univ.) OHLE.

Harold Hibbert und Edmund G. V. Percival, Untersuchungen über Reaktionen, welche zur Chemie der Kohlehydrate und Polysaccharide in Beziehung stehen. 30. Vergleichende Untersuchungen über die Hydrolyse einiger Disaccharide und Polysaccharide, (29. vgl. vorst. Ref.) Vff. bestimmten die Hydrolysegeschwindigkeit von Cellulose, Cellobiose, Cellodextrin, Stärke, Maltose u. Lactose in einer Lsg. von 1 Teil $ZnCl_2$ (wasserfrei) in 2 Teilen konz. HCl (D. = 1,180) bei 23°, worin alle Kohlenhydrate l. sind. Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten erfolgt unter der Annahme monomolekularer Rk. Es wurden gefunden für $K \cdot 10^4$ für Cellobiose 1,00, Stärke 2,45, Maltose 2,40, Lactose 2,84. Die Hydrolyse der Cellulose u. des Cellodextrins ist keine monomolekulare Rk., die der Stärke verläuft scheinbar monomolekular nach der ersten halben Stde. Die langsame Hydrolyse der Cellulose dürfte zusammenhängen mit der langsamen Hydrolyse der Cellobiose. Vff. lehnen daher die Auffassung von HESS ab, daß die Cellobiose ein Reversionsprod. sei. Stärke u. Cellulose unterscheiden sich nach Ansicht der Vff. nur durch die Stereochemie der glucosid. Bindung (Stärke α -, Cellulose β -Glucosid).

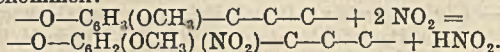
Ferner messen Vff. die Hydrolysegeschwindigkeit von Rohrzucker, Låvan u. Inulin in 0,1-n. Oxalsäure bei 65°. $K \cdot 10^4$ = 6,50 für Rohrzucker, 5,66 für Låvan, 5,01 für Inulin. Da diese 3 Verbb. fast gleich schnell gespalten werden, nehmen Vff. an, daß sie alle von der Fructofuranose abzuleiten sind. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 3995—4005. Okt. 1930. Montreal, Mc Gill Univ.) OHLE.

Edmund G. V. Percival, A. C. Cuthbertson und Harold Hibbert, Untersuchungen über Reaktionen, welche zur Chemie der Kohlehydrate und Polysaccharide in Beziehung stehen. 31. Das Verhalten der Cellulose gegen Lösungen von Aluminiumsalzen. (30. vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchten die Adsorption von Al-Salzen durch verschiedene Cellulosearten, welche in ihrem Aschengeh. erheblich differieren. Die Asche bestand aus Ca, Fe u. SiO_2 . Die Adsorption des Al findet auf 2 Wegen statt: 1. durch direkte Adsorption, welche auch die fast aschefreien Cellulosepräparate zeigen, u. 2. durch Austauschadsorption, die nur bei den aschehaltigen Präparaten auftritt u. in einem Austausch von Ca bzw. Fe gegen Al besteht. Die natürliche Adsorption hängt von der Verd. u. dem pH der Al-Salzlsg. ab, die Austauschadsorption vom Geh. an Ca u. Fe. Als Al-Salze kamen das Sulfat, Chlorid u. Acetat zur Anwendung. Die Adsorption des Al war im Einklang mit der Hydrolyse dieser Salze beim Acetat am größten. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 3448—56. Aug. 1930. Montreal, Mc Gill Univ.) OHLE.

J. J. Trillat, *Über die Struktur des Celluloids*. Das Röntgendiagramm der Nitrocellulose wird durch Zusatz von Campher völlig verändert. Der innere Ring des Diagramms ($d = 8,1 \text{ \AA}$) wird bei einem Geh. von 5% Campher abgeschwächt u. verschwindet völlig bei 10–15%. Gleichzeitig wird der äußere Ring viel intensiver u. besser definiert, sein Durchmesser nimmt mit steigendem Camphergeh. ab, was auf eine Vergrößerung der entsprechenden intermolekularen Abstände deutet. Die Nitrocellulose zeigt für Campher eine spezielle Affinität, die zu einer Campher-Nitrokomination führt; der Campher-Nitrokomplex kann Campher im Überschuß auflösen in Form einer festen Lsg. Auch bei 300% Campher zeigen sich keine Spuren einer Krystallisation, das Prod. bleibt immer amorph. Die opt. Anisotropie u. Doppelbrechung von Nitrocellulosefilmen nimmt ab u. verschwindet bei steigendem Campherzusatz. Verss. mit anderen Plastifizierungsmitteln deuten nur auf einfache mechan. Gemische. Man kann die Wrkg. der Plastifizierungsmittel auffassen als eine Absättigung der seitlichen Anziehungskräfte, die von den Hauptvalenzketten ausgehen; beim Campher ist diese Wrkg. mit einer Bindung an die Nitrocellulose verbunden. (Compt. rend. Acad. Sciences 191. 654–56. 20/10. 1930.)

WRESCHNER.

Karl Freudenberg und Walter Dürr, *Lignin und Stickstoffdioxid*. XV. Mitt. über Lignin und Cellulose. (14. vgl. C. 1930. II. 545.) Der Angriff von Salpetersäure auf Lignin erfolgt unübersichtlich u. bleibt nicht auf einer bestimmten Stufe stehen. Daher wird die Einw. von Stickstoffdioxid auf Lignin untersucht. Nach SCHAARSCHMIDT (Ztschr. angew. Chem. 42 [1929]. 618) wird isoliertes Lignin von NO_2 sehr stark angegriffen. Unter den vorsichtig gewählten Bedingungen der Vff. ist das nicht der Fall. Es erfolgt rasche Rk., sie kommt aber auch bei Reagensüberschuß zum Stillstand. Orientierende Verss. wurden in einer Apparatur ausgeführt, die die Einw. von NO_2 auf Lignin bei 0° manometr. zu verfolgen erlaubt. Der Druck sinkt in wenigen Min., bleibt dann einige Zeit konstant u. steigt nach einer halben Stde. wieder, um nach 3 Tagen zum Stillstand zu kommen. Der Druckanstieg ist durch eine sekundäre Oxydationsrk. bedingt, durch die NO auftritt. — Wird statt Lignin Methylignin verwandt, so bleibt die Drucksteigerung (die NO-Bldg. nicht völlig) aus. Die Oxydationsrk. wird durch die Verätherung der Angriffsstelle (an einer sekundären Hydroxylgruppe der Seitenkette) unmöglich gemacht. Zur quantitativen Best. werden die im Reaktionsgefäß entstandenen nitrosen Gase mit Bicarbonatlg. in Nitrit u. Nitrat übergeführt u. nach MEISENHEIMER u. HEIM (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38 [1905]. 3834) bestimmt. Daß der nach Überführen der Gase mit CO_2 in 50%/ig. Kalilauge verbleibende Gasrest reines NO war, wurde durch Vergleich des volumetr. Wertes mit dem oxydimetr.-titrimetr. ermittelten festgestellt. Organ. Prodd. (z. B. Oxalsäure) ließen sich in der vom Lignin abfiltrierten, schwach gelblichen Lsg. nicht nachweisen. CO_2 wird nicht gebildet, wie ein besonderer Vers. zeigte. Dagegen wird Methylalkohol abgespalten (durch CO_2 bei 90° in ZEISEL-App. getrieben u. bestimmt). Das Ergebnis der Best. ist: Entweder ist über den der Gleichung: $\text{C}_6\text{H}_7 + 2\text{NO}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{HNO}_2$ entsprechenden Betrag hinaus nur wenig NO_2 zu HNO_2 bzw. NO reduziert worden (unter Oxydation des Lignins), oder dieser letztere Betrag ist viel höher anzusetzen, wenn NO_2 an eine aliphate Doppelbindung addiert wurde. Da sich Zufuhr von O analyt. ausschließen läßt, käme hier nur Dehydrierung in Frage. Es wird ein Substitutionsvorgang folgender Art angenommen:



Das Verhältnis von eingetretene N zu ursprünglich vorhandenem arom. Methoxyl ist 0,7:1 bis 1:1. Addition von NO_2 an Äthylenbindung ist deshalb unwahrscheinlich. Nitrolignin u. Nitromethylignin lassen sich bromieren (vgl. C. 1929. II. 554). Dabei nimmt Nitrolignin 0,7 Br-Atome für jedes N auf. Brommethylignin läßt sich in entsprechendem Zahlenverhältnis nitrieren. Die Ergebnisse lassen sich nur mit der Annahme der Substitution arom. Kerne vereinbaren. $\frac{1}{5}$ – $\frac{1}{3}$ des ursprünglich im Lignin vorhandenen Methyls wird als Methylalkohol (oder Methylnitrit) abgespalten, u. zwar bei Bromierung u. Nitrierung bei Lignin u. Methylignin in der ersten Phase der Rk. Die Rk.-Prodd. der NO_2 -Einw. sind nicht durch Oxydation nach der Entmethylierung entstandene Chinone wie bei der Bromierung, sondern in verd. Alkali kolloid-lösliche Phenole nebst wenig Carboxylgruppen. Zur Erklärung der CH_3 -Abspaltung wird angenommen, daß das zuerst an das die OCH_3 -Gruppe tragende Kohlenstoffatom (u. an die p- oder o-Stellung) addierte NO_2 teilweise normal als HNO_2 abgespalten wird, teilweise aber als $-\text{ONO}$ reagierend mit der benachbarten Methylgruppe als Methyl-

nitrit austritt unter Umlagerung des entstehenden Chinols zum Nitrophenol. Modellverss. an amorphem Dimethyldehydrodivanillin zeigen, daß dieses ebenfalls unter Methylabspaltung nitriert wird. Veratrumssäure u. Veratroylcellulose werden nitriert, geben aber nur wenig Methylalkohol ab.

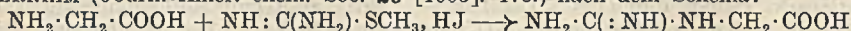
Die Verss. zeigen, daß befriedigende stöchiometr. Verhältnisse herrschen u. Lignin als Permutoid durchreagiert. Das gilt auch für die in Unters. befindliche Mercurierung. Solche Ergebnisse lassen sich nur mit Reagenzien erhalten, die die aliphat. Kette nicht zertrümmern. Der Unterschied von geordneten Permutoiden (wie Siloxen) ist die völlig regellose Erstreckung nach 3 Dimensionen, die die große Oberfläche u. das starke Absorptionsvermögen des Lignins bewirkt, u. die nicht völlige Gleichheit der Bauelemente untereinander, die auf der Ungleichheit der aliphat. Kette beruht. Ein Teil der aromat. Kerne liegt in Form des Piperonylrestes vor. Die Größe der durch Kondensation entstandenen Teilchen schwankt in ein- u. demselben Präparate anscheinend stark. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**. 2713—20. 12/11. 1930. Heidelberg, Univ.) LEMBERG.

Enrique V. Zappi, *Über die Konstitution der Cyanhalogenide*. I. Mitt. *Einige Reaktionen des Chlor- und Jodycans*. (Anales Asoc. quim. Argentina **18**. 5—11. Jan./April 1930. — C. **1930**. II. 718.) WILLSTAEDT.

Enrique V. Zappi, *Über die Konstitution der Cyanhalogenide*. II. Mitt. *Refraktometrische Untersuchung des Chlor- und Jodycans*. (Anales Asoc. quim. Argentina **18**. 12—30. Jan./April 1930. — C. **1930**. II. 2120.) WILLSTAEDT.

Sin'iti Kawai und **Kunisaburo Tamura**, *4'-Jod-diphenyl-4-isocyanat als Reagens auf Alkohole*. II. *Urethane, die sich von den normalen, gesättigten primären Alkoholen C₁—C₁₈ ableiten*. (Proceed. Imp. Acad., Tokyo **6**. 198—200. Mai 1930. — C. **1930**. II. 1970.) OSTERTAG.

Harold King, *Eine neue Synthese des Kreatins und Alakreatins*. Durch Kondensation von Glycin mit Methylisothioharnstoff in Ggw. von Alkali hatten WHEELER u. MERRIAM (Journ. Amer. chem. Soc. **29** [1903]. 478.) nach dem Schema:



Glykocyamin (Guanidinessigsäure) erhalten, u. auf gleiche Weise synthetisierten WHEELER u. JAMIESON (Journ. biol. Chemistry **4** [1903]. 111) mit Aminen alkylierte Guanidine. Nach demselben Verf. wurden nun aus N-Methylaminoessigsäure (Sarkosin) u. d,l-Alanin *Kreatin* u. *Alakreatin* gewonnen, die sich durch Cyclisierung in *Kreatinin* u. *Alakreatinin* überführen ließen. Die Pikrate des Kreatins u. Kreatinins, die beinahe bei gleicher Temp. schmolzen u. im Gemisch keine F.-Depression zeigten, ließen sich nur durch ihre Kristallform u. ihre Löslichkeiten unterscheiden. Die von SÖLL u. STUTZER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **42** [1909]. 4539) vertretene Auffassung der Existenz einer bimolekularen Guanidinessigsäure, die ein von der n. Säure verschiedenes Pikrat bildete, wurde durch die Darst. eines Halbpikrats u. eines n. Pikrats der Guanidinessigsäure widerlegt.

Versuche. Glykocyamin. Durch Zugeben von Methylisothioharnstoffhydrojodid zu einer Lsg. von Glycin in KOH. Aus W. kleine rechtwinklige Plättchen, die bis 300° nicht schmolzen. *Hydrochlorid*. Aus HCl Plättchen vom F. 200°. Mit Pikrinsäure ein *Pikrat* vom F. 210° (Zers.), das beim Umkrystallisieren aus W. zunächst ein *Halbpikrat* vom F. 242° (Zers.) in Plättchen u. später das in Nadeln krystallisierende n. *Pikrat* lieferte. — *Glykocyamidin*. Durch Erhitzen von Glykocyamin unter Druck mit konz. HCl auf 150° als Hydrochlorid vom F. 213°. Die freie Base wurde bei 240° braun u. verkohlte allmählich bis 300°. *Pikrat*. Nadeln, F. 214—215° (Zers.). — *Alakreatin*. Analog mit d,l-Alanin. Aus W. rechtwinklige Plättchen, F. 246—247° (unter Aufbrausen). *Pikrat*, C₃H₉O₇N₃, C₆H₃O₇N₃, gelbe Nadeln, F. 187° (Zers.). — *Alakreatinin*. Durch 2-maliges Eindampfen des vorigen mit konz. HCl als Hydrochlorid vom F. 203—204°. Freie Base aus W. Prismen, F. 221—222° (unter Aufbrausen). *Pikrat*. Nadeln, F. 214—215°. — *Kreatin*. Mit Sarkosinhydrochlorid. Rechtwinklige Tafelchen F. 303°. *Pikrat*, C₄H₉O₇N₃, C₆H₃O₇N₃. Wollige Nadeln, F. 218—220° (Zers.). — *Kreatinin*. Durch Eindampfen des Kreatins mit HCl. Prismen, F. 305° (Zers.). *Pikrat*. Seidige, gelbe Nadeln, F. 220—221° (Zers.). Etwas weniger l. in W. als Kreatin-pikrat. (Journ. chem. Soc., London **1930**. 2374—77. Okt. Hampstead, National Inst. for Med. Research.) POETSCH.

Celestino Ruiz und **Leon Libenson**, *Über den Äthylenthioharnstoff*. Vff. stellen fest, daß der nach HOFMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **5** [1872]. 240) dargestellte Äthylenthioharnstoff mehr S enthält, als er nach seiner Formel enthalten sollte. Dies ist auf

eine Beimengung von Dithiocarbaminsäure zurückzuführen. Vff. geben eine Methode zur Darst. von reinem Äthylenthioharnstoff an.

V e r s u c h e. 2 g Äthylendiaminhydrat in 20 cem A. gel. werden in einem Bombenrohr mit einer Lsg. von 15 cem CS₂ in 20 cem A. versetzt. Erwärmung u. Ausfallen eines Nd.; 4—5 Stdn. auf 100—105° erhitzen. Aus W. umkrystallisieren. Breite farblose Nadeln. F. 197,5° (korr. 199°). Ausbeute 1,2 g. (Anales Assoc. quim. Argentina 18. 37—42. Jan./April 1930. Buenos-Aires, Fak. f. exakte, physikal. u. Naturwiss., Organ.-chem. Laborat.)

WILLSTAEDT.

William Wenallt Jones und Francis George Willson, Polynitroarylnitroamine. I. 2,4,6-Trinitrophenylnitroamin. Durch Nitrieren von Sulfanilsäure unter geeigneten Bedingungen wurde das bereits von WITT u. WITTE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 41 [1908]. 3090) erhaltene 2,4,6-Trinitrophenylnitroamin dargestellt, dessen Konst. durch Darst. des *N*-Methylderiv., weiter durch die Darst. aus Pikramid u. durch Überführung in Pikramid bewiesen wurde. Die von RIEGEL, POST u. REID (C. 1929. I. 1806) beschriebene 2-Nitro-4-aminobenzolsulfonsäure aus Sulfanilsäure stellt wahrscheinlich das 3-Nitroderiv. dar; ebenfalls erwies sich das von MACCIOTTA (C. 1930. II. 1068) dargestellte „Pikramidnitrat“ aus *p*-Nitroanilin als ident. mit 2,4,6-Trinitrophenylnitroamin.

V e r s u c h e. 2,4,6-Trinitrophenylnitroamin, C₆H₂(NO₂)₃·NH·NO₂. 1. Durch langsames Zugeben von HNO₃ (1,5) zu einer Lsg. von wasserfreier Sulfanilsäure in H₂SO₄ unter Umrühren unterhalb 20° u. weiterem 24-std. Rühren. 2. Aus Pikramid in H₂SO₄ mit HNO₃ unter Umrühren. 3. Durch Behandeln des K-Salzes der 2,6-Dinitrosulfanilsäure in konz. H₂SO₄ mit HNO₃. *N*-Methylderiv. Aus dem Nitroamin in 1,5%ig. NaOH mit Methylsulfat unter Rühren F. 125—128°. Beim Behandeln eines Gemisches des Nitroamins u. 2,4-Dinitroanilin mit konz. H₂SO₄ bei gewöhnlicher Temp. Bldg. von Pikramid (F. 172—180°). (Journ. chem. Soc., London 1930. 2277 bis 2279. Okt. Woolwich, Royal Arsenal.)

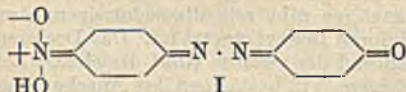
POETSCH.

E. Wedekind und F. Feistel, Über den Zerfall von aktiven und inaktiven quartären Ammoniumnitraten unter dem Einfluß von Aminen; zugleich ein Beitrag zur Kenntnis der Solvatbildung bei Ammoniumsalzen. (58. Mitt. über das asymmetrische Stickstoffatom.) (57. Mitt. vgl. C. 1929. II. 2780.) Nach WEDEKIND u. UTHE (C. 1925. II. 1681) erleidet das Methylphenylbenzyl- $[\beta$ -(methylphenyl)-aminoäthyl]-ammoniumnitrat (I) in Chlf. auf Zusatz von Aminen eine starke Zerfallsbeschleunigung, die bei den opt. Antipoden am Drehungsabfall kenntlich war. Am wirksamsten waren sekundäre, weniger primäre Amine. Tertiäre Amine waren unwirksam. Vff. nahmen damals an, daß zuerst sich ein Solvat bildet, das den Zerfall des zugrundeliegenden Nitrats in Ditertiärbase u. Benzylnitrat bewirkt. Letzteres gibt mit überschüssigem Amin das Nitrat einer neuen Base, in der ein Amin-H durch Benzyl ersetzt ist. Das Drehungsvermögen steigt während der ersten Phase; während der zweiten sinkt die elektr. Leitfähigkeit, um während der dritten wieder anzusteigen. Vff. bestätigen ihre Anschauungen durch Unters. anderer beständigerer Ammoniumnitrats u. anderer Amine (vom Dimethyläthylphenylammonium wurde statt des nicht krystallisierten Nitrats das Perchlorat untersucht). Die Prüfung der zeitlichen Veränderung der Leitfähigkeit von Phenylmethylbenzylallylammoniumjodid u. -nitrat, von Phenylmethylbenzylisobutyl-, äthyl- u. -propylammoniumjodid (letzterenfalls -bromid) u. -nitrat, von *p*-Methylenbisphenylenbis-(methyläthylallylammoniumbromid u. -nitrat), sowie von Dimethyläthylphenylammoniumjodid u. -perchlorat zeigte, daß die Halogenide, die in Chlf. nicht von selbst zerfallen, es auch nicht auf Anilinzusatz tun. Dasselbe gilt noch mehr für Nitrate u. das Perchlorat. Zerfallen können Ammoniumsalze offenbar nur, wenn ein Rest Phenyl, ein zweiter Benzyl oder Allyl ist. — Die Unters. verschiedener Basen wurde am akt. Phenylmethylallylammoniumnitrat (II) durchgeführt. Die Halbwertszeit war für Anilin 250 Min., für Monomethylanilin 90 Min., für Dimethylanilin ∞ . Indifferent erwies sich auch Triäthylamin u. *N*-Methyläthylanilin. Die Halbwertszeiten betragen weiter für *Isomylanilin* 25 Min., für *Isobutylamin* 45, *n*-Propylamin 47, *n*-Butylamin 88, *Benzylamin* 90, *Diäthylamin* 26, *Benzyläthylamin* 42, *Dibenzylamin* 80, *Monoäthylanilin* 150, *Benzylanilin* 195. Diphenylamin war ohne Wrkg. — Die Gültigkeit des eingangs skizzierten Schemas ergibt sich daraus, daß bei der Verwendung von *p*-Toluidin dessen Nitrat als farblose Verb. vom Zers.-Punkt 199° erhalten wurde, u. ferner aus der Indifferenz der Tertiärbasen. Weiterhin wurde nach der von WEDEKIND u. UTHE (l. c.) angegebenen Methode festgestellt, daß Zerfall von primär gebildeten Solvaten nur bei den Nitraten auftritt, von denen auch auf Grund der Leitfähigkeitsmessungen sichergestellt war, daß sie in Chlf. auf Anilinzusatz zerfallen. Mit Chlf. geht hingegen

das Phenylmethylallylammoniumnitrat (II) keine solvat. Bindung ein (im Gegensatz zu I). — Die spezif. Drehung des akt. II ist am kleinsten in den Lösungsm., die in bezug auf den Zerfall indifferent sind. Ihre Best. in Abhängigkeit von der Konz. — Solvatbildg. bewirkt stets eine solche Abhängigkeit — zeigte gleichfalls, daß Anilin u. Monomethylanilin, nicht aber Chlf. (oder A. oder Aceton) Solvate bilden. Der große Absolutwert der Drehung in Chlf. entspricht sonstigen Erfahrungen. Auch die Mol.-Gew.-Best. von Phenylmethylbenzylallylammoniumnitrat in Bromoform schließt die Solvatbildg. aus; das Salz ist dimer. In *p*-Toluidin trat beim Vers. der kryoskop. Mol.-Gew.-Best. am Phenylmethylbenzylallylammoniumnitrat bereits Zerfall ein. Daß sich primär die von der eingangs gegebenen Theorie geforderten Solvate bilden, erhellt daraus, daß das scheinbare Mol.-Gew. des Dimethyläthylphenylammoniumnitrats, das ja nicht zerfallen kann, in schmelzendem *p*-Toluidin mit steigender Konz. abnimmt, während beim Vorliegen von Assoziation oder Rückgang einer Dissoziation das scheinbare Mol.-Gew. mit steigender Konz. steigen müßte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 2743—53. 12/11. 1930. Hann.-Münden, Chem. Inst. der Forstl. Hochschule.) BERG.

William Hamilton Patterson, Die Einwirkung von Ferrichlorid auf *o*-, *m*- und *p*-Toluidin. Mit etwas mehr als 1 Mol HCl u. FeCl₃ liefert *o*-Toluidin nach einigen Min. einen dünnen bläulichgrünen Nd. mit Purpurreflex, *m*-Toluidin eine braune Färbung u. einen ähnlichen Nd. wie *o*-Toluidin, *p*-Toluidin eine rote Färbung, die in der Kälte langsam, in der Wärme rascher auftritt. Die Rkk. lassen sich auch bei Gemischen der drei Toluidine beobachten, nötigenfalls nach Filtration. Die Rk. des *m*-Toluidins mit überschüssigem FeCl₃ ist bei gewöhnlicher Temp. in 28 Tagen beendet; der Nd. beträgt wie bei *o*-Toluidin ca. die Hälfte des Toluidins. Die Ndd. sind unl. u. enthalten nur organ. Substanz. (Journ. chem. Soc., London 1930. 2401. Okt. East London College.) OSTERTAG.

Herbert Henry Hodgson und Wolf Rosenberg, Weitere Untersuchungen über den Einfluß verschiedener Gruppen auf die Farben substituierter Benzolazophenole einschließlich *o*-Azophenole. (Vgl. C. 1930. I. 2081.) An einer Reihe von 2- u. 4-Oxyazofarbstoffen wurde gezeigt, daß Kuppeln in *o*-Stellung immer einen tieferen (röteren) Farbstoff lieferte als Kuppeln in *p*-Stellung. Dies wird anhand der Elektronentheorie der Valenz erörtert, wie auch der Einfluß von Hlg-, Nitro- u. Sulfonsäuregruppen auf die Farbe. Die außerordentlich viel tiefere Farbe des 4-[4'-Nitrobenzolazo]-phenols gegenüber dem 4-[3'-Nitrobenzolazo]-phenol deutet darauf hin, daß in ersterem Falle vielleicht eine zweite chinoide Struktur (I) auftritt. Es wurden dargestellt u. mit dem LOVIBOND-



Tintometer die Ausfärbung auf Wolle geprüft bei folgenden, nach fortschreitender Vertiefung (Rötung) des Farbtons geordneten Farbstoffen: 4-Oxyazofarbstoffe: 4-Benzolazophenol, F. 155 bis 157°, gelb; 4-Benzolazo-2-chlorphenol, strohgelbe Nadeln, F. 86—87°; 4-[4'-Chlorbenzolazo]-phenol, orangefarbene Nadeln, F. 154°; 4-Benzolazo-2-bromphenol, aus verd. Essigsäure, F. 76—77° (vielleicht ein Hydrat), aus Leichtpetroleum aus Bzl., F. 83—84°; 4-[4'-Sulfobenzolazo]-phenol; 4-Benzolazo-2-jodphenol, orangefarbene Nadeln, F. 79—81°; 4-[2'-Chlorbenzolazo]-phenol, hellgelbe Nadeln, F. 96° (ein Hydrat); 4-[3'-Nitrobenzolazo]-phenol, orangegelbe Nadeln aus verd. Essigsäure, die bei 147—149° unter Rotfärbung zu schm. beginnen, u. erst bei 162—164° tritt vollständiges Schmelzen ein. Beim Wiederschmelzen nach dem Festwerden gab das Prod. den höheren F.; 4-Benzolazo-3-chlorphenol, funkelnde gelbe Prismen, F. 113—115°; 4-Benzolazo-2,6-dibromphenol; 4-[3'-Sulfobenzolazo]-phenol; 4-Benzolazo-2,6-dichlorphenol; 4-[2'-Nitrobenzolazo]-phenol, rote Nadeln, F. 162 bis 163°; 4-[2',4'-Dichlorbenzolazo]-phenol, braungelbe Nadeln, F. 141—142°; 4-[2',6'-Dichlorbenzolazo]-phenol; 4-[2',4',6'-Trichlorbenzolazo]-phenol; 4-[2'-Chlorbenzolazo]-3-chlorphenol, braungelbe Nadeln, F. 184—185°; 4-Benzolazo-3,5-dichlorphenol, rotbraun, F. 136—137°; 4-[4'-Nitrobenzolazo]-phenol, orangebraun, F. 213—214°; 4-[2'-Chlorbenzolazo]-3,5-dichlorphenol, rote Nadeln, F. 166—167°. — 2-Oxyazofarbstoffe: 2-Nitrobenzolazo-*p*-kresol, F. 107—108°; 2-[4'-Sulfobenzolazo]-*p*-kresol; 2-Benzolazophenol; 2-Benzolazo-4-chlorphenol, F. 110—111°; 2-Benzolazophenol-4-sulfonsäure; 2-[4'-Sulfobenzolazo]-4-chlorphenol; 2-[4'-Sulfobenzolazo]-phenol-4-sulfonsäure. (Journ. Soc. chem. Ind. 49. Transact. 405—08. 17/10. 1930. Huddersfield, Techn. Coll.) BEHRLE.

L. Zechmeister und J. Truka, Notiz über die Reduktion von Schiffschen Basen.

Mit Magnesium u. Methylalkohol können nicht nur Nitro- in Azoxykörper (ZEHMEISTER u. ROM, C. 1929. I. 1916), sondern auch SCHIFFSche Basen in sekundäre Amine übergeführt werden. Die Ausbeuten betragen 70—90%. Erhalten wurde *Phenylbenzylamin*, $C_{13}H_{13}N$, F. 37—38°, *Phenyl-p-methoxybenzylamin*, $C_{14}H_{15}ON$, F. 64,5°, *Phenyl-γ-phenylpropylamin*, $C_{15}H_{17}N$, Kp. 193—195°, *Phenyl-α-oxybenzylamin*, $C_{13}H_{13}ON$, F. 108°, *Phenylpiperonylamin*, $C_{14}H_{13}O_2N$, F. 78°, *Phenyl-p-dimethylaminobenzylamin*, $C_{15}H_{18}N_2$, F. 62°, *Benzyl-p-tolylamin*, $C_{14}H_{15}N$, Kp. 318—320°, *p-Tolylamin* (Anisyl = $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2$), $C_{15}H_{17}ON$, F. 65°, *Benzyl-α-naphthylamin*, $C_{17}H_{15}N$, F. 67°, *Anisyl-α-naphthylamin*, $C_{18}H_{17}ON$, F. 80°, *Benzyl-β-naphthylamin*, $C_{17}H_{15}N$, F. 68°, *Anisyl-β-naphthylamin*, $C_{18}H_{17}ON$, F. 104,5°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 2883—84. 12/11. 1930. Pécs, Ungarn, Univ.) BERGMANN.

Albert B. Scott und Cliff S. Hamilton, *Die Arsonierung aromatischer Aldehyde*. Mittels eines großen Überschusses an HNO_2 u. unter Verwendung eines großen Vol. Essigsäure wurde *3-Nitro-4-aminobenzaldehyd* diazotiert u. nach Zufügen von verd. NaOH-Lsg. zu der stark sauren Mischung der Diazoverb. mit arseniger Säure übergeführt in *3-Nitro-4-aronobenzaldehyd*, $C_7H_6O_6NAs$ (I), gelbes Pulver, das bei ca. 155° erweichte u. sich schwärzte u. sich über dieser Temp. langsam zers. Wl. in W., unl. in A., Ä., Chf., Lg., Bzl. u. Essigester. *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{13}H_{11}O_7N_2As$, orangefarbenes Pulver, das bei 260 bis 270° sich zu zers. begann u. durch Lösen in verd. Sodalsg. u. Wiederausfällen mit verd. HCl gereinigt wurde. *β-Naphthylhydrazon*, $C_{17}H_{14}O_5N_2As$, dunkelrotes Pulver, schwärzt sich bei ca. 210°, Zers. bei ca. 235—245°. *Semicarbazon*, $C_8H_9O_6N_4As$, schwärzt sich bei ca. 220°, Zers. bei ca. 250°. Daraus mit $FeCl_2$ in NaOH-Lsg. das *Semicarbazon des 3-Amino-4-aronobenzaldehyds*, $C_8H_{11}O_4N_4As$, hellbraunes Pulver. — Red. des $NaHSO_3$ -Additionsprod. des m-Nitrobenzaldehyds mit $FeSO_4$ u. $CaCO_3$ ergab m-Aminobenzaldehyd, der nach Ausfällen von überschüssigem Fe aus der sehr verd. Lsg. wie oben arsoniert wurde unter Bldg. von *m-Aronobenzaldehyd*, der als *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{13}H_{11}O_7N_2As$, orangefarbenes Pulver, das zwischen 200 u. 210° unter Zers. schmolz, isoliert wurde. — Mittels CrO_3 in Ggw. von Acetanhydrid, Eg. u. konz. H_2SO_4 wurde *p-Methylphenylarsinsäure* bei 0—10° oxydiert zu *p-Aronobenzaldehyd*, der nach Hydrolyse des ursprünglich entstandenen Diacetats mittels verd. HCl als *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{13}H_{12}O_6N_3As$, gelbes Pulver, isoliert wurde.

Als schneller qualitativer Nachweis der Arsonierung aromat. Verbb. eigne sich die Best. der Ggw. der Arsonogruppe, AsO_3H_2 , mit unterphosphoriger Säure. Alle der nachfolgend aufgeführten aromat. Arsinsäuren gaben bei Behandlung mit H_3PO_2 bei 100° innerhalb von 20 Min. einen charakterist. Nd. der entsprechenden Arsenoverb. bzw. auch eines Gemisches des Arsinoxyds u. der Arsenoverb. Die Ndd. waren gefärbt bei *p-Oxyphenylarsinsäure* rot, bei *Phenylarsinsäure* weiß, beim *Mono-Na-Salz des p-Aronophenoxyäthanol*s gelblich, bei *p-Arsanilsäure* rot, bei *Tryparsamid* rot, bei *3-Nitro-4-aminophenylarsinsäure* goldgelb. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 4122—28. Okt. 1930. Evanston [Ill.], Northwestern Univ.) BEHRLE.

Ivor Kenneth Jackson, Walter Cule Davies und William J. Jones, *Tertiäre Arylalkylphosphine*. I. Zur Darst. von Alkylphosphinen, die sich vom p-Äthyl- u. p-Methoxyphenyldichlorphosphin ableiten, wurden die Ausgangsmaterialien nach dem etwas modifizierten Verf. von MICHAELIS (LIEBIGS Ann. 293 [1896]. 249. 314) dargestellt. Durch 36-std. Erhitzen eines Gemisches von Anisol mit PCl_3 (+ $AlCl_3$) wurde *p-Methoxyphenyldichlorphosphin* vom Kp.₁₈ 150°, $d_4^{25} = 1,331$ (MICHAELIS, Kp.₁₂₋₁₅ ca. 130°, $d^{15} = 1,0764$) erhalten. Aus Äthylbenzol analog *p-Äthylphenyldichlorphosphin*, Kp.₁₂ 127°, $d_4^{25} = 1,225$. Zur Darst. der tert. Phosphine wurde eine Lsg. der GRIGNARD-Verb. des n-Alkylbromids in Ä. tropfenweise zu einer äth. Lsg. des Dichlorphosphins zugegeben, das Rk.-Gemisch $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbad erwärmt, darauf auf 0° abgekühlt u. eine Lsg. von NH_4Cl in W. unter Umrühren zugefügt. Die Ä.-Schicht wurde abgetrennt, dann der Ä. abdest. u. die zurückbleibende Fl. unter vermindertem Druck dest. Die erhaltenen Phosphine gaben mit CS_2 charakterist. Rotfärbung, waren unl. in W., l. in Ä., A. u. Bzl., ihre Oxydationsgeschwindigkeit war verhältnismäßig gering, mit Halogenen u. Alkyljodiden entstanden leicht Additionsverb. — *p-Äthylphenyldi-n-propylphosphin*, $C_{14}H_{22}P$. Kp.₂₁ 157°, $d^{25}_4 = 0,9147$, $n_D^{25} = 1,5255$, $[R_L]_D = 74,50$. Mit Br in Ä. Bldg. des *Dibromids*, $C_{14}H_{22}Br_2P$. — *p-Äthylphenyldi-n-butylphosphin*, $C_{16}H_{27}P$. Kp.₁₅ 176°, $d^{25}_4 = 0,9042$, $n_D^{25} = 1,5208$, $[R_L]_D = 84,24$. *Dibromid*, $C_{18}H_{27}Br_2P$. Dicke Fl. — *p-Äthylphenyldi-n-amylphosphin*, $C_{18}H_{31}P$. Kp.₁₈ 201°

$d_{25}^{25} = 0,9022$. *Mercurichlorid*, $C_{18}H_{31}P$, $HgCl_2$. Aus Eg. Prismen, F. 95°. — *p*-Äthylphenylmethyl-di-*n*-propylphosphoniumchloroplatinat, $[(C_6H_5)(C_2H_5)(C_3H_7)_2P]_2PtCl_6$. Gelbe Nadeln, F. 195°. — *p*-Äthylphenylmethyl-di-*n*-amylphosphoniumchloroplatinat. Gelbe Krystalle. — *p*-Methoxyphenyl-di-*n*-propylphosphin, $C_{13}H_{21}OP$. Kp.₁₇ 165°, $d_{25}^{25} = 0,9738$, $n_D^{25} = 1,5352$, $[R_L]_D = 71,69$. *Dibromid*, $C_{13}H_{21}OBr_2P$. Dicke Fl. *Mercurichlorid*. Aus Eg. prismat. Krystalle, F. 134°. — *p*-Methoxyphenylmethyl-di-*n*-propylphosphoniumjodid, $(CH_3)(C_6H_4O)(C_3H_7)_2PJ$. F. 60°. — *p*-Methoxyphenyl-di-*n*-butylphosphin, $C_{15}H_{25}OP$. Kp.₁₆ 190°, $d_{25}^{25} = 0,9600$, $n_D^{25} = 1,5274$, $[R_L]_D = 80,82$. *Jodmethylat*, $C_{16}H_{29}OJP$. F. 86°. Aus dem öligen Phosphoniumhydroxyd das *Chloroplatinat*, gelbe Nadeln, F. 196°. — *p*-Methoxyphenyl-di-*n*-amylphosphin, $C_{17}H_{29}OP$. Kp.₁₈ 202°, $d_{25}^{25} = 0,9382$, $n_D^{25} = 1,5178$, $[R_L]_D = 90,48$. *Dibromid*, $C_{17}H_{29}OBr_2P$. F. ca. 85°. *Mercurichlorid*, Plättchen, F. 114°. *Jodmethylat*, $C_{18}H_{32}OJP$. Öl. *p*-Methoxyphenylmethyl-di-*n*-amylphosphoniumchloroplatinat. Gelblichbraune hexagonale Plättchen, F. 153°. (Journ. chem. Soc., London 1930. 2298—2301. Okt. Cardiff, Univ. Coll., Tatem Lab.)

POETSCH.

John C. Krantz, jr. und Walter H. Hartung, *Aminoalkohole. 4. Potentiometrische Untersuchung gewisser Ephedrinomologen.* (Vgl. C. 1930. II. 2375.) Es wurde p_H der Hydrochloride von früher (vgl. C. 1929. II. 1403) hergestellten, pharmakolog. wirksamen Ephedrinomologen in $\frac{1}{10}$ Mol.-Lsg. bestimmt: *Hydrochloride von: Phenyläthanolamin*, $p_H = 3,99$; *Phenylpropanolamin*, $p_H = 4,60$; *Phenylbutanolamin*, $p_H = 4,59$; *Phenylpentanolamin*, $p_H = 4,53$; *Diphenyläthanolamin*, $p_H = 3,87$; *p*-Tolylpropanolamin, $p_H = 4,57$; *p*-Tolylbutanolamin, $p_H = 4,64$; *p*-Oxyphenylpropanolamin, $p_H = 4,69$; *Phenylpropanolmethylamin*, $p_H = 5,11$. — p_H des freien *Phenylpropanolamins* (0,1 Mol.-Lsg.) = 10,32 (Dissoz.-Konstante $K = 1,6 \cdot 10^{-6}$), des *Phenylpropanolmethylamins* 10,76 ($K = 1,7 \cdot 10^{-5}$). Zwischen dem p_H u. dem pharmakolog. Verh. wurde keine Beziehung festgestellt. (Journ. Amer. pharm. Assoc. 19. 461—63. Mai 1930.)

SCHÖNFELD.

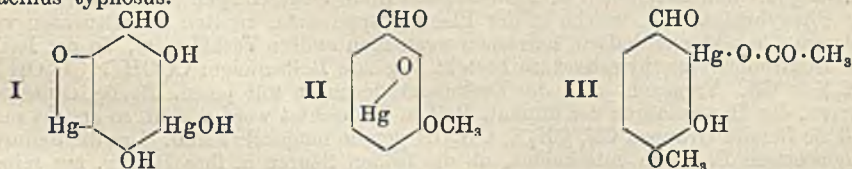
H. E. Bigelow und Jean H. Philp, *Reduktion von m-Nitrobenzaldehyd mit Natriumarsenit.* Bei der Behandlung von *m*-Nitrobenzaldehyd mit Na-Arsenit im Überschuß u. mehrstündigem Erhitzen des Gemisches auf 105—106° wurde unter gleichzeitiger Red. der Nitro- u. Aldehydgruppe *m*-Azoxybenzylalkohol (F. 86°) in 25%/ig. Ausbeute gebildet. Das Verf. kann zur einfachen u. direkten Darst. des Alkohols dienen, der bisher nur indirekt u. in geringer Ausbeute aus dem *m*-Nitrobenzaldehyd gewonnen wurde. Aus den Mutterlaugen des Alkohols schied sich beim Ansäuern *m*-Azoxybenzoesäure ab, die als braungelbe amorphe Substanz isoliert wurde. (Proceed. Trans. Nova Scotian Inst. Science. 17. 193—96. 1928/29. Sackville, New Brunswick, Mount Allison Univ.)

POETSCH.

Herbert Henry Hodgson und Ernest Walter Smith, *Die Nitrierung einiger substituierter Benzaldehyde und die Stabilität der Aldehydgruppe.* Rk. von *m*-Nitrobenzaldehyd mit *o*-Toluidin bei 100° (30 Min.) lieferte *3*-Nitrobenzaldehyd-2'-methylanil, $C_{14}H_{15}O_2N_2$, Krystalle aus A., F. 73—75°, das mit rauchender HNO_3 (D. 1,5) u. nachfolgender Hydrolyse *m*-Nitrobenzaldehyd u. Nitrotoluidine ergab. Ebensovienig konnte im Aldehydrest nitriert werden das *3*-Nitrobenzaldehyd-2',5'-dichloranil, $C_{15}H_9O_2N_2Cl_2$, Krystalle aus A., F. 103°. — Nitrierung von 4-Methoxybenzaldehyd mit $HNO_3 \cdot H_2SO_4$ führte zu *3*-Nitro-4-methoxybenzaldehyd, F. 86°, u. 2,4,6-Trinitroanisol, F. 68°. Behandlung von 3-Nitro-4-methoxybenzaldehyd mit $HNO_3 \cdot H_2SO_4$ ergab 2,4,6-Trinitroanisol, mit 93%/ig. HNO_3 bei 17,5° 2,4-Dinitroanisol, F. 87°. — 4-Äthoxybenzaldehyd, aus 4-Oxybenzaldehyd mit Äthylsulfat u. NaOH, F. 10—13°. Lieferte mit $HNO_3 \cdot H_2SO_4$ 3-Nitro-4-äthoxybenzaldehyd, $C_9H_9O_3N$, gelbliche Nadeln aus A., F. 62°, der mit HNO_3 (D. 1,5) in 2,4,6-Trinitrophenol, F. 79°, überging. — Nitrierung von 4-Chlorbenzaldehyd nach dem Verf. von ERDMANN (LIEBIGS Ann. 294 [1897]. 380) ergab 4-Chlor-3-nitrobenzaldehyd, F. 62°, der bei versuchter weiterer Nitrierung zu 4-Chlor-3-nitrobenzoesäure, F. 181—182°, oxydiert wurde. — 4-Brom-3-nitrobenzaldehyd, aus 4-Brombenzaldehyd mit $HNO_3 \cdot H_2SO_4$, Nadeln vom F. 103°, lieferte bei weiterer Behandlung mit $HNO_3 \cdot H_2SO_4$ neben einem Gemisch von Mono- u. Dinitrocarbonsäuren 4-Brom-3,5-dinitrobenzaldehyd, $C_7H_5O_5N_2Br$ (I), Nadeln aus A., F. 126°, *p*-Nitrophenylhydrazon, $C_{13}H_9O_5N_2$, Br, orangefarbene Krystalle aus Eg., F. 262—264°. Oxydation von I mit alkal. Permanganat führte zu 3,5-Dinitro-4-oxybenzoesäure, aus W., F. 242°. — 3,5-Dinitro-4-methoxybenzaldehyd, aus I mit $NaOCH_3$, F. 86°. Daraus mit alkoh. NH_3 oder aus I mit NH_3 3,5-Dinitro-4-aminobenzaldehyd, F. 171°, Nitrophenylhydrazon, $C_{13}H_{10}O_5N_6$, tiefrote Nadeln aus Eg., F. 287° (Zers.). Der Aldehyd ließ sich nicht diazotieren. —

5-Nitro-2-methoxybenzaldehyd, durch Nitrierung von 2-Methoxybenzaldehyd, F. 89°, ergab bei weiterer Nitrierung 3,5-Dinitro-2-methoxybenzoesäure, F. 165°. — 3,5-Dinitrotoluol wurde weder von CrO_3 , noch von Permanganaten oxydiert. (Journ. Soc. chem. Ind. 49. Transact. 408—10. 17/10. 1930. Huddersfield, Techn. Coll.) BEHRLE.

Thomas Anderson Henry und Thomas Marvel Sharp, *Mercurierung einiger Polyoxybenzaldehyde und ihrer Monomethyläther*. Die große Reaktionsfähigkeit von Mercuriacetat gegen Oxybenzaldehyde, die auf die aktivierende Wrkg. der phenol. OH-Gruppen zurückzuführen ist, wurde bei Zunahme der Anzahl der OH-Gruppen weiter gesteigert. Bei Aldehyden, die 2 OH-Gruppen in o- oder p-Stellung zueinander aufwiesen, konnten die primär entstehenden Hydroxymercuriverbb. nicht in reinem Zustande isoliert werden, da sie leicht intramolekular oxydiert wurden; dagegen wurde Resorcylaldehyd mit 2 OH-Gruppen in m-Stellung zueinander normal zum 3,5-Diacetoxymercuri-2,4-dioxybenzaldehyd mercuriert. Phloroglucinaldehyd reagierte ebenfalls leicht u. schnell, dabei trat aber infolge der großen Anzahl vorhandener OH-Gruppen eine innere Kondensation unter Bldg. eines Anhydrids der wahrscheinlichen Konst. I ein. Die Monomethyläther der Dioxybenzaldehyde wurden nicht so leicht wie die Dioxyverbb. mercuriert u. lieferten in allen Fällen Monomercuriverbb. Die Mercurigruppe trat dabei in die o-Stellung zur HO-Gruppe, wenn diese frei war, wie beim Vanillin, Isovanillin usw., oder bei besetzter o-Stellung in die p-Stellung ein wie im o-Vanillin. Die von PAOLINI (C. 1922. I. 95) aus Vanillin erhaltene Hg-Verb. erwies sich als 5-Hydroxymercurideriv. Im Falle des o-Vanillins wurde zunächst die Acetoxymercuriverb. gebildet, die aber beim Trocknen unter Essigsäureabspaltung in 2,5-Anhydro-5-hydroxymercuri-2-oxy-3-methoxybenzaldehyd (II) überging. Während die Anhydridbildg. zwischen einer OH- u. HgOH-Gruppe in o-Stellung zueinander allgemein auftritt, ist eine ähnliche Kondensation zwischen p-Gruppen noch nicht beobachtet worden. Die Konst. der Hg-Verb. III aus Isovanillin wurde durch die Überführung in den 2-Bromaldehyd bewiesen, der mit dem angebliehen „6-Bromisovanillin“ von PAULY (Ber. Dtsch. chem. Ges. 48 [1915]. 2010) ident. war. Bei der Darst. des Bromisovanillins von PAULY erhielten Vff. ein zweites Monobromderiv. vom F. 112—114°, das durch Methylierung zum bekannten 6-Brom-3,4-dimethoxybenzaldehyd u. durch Oxydation des letzteren zur entsprechenden Säure als 6-Bromisovanillin identifiziert wurde. Die Konst. der Hg-Verbb. aus 2-Oxy-4- u. 5-methoxybenzaldehyd u. o-Vanillin wurden ebenfalls durch Überführung in die entsprechenden bekannten Br-Verbb. festgelegt. Von den dargestellten Hg-Verbb. zeigten nur die Deriv. des 2-Oxy-3- bzw. 4- bzw. 5-methoxybenzaldehyds baktericide Wrkg. auf *Bacillus typhosus*.



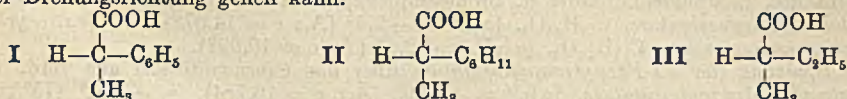
Versuche. 3,5-Diacetoxymercuri-2,4-dioxybenzaldehyd, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_7\text{Hg}_2$. Durch Mischen von 1 Mol. Resorcylaldehyd mit 2 Moll. Hg-Acetat in alkoh. Lsg. bei Zimmertemp. Aus Eg. schwach rosafarbene Kristalle, die bis 300° nicht schmolzen. — 3,5-Dichlormercuriresorcylaldehyd, $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3\text{Cl}_2\text{Hg}_2$. Aus Aceton Nadeln, Zers. bei 260°. — 3,5-Dijodresorcylaldehyd, $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3\text{J}_2$. Aus dem vorigen mit J. Aus A. Nadeln, F. 168° (korr.). — 3,5-Dibromresorcylaldehyd, $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3\text{Br}_2$. Aus A. Nadeln, F. 204° (korr.). Liefert mit Methylsulfat in Ggw. von NaOH 3,5-Dibrom-2,4-dimethoxybenzaldehyd, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_5\text{Br}_2$, Nadeln vom F. 101—102° (korr.). Aus der alkal. Mutterlauge 3,5-Dibrom-2-oxy-4-methoxybenzaldehyd (F. 96—97°) u. 3,5-Dibrom-4-oxy-2-methoxybenzaldehyd, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_5\text{Br}_2$, Plättchen, F. 172—174° (korr.). — Die Behandlung von 2,3-Dioxybenzaldehyd, Gentsinaldehyd u. Protocatechualdehyd mit Hg-Acetat bei Zimmertemp. führte unmittelbar zur Mercurierung unter Bldg. klarer Fll., aus denen sich aber bei den ersten beiden Aldehyden nach wenigen Minuten unter Zers. Hg abzuschcheiden begann. Die Analyse des Rk.-Prod. aus Protocatechualdehyd zeigte die Zus. eines Hydroxymercuriacetoxymercuri-3,4-dioxybenzaldehyds, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_6\text{Hg}_2$. — 2-Acetoxymercurisovanillin, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{Hg}$ (III). Durch Kochen von Isovanillin in A. mit Hg-Acetat am Rückflußkühler neben Hydroxymercurisovanillin. Aus Essigsäure glänzende Nadeln, die bis 300° nicht schmolzen. Chlormercuriverb., $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{ClHg}$. Aus A. Nadeln,

F. 255—256°. *Brommercurisovanillin*. Analog. Bildet mit Br 2-Bromisovanillin (F. 211—212°). — 2-Bromisovanillin. Durch Behandeln einer Lsg. von Isovanillin in Essigsäure mit Br neben dem 6-Bromderiv. Nadeln, F. 211—212°. Ident. mit dem 6-Bromisovanillin von PAULY (l. c.). — 2-Brom-3,4-dimethoxybenzaldehyd, $C_9H_9O_3Br$. Aus vorigem mit CH_3J u. Na in CH_3OH . Aus A. Nadeln, F. 80° (korr.). Liefert in sd. $MgSO_4$ -Lsg. mit $KMnO_4$ u. NaOH 2-Brom-3,4-dimethoxybenzoesäure, $C_9H_9O_4Br$. Nadeln, F. 203—204° (korr.). *Methylester*, $C_{10}H_{11}O_4Br$. Aus PAE. Nadeln, F. 46°. — 6-Bromisovanillin, $C_9H_7O_3Br$. Neben dem 2-Br-Deriv. Aus A. als Monohydrat in Nadeln, F. 112—114° (korr.). Mit CH_3J Bldg. von 6-Brom-3,4-dimethoxybenzaldehyd, $C_9H_9O_3Br$. Aus A. Nadeln, F. 150—151° (korr.). Liefert bei der Oxydation 6-Bromveratrumsäure, $C_9H_7O_4Br$. Aus A. Nadeln, F. 185° (korr.). *Methylester*, Nadeln, F. 81—82° (korr.). — 3-Acetoxymercuri-2-oxy-4-methoxybenzaldehyd, $C_{10}H_{10}O_5Hg$. Aus 2-Oxy-3-methoxybenzaldehyd u. Hg-Acetat durch Kochen. F. 159—160° (korr.). Aus der entsprechenden Brommercuriverb. mit Br 3-Brom-2-oxy-4-methoxybenzaldehyd, $C_8H_7O_3Br$. Aus A. Nadeln, F. 119—121° (korr.). *Phenylhydrazon*, Plättchen, F. 166—167° (korr.). Aus dem Aldehyd bei weiterer Bromierung 3,5-Dibrom-2-oxy-4-methoxybenzaldehyd, $C_8H_5O_3Br_2$, Nadeln, F. 96—97°. — 3-Chlormercuri-2-oxy-5-methoxybenzaldehyd, $C_8H_7O_3ClHg$. Aus 2-Oxy-5-methoxybenzaldehyd mit Hg-Acetat am Rückflußkühler, Alkalischemachen, Filtrieren u. Ansäuern mit HCl. Aus Bzl. Nadeln, F. 242—243° (korr., Zers.). Mit Br Bldg. von 3-Brom-2-oxy-5-methoxybenzaldehyd, $C_8H_7O_3Br$. Gelbe Nadeln, F. 110 bis 111° (korr.). — 2,5-Anhydro-5-hydroxymercuri-2-oxy-3-methoxybenzaldehyd, $C_8H_5O_3Hg$ (II). Aus o-Vanillin (F. 42—43°, korr.) mit Hg-Acetat am Rückflußkühler. Bei Ersatz der Hydroxymercurigruppe durch Br Bldg. von 5-Brom-2-oxy-3-methoxybenzaldehyd, $C_8H_7O_3Br$. Gelbe Nadeln, F. 127—129°. — Die Mercuriverb. des Vanillins wurde nach PAOLINI (l. c.) dargestellt u. lieferte mit Br 5-Bromvanillin, $C_8H_7O_3Br$. F. 166—169° (korr.). — Phloroglucinaldehyd bildete mit Hg-Acetat einen blaßgelben Nd. der Zus. $C_7H_4O_6Hg$ (I). (Journ. chem. Soc., London 1930. 2279—89. Okt. London E. C. 1, Wellcome Chemical Research Lab.)

POETSCH.

P. A. Levene, L. A. Mikeska und Kurt Passoth, *Über Waldensche Umkehrung*. XIV. *Der Einfluß substituierender Gruppen auf die optische Drehung in der Reihe der disubstituierten, eine Phenylgruppe enthaltenden Essigsäuren*. (XIII. vgl. C. 1930. I. 1457.) Die frühere Unters. der dextro-disubstituierten aliph. Essigsäuren hatte ergeben, daß die Drehungswerte bei Änderung der substituierenden, polaren Gruppen in der folgenden Reihenfolge abnehmen: $CN > COOC_2H_5 > COOH > CONH_2 > COCl > CH_2SO_3H > CH_2X > CH_2SH > CH_2OH > CH_2NH_2$, wobei die Drehungsrichtung bei den Carbinolen u. Aminen nach links umgeschlagen ist. In den Reihen der Phenylessigsäuren, welche in der Phenylgruppe einen zweiten Substituenten von polarem Charakter enthalten, herrschen wesentlich andere Verhältnisse. In der Reihe der Dextrophenylmethylessigsäure besteht folgende Reihenfolge: $COOH > CH_2OH > CH_2X > CN$. Vergleicht man die Drehungsänderungen mit jenen, die bei denselben Derivv. der Dextrosäuren der aliph. Reihen beobachtet worden sind, so ersieht man daß sie für die Gruppen CN , CH_2X , CH_2OH gerade umgekehrt sind. Um die dadurch aufgeworfene Frage zu entscheiden, ob die beiden Säuren u. ihre Derivv. zur selben ster. Reihe gehören oder nicht, führen Vff. die Dextrophenylmethylessigsäure (I) in die Cyclohexylmethylessigsäure (II) über, welche nimmehr der aliph. Reihe angehört. Diese dreht zwar schwächer, aber gleichfalls rechts, woraus Vff. schließen, daß Dextrophenylmethylessigsäure (I) u. Dextroäthylmethylessigsäure (III) die gleiche Konfiguration besitzen im Sinne der Formeln I, II u. III. Bei den Nitrilen führt der Austausch der Phenylgruppe gegen die Cyclohexylgruppe dagegen zu einer Änderung der Drehungsrichtung. Dextrophenylmethylessigsäure gibt ein Lävönitril, während Dextrocyclohexylmethylessigsäure ein Dextronitril liefert, ebenso wie die Dextro-n-hexylmethylessigsäure. Alle von den Phenylalkylacetonitrilen abgeleiteten Substanzen drehen in entgegengesetzter Richtung wie die entsprechenden Derivv. der aliph. Reihe mit Ausnahme des 2,2-Phenylmethylethylamins. Phenyläthylessigsäure u. die daraus durch Hydrierung hervorgehende Cyclohexyläthylessigsäure zeigen denselben Drehungssinn, letztere aber einen geringeren Drehungswert, die Nitrile dagegen entgegengesetzten Drehungssinn. Während aber die 2,2-Phenylmethylethylhalogenide links drehen, besitzen die Phenyläthyläthylhalogenide Rechtsdrehung. Das Gleiche gilt für die Amine. Hier bewirkt also der Austausch von Methyl gegen Äthyl bereits eine Änderung der Drehungsrichtung. — Dextrophenylpropylessigsäure liefert bei der Hydrierung die linksdrehende Cyclohexylpropylessigsäure, welche also zur gleichen ster. Reihe gehören sollte, wie die

Dextromethyl- oder Dextroäthylcyclohexylessigsäure. Dies steht nicht im Einklang mit den früheren Befunden. — In der Reihe der *Benzylphenylessigsäure* konnten die Umwandlungen nicht völlig durchgeführt werden, weil bei der Überführung des Säureamids in das Nitril weitgehende Racemisierung eintrat. Das opt. Verh. dieser Derivv. entspricht denen der oben genannten Phenylalkylessigsäuren. — Allgemein ergibt sich aus diesen Befunden, daß bei den Phenylalkylessigsäuren u. ihren Derivv. die Drehungsrichtung beim Übergang von einem Homologen zum anderen ihr Vorzeichen wechselt. Ferner findet beim Übergang des Dextrocarbinols in das Halogenid von gleicher Konfiguration eine Verschiebung der Drehung nach links statt, welche bis zum Umschlag der Drehungsrichtung gehen kann.



Versuche. Spaltung der *d,l*-Phenylmethyl-essigsäure über das Chininsalz aus Aceton. *Dextrophenylmethyl-essigsäure*, aus Aceton, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -59,70$ (Ä.; $c = 15,304$), $= -54,20$ (75%ig. Ä.; $c = 21,332$), $= -59,10$ (ohne Lösungsmm.). *Na-Salz*, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -3,70$ (W.; $c = 7,388$). — *Lävophenylmethylacetylchlorid*, $\text{C}_9\text{H}_9\text{OCl}$, aus vorst. Verb. mit SOCl_2 bei Zimmertemp. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -68,80$ (Ä.; $c = 21,496$). — *Lävophenylmethylacetamid*, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ON}$, aus vorst. Verb. mit alkoh. NH_3 , aus W. Krystalle vom F. $92,0$, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -26,30$ (75%ig. Ä.; $c = 11,288$). — *Dextrophenylmethylacetonitril*, $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}$, aus vorst. Verb. mit P_2O_5 , Öl vom Kp. $109,0$, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +12,70$ (Ä.; $c = 17,552$), $= +10,50$ (50%ig. Ä.; $c = 17,42$), $= +7,00$ (ohne Lösungsmm.). — *Dextro-2,2-phenylmethyläthylamin*, $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}$, aus vorst. Verb. in Eg. durch katalyt. Hydrierung mit Pt nach ADAMS u. SHRINER. Kp. $12,90$, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +5,20$ (Ä.; $c = 14,122$). *Hydrobromid*, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +16,40$ (W.; $c = 4,752$). Ein anderes Präparat zeigte $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +12,40$ (Ä.; $c = 11,592$), $= +17,70$ (ohne Lösungsmm.). Als Nebenprod. entsteht das sekundäre Amin vom Kp. $185-186$. — *Dextro-2,2-phenylmethyläthylchlorid*, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Cl}$, aus vorst. Verb. mit NOCl in Ä. Kp. $52-54$, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +0,330$ (Ä.; $c = 38,944$), $= +0,510$ (absol. Ä.; $c = 40,960$), $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +1,780$ (ohne Lösungsmm.). — *Lävo-2,2-phenylmethyläthanol*, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -16,30$ (Ä.; $c = 11,008$), $= -8,90$ (absol. Ä.; $c = 8,552$). — *Dextro-2,2-phenylmethylmethanthiol*, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{S}$, aus dem Chlorid mit alkoh. KHS. Kp. $1,70$ bis $71,0$, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +9,30$ (Ä.; $c = 19,320$), $= +9,90$ (absol. Ä.; $c = 3,128$). — *Dextrophenylmethylthioessigsäure*, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{OS}$, aus dem entsprechenden Säurechlorid mit KHS in W. bei $100,0$. Kp. $136-138$, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +61,60$ (Ä.; $c = 16,272$).

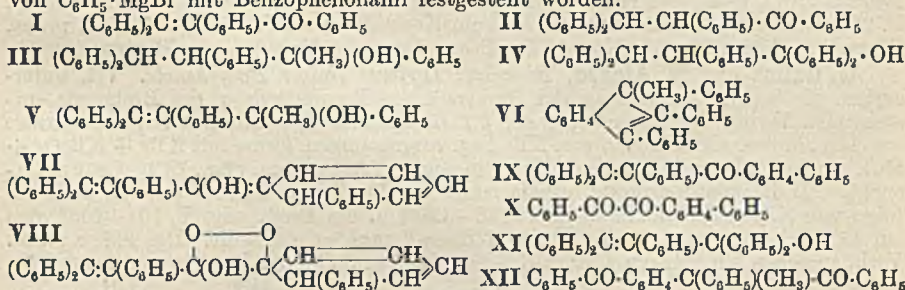
Spaltung der *d,l*-Phenyläthyl-essigsäure über das Cinchoninsalz aus 50%ig. Ä. *Dextrophenyläthyl-essigsäure*, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +81,00$ (Ä.; $c = 4,422$), $= +74,40$ (75%ig. Ä.; $c = 7,624$), $= +89,940$ (ohne Lösungsmm.). *Na-Salz*, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +8,20$ (W.; $c = 10,452$). — *Äthylester*, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$, Kp. $80-85$, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +72,20$ (Ä.; $c = 14,844$). — *Dextrophenyläthylacetylchlorid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{OCl}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +89,00$ (Ä.; $c = 11,596$). — *Dextrophenyläthylacetamid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ON}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +19,90$ (75%ig. Ä.; $c = 8,308$). — *Lävophenyläthylacetonitril*, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}$, aus vorst. Verb. mit P_2O_5 , Kp. $4,1$ $56-57$, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -27,60$ (Ä.; $c = 9,26$), $= -26,20$ (absol. Ä.; $c = 12,704$), $= -20,00$ (ohne Lösungsmm.). — *Dextro-2,2-phenyläthyläthylamin*, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}$, Kp. $2,6$ 74 , $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +9,70$ (Ä.; $c = 19,306$), $= -7,70$ (absol. Ä.; $c = 15,024$), $= +4,560$ (ohne Lösungsmm.). *Hydrobromid*, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -2,10$ (W.; $c = 2,824$). — *Dextro-2,2-phenyläthyläthylchlorid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{Cl}$, aus vorst. Verb. mit NOCl . Abtrennung von gleichzeitig gebildetem Carbinol über den sauren Phthalsäureester. Kp. $62-64$, enthält noch $12,80\%$ Cl-freie Nebenprod. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +11,20$ (Ä.; $c = +9,90$ [absol. Ä.]), $= +10,60$ (ohne Lösungsmm.). — *Dextro-2,2-phenyläthyläthanol*, aus dem Amin mit N_2O_3 , Kp. 4 $95-96$, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +30,00$ (Ä.; $c = 3,536$), $= +37,60$ (absol. Ä.; $c = 3,536$), $= +18,90$ (ohne Lösungsmm.). — *Dextro-2,2-phenyläthyläthanthiol*, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{S}$, aus dem Äthylchlorid mit alkoh. KHS 7 Stdn. bei $100,0$, Kp. $1,3$ 81 , $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +7,00$ (Ä.; $c = 25,24$), $= +6,40$ (absol. Ä.; $c = 6,456$). Daneben entsteht das Disulfid, $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{S}_2$, Kp. $1,5$ $178-180$, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -31,10$ (Ä.; $c = 4,664$). — *2,2-Phenyläthyläthansulfonsäure*, aus vorst. Verb. mit KMnO_4 in Aceton isoliert als saures Ba-Salz. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -27,60$ (W.; $c = 4,712$), für die freie Säure $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -32,70$ (W.; $c = 3,390$). — *Lävophenyläthylthioessigsäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{OS}$, aus Lävophenyläthylacetylchlorid mit alkoh. KHS bei $100,0$. Kp. 13 $124-125$, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -35,20$ (Ä.; $c = 12,381$).

Dextrocyclohexylmethyl-essigsäure, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$, aus Dextrophenylmethyl-essigsäure durch Hydrierung in Eg. mit Pt als Katalysator u. wiederholter Regenerierung mit O_2 . Kp. $4,7$

dimethyl-3,5-dinitrophenyl-2,5-dibromhydrochinons (aus der niedrigrschm. Form), $C_{26}H_{20}O_{12}N_2Br_2$, Nadeln aus Aceton, F. 282—283° (Zers.).

Daß die Substanzen tatsächlich Stereoisomere sind u. nicht einfache Isomere infolge verschiedener Stellung der Br-Atome in jedem der Moll., wurde auf mehr als einem Wege bewiesen. Beide Dibromhydrochinone konnten mittels Benzochinon zum selben *3,6-Bis-[2,4-dimethylphenyl]-2,5-dibrombenzochinon*, $C_{22}H_{18}O_2Br_2$, orangefarbene Nadeln aus CH_3OH , F. 198°, oxydiert werden. Letzteres wurde auch aus *3,6-Bis-[2,4-dimethylphenyl]-benzochinon* (aus dem entsprechenden Hydrochinon wie oben, F. 180°) mittels Br_2 in Chlf. dargestellt. Red. des Dibromchinons in Aceton mit $SnCl_2$ u. konz. HCl lieferte eine Mischung der beiden Stereoisomeren I u. II zurück. — Oxydation von I wie II mit H_2O_2 u. starker NaOH-Lsg. führte über *3,6-Bis-[2,4-dimethylphenyl]-2,5-dibromchinon* zu *2,4-Dimethylbenzoesäure*, C_8H_8COOH , F. 125—126°, die in einer Ausbeute von ca. 1 Mol. pro Mol. ursprüngliches Hydrochinon erhalten wurde. — Beim Erhitzen des niedrigrschm. Dibromhydrochinons (F. 190—191°) in N_2 -Atmosphäre auf 220° (1 Stde.) ergab sich ein Rk.-Prod., das zu einem Teil in hochschm. Dibromhydrochinon (F. 236—237°) übergegangen war. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 4098—4107. Okt. 1930. Urbana, Univ. of Illinois.) BEHRLE.

E. P. Kohler und E. M. Nygaard, *Die Reaktion zwischen hochphenylierten Verbindungen und organischen Magnesiumverbindungen*. (Vgl. C. 1930. II. 402.) Während α,β -Triphenylpropiofenon (II) mit CH_3MgJ quantitativ, mit C_6H_5MgBr fast quantitativ die entsprechenden Alkohole III u. IV liefert, reagiert *Triphenylbenzoyläthylen* (I) mit GRIGNARD-Verbb. bei gewöhnlicher Temp. oder in sd. Ä. überhaupt nicht. Mit CH_3MgJ in sd. Ä. + Bzl. erhält man neben geringen Mengen Öl den Alkohol V u. Methyltriphenylindolen VI, das auch aus V durch Einw. von Acetanhydrid u. Na-Acetat entsteht. Die Einw. von C_6H_5MgBr auf I ist wesentlich verwickelter. Aus dem Rk.-Prod. erhält man nur durch Zers. mit Säuren bei möglichst niedriger Temp. feste Prodd. in genügender Menge. Das Hauptprod. der Rk. (VII) gibt mit O_2 ein tief gelbes Peroxyd (VIII), das durch $NaOCH_3$ in eine gelbe Verb. $C_{33}H_{24}O$ (IX) übergeführt wird. Aus dieser erhält man bei der Ozonisierung Benzophenon u. o-Phenylbenzil (X). Neben VII erhält man geringe Mengen einer farblosen Verb., deren Acetat bei der Oxydation 1 Mol. Benzoesäure u. 2 Mol Benzophenon liefert; es liegt hiernach das 1,2-Additionsprod. XI vor. — I kann hiernach mit $RMgX$ 1,2- u. 1,4-Additionsverbb. (XI u. VII) liefern. Im Gegensatz zu allen bisher untersuchten Analogen, die mit Alkyl-MgX mehr 1,4-Additionsprod. geben als mit Aryl-MgX, liefert I mit CH_3MgJ überhaupt kein 1,4-Prod., mit C_6H_5MgBr nur geringe Mengen 1,2-Prod. Bemerkenswert ist auch die Beteiligung eines C_6H_5 -Kerns bei der 1,4-Addition; eine ähnliche Rk. ist bisher nur von GILMAN, KIRBY u. KINNEY (C. 1929. II. 1400) bei der Umsetzung von C_6H_5MgBr mit Benzophenonanil festgestellt worden.



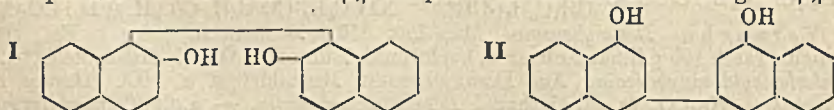
Versuche. *Desoxybenzoin*. Man löst 346 g Benzoin in 600 g h. Eg., trägt möglichst rasch 105 g Zinkstaub ein u. kocht unter Rühren im Ölbad. Ausbeute 82%. — *β -Chlorbenzyl-desoxybenzoin*. Aus Desoxybenzoin, Benzaldehyd u. HCl. Daraus mit K-Acetat u. Na_2CO_3 in sd. Methanol *Benzal-desoxybenzoin*. — α,β -Triphenylpropiofenon (II). Aus Benzal-desoxybenzoin u. C_6H_5MgBr . — *Triphenylbenzoyläthylen* (I). Man setzt Benzal-desoxybenzoin mit C_6H_5MgBr um, behandelt das Mg-haltige Zwischenprod. mit Br u. kocht die erhaltene Bromverb. mit K-Acetat in A. — *2,3,4,4-Tetra-phenylbutanol-(2)* $C_{28}H_{20}O$ (III). Aus II u. CH_3MgJ (im Original irrtümlich C_6H_5MgBr ; d. Ref.). Nadeln aus Methanol, F. 140°. Ll. außer in PAc. Geht beim Aufbewahren mit Eg. + H_2SO_4 in *2,3,4,4-Tetra-phenylbuten-(1)* $C_{26}H_{24}$ über; Nadeln aus Methanol, F. 104—106°. Ozonisierung des KW-stoffs liefert das Keton II zurück. — 1,1,2,3,3-

Pentaphenylpropanol-(I) $C_{33}H_{28}O$ (IV). Aus II u. C_6H_5MgBr . Ausbeute 33%. Prismen aus Methanol, F. 159°. Liefert mit CrO_3 in Eg. 2 Mol Benzophenon u. 1 Mol Benzoesäure. — *2,3,4-Tetraphenylbuten-(3)-ol-(2)* $C_{28}H_{24}O$ (V). Aus I u. CH_3MgJ in Bzl. bei 60° Tafeln aus Ä. + PAe. oder verd. Methanol, F. 96,5°. Reagiert mit 1 Mol CH_3MgJ unter Bldg. von 1 Mol CH_4 . Liefert mit Benzophenon u. Ozon ein *Peroxyd* $C_{28}H_{24}O_3$ (Krystalle aus A., F. ca. 148° [Zers.]), das bei raschem Erhitzen verpufft. — *Methyltriphenylinden* $C_{28}H_{22}$ (VI). Aus V durch Kochen mit Na-Acetat u. Acetanhydrid; entsteht ferner neben V aus I u. CH_3MgJ . Prismen aus A., F. 118°. Liefert bei vorzichtiger Oxydation mit CrO_3 in Eg. *α-Methyl-2-α-dibenzoyldiphenylmethan* $C_{28}H_{22}O_2$ (XII) (Prismen aus Ä., F. 182°), bei energ. Oxydation *o-Dibenzoylbenzol*; letzteres entsteht auch bei der Oxydation der bei Umsetzung von I mit CH_3MgJ auftretenden öligen Nebenprodd. — *Peroxyd* $C_{33}H_{28}O_3$ (VIII). Aus I u. C_6H_5MgBr in Ä. + Bzl. bei 50°; man behandelt das Rk.-Prod. in Ä. unter Eiskühlung mit Luft. Gelbe Prismen, F. 186,5° (Maximum; schwankt mit der Art des Erhitzens). Reagiert mit 3 Mol CH_3MgJ unter Bldg. von 1 Mol CH_4 . Ozonisierung gibt Benzophenon u. dunkle Öle, aus denen sich nur Benzoesäure isolieren läßt. — *α-o-Phenylbenzoyl-α,β,β-triphenyläthylen* $C_{33}H_{24}O$ (IX). Aus VIII u. konz. $NaOCH_3$ -Lsg. Gelbe Tafeln aus Methanol, F. 138°. Liefert mit Ozon *o-Phenylbenzil* $C_{20}H_{14}O_2$ (X) (gelbliche Tafeln aus A., F. 80°) u. Benzophenon. — *2-Phenyl-3-o-diphenylchinoxalin* $C_{28}H_{16}N_2$. Aus X u. *o-Phenylendiamin*. Tafeln aus A., F. 163°. — Oxydation von X mit alkal. H_2O_2 liefert Benzoesäure u. *o-Phenylbenzoesäure*, F. 113°. — *Triphenylvinylidiphenylcarbinol* $C_{33}H_{26}O$ (XI). Neben VII bzw. VIII aus I u. C_6H_5MgBr bei 60°. Tafeln aus Ä.-PAe., F. 169° (Zers.). Wl. in A., zwl. in Ä. Bleibt bei 0° anscheinend unverändert, zers. sich bei gewöhnlicher Temp. *Acetal* $C_5H_8O_2$. Durch Einw. von Acetylchlorid auf das Carbinol oder auf die bei dessen Darst. auftretende Mg-Verb. Tafeln aus Chlf.-Ä., F. 218°. Ll. in Bzl., Chlf., swl. in Ä., A. Gibt mit CrO_3 in Eg. Benzoesäure u. Benzophenon. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 4128—39. Okt. 1930. Cambridge [Mass.], Harvard Univ.) OSTERTAG.

Hans Waldmann, *Beitrag zur Kenntnis der 2,3-Naphthalindicarbonsäure*. Durch Überführung der 2,3-Oxynaphthoesäure in 2,3-Aminonaphthoesäure (I), Ersatz der NH_2 -Gruppe durch CN u. Verseifung der 2,3-Naphthonitrilcarbonsäure (II) läßt sich die 2,3-Naphthalindicarbonsäure (III) einfacher gewinnen als durch die Darst. nach FREUND u. FLEISCHER (LIEBIGS Ann. 399 [1913]. 215). Das Verh. von III ist dem der 1,2-Naphthalindicarbonsäure (C. 1930. II. 3157), das des Anhydrids (IV) demjenigen des Phthalsäureanhydrids analog.

Versuche. 2,3-Naphthalinnitrilcarbonsäure $C_{12}H_8O_2N$ (II) aus I durch Diazotierung u. Behandlung mit Cuprokaliumcyanidlsg. Reinigung durch Sublimation im Vakuum. Aus A. gelbliche Blättchen vom F. 273—274°. — 2,3-Naphthalindicarbonsäure $C_{12}H_8O_4$ (III), aus II durch Erhitzen mit verd. H_2SO_4 . Aus Eg. kleine Säulen, F. 240°. Gibt bei Sublimation im Vakuum Krystalle von IV, F. 246°. (Journ. prakt. Chem. [2]. 128. 150—52. Nov. 1930. Prag, Deutsche Univ.) HELLRIEGEL.

G. Gallas und M. Alonso, *Bromierte Derivate einiger Polyphenole*. Vff. untersuchen die bei der Bromierung der Biphenole des Binaphthyls u. des Biphenyls entstehenden Verb. Die Bromierung des β,β -Binaphthols (I) wurde mit Br_2 in neutraler wss. Lsg., in wss. alkal. Lsg. in wss. KBr-Lsg. vorgenommen, ferner mit $KBr + KBrO_3 + HCl$. Außerdem wurde die Bromierung in organ. Lösungsm. (Eg., CCl_4 , CS_2) untersucht. Als Bromierungsprodd. erhält man: ein Prod. vom F. 196° (aus A. wohl infolge von Krystallalkoholbindung F. 120—121°) u. ein Prod. vom F. 101—105°, das ein Gemisch der vorigen Verb. mit 1-Brom-2-naphthol darstellt. Die höher schm. Verb. sprechen Vff. für ein Dibrom- β,β -binaphthol an. Bei der Bromierung des β,β -Bi-



naphthols in wss.-alkal. Lsg. wurde eine geringe Menge dunkler Krystalle von hohem F. erhalten, die Vff. für eine Na-Verb. des Brombinaphthols ansehen. — Beim α,α -Binaphthol (II) wurde die Bromierung in wss. Lsg., in Eg. u. in CS_2 untersucht. Man erhält einen Körper vom F. 70°, einen vom F. 110° (wahrscheinlich 2,4-Dibrom- α -naphthol) u. einen vom F. 150°, in dem Vff. ein tetrabromiertes α,α -Binaphthol vermuten. — Die Bromierung des *o,o'*- u. *p,p'*-Biphenols wurde in W., Eg., CCl_4 u. CS_2 vorgenommen. — Die Bromierung des *p,p'*-Biphenols (4,4'-Dioxybiphenyls) lieferte ein bereits von

MAGATTI u. MOIR dargestelltes Tetrabromid vom F. 264° u. ein Dibromid vom F. 130 bis 132°. — Bei der Bromierung des o,o'-Biphenols (2,2'-Dioxybiphenyls) wurden verschiedene Körper erhalten, deren Bromgeh. für das Vorliegen von Dibromiden sprach. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 28. 967—1002. 15/8. 1930. Granada, Fac. de Ciencias, Lab. f. organ. Chem.)

WILLSTAEDT.

Henry Gilman und G. F. Wright, Die direkte Nitrierung von Furfurol. (Vgl. C. 1930. II. 910.) Aus 96 g Furfurol erhielten Vf. 110 g (45%) Nitrofurfurol-diacetat, nach Krystallisation Aus A. 80 g (33%), F. 92°. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 4165—66. Okt. 1930. Ames [Jowa], Jowa State Coll.)

OSTERTAG.

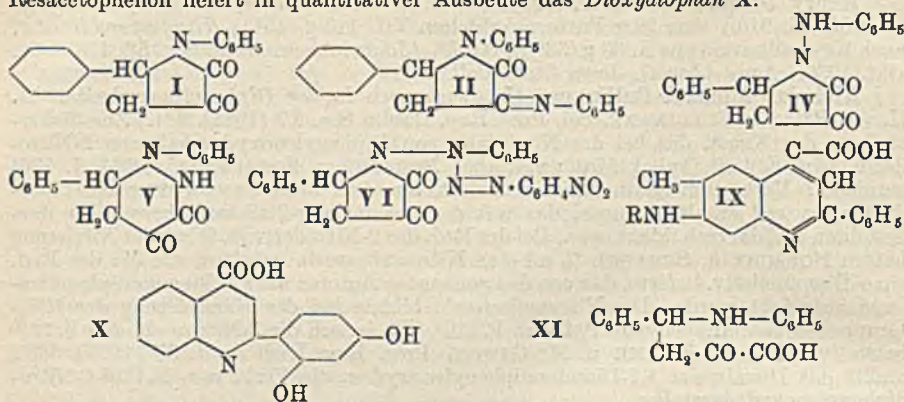
Nicholas Michael Cullinane, Untersuchungen in der Diphenylenoxydreihe. II. (I. vgl. RYAN u. CULLINANE, Sci. Proc. Roy. Dublin Soc. 17 [1924]. 321.) Zur Sicherstellung der Konst. des bei der Nitrierung von Diphenylenoxyd erhaltenen 2-Nitroderiv. vom F. 182° (vgl. I. Mitt.; vgl. auch BORSCHÉ u. SCHACKE, C. 1924. I. 770) wurde die Verb. zum Aminoderiv. reduziert, aus dem nach SANDMEYER ein Chlor-diphenylenoxyd erhalten wurde, das mit der aus 5-Chlor-2-aminodiphenyläther dargestellten 2-Chlorverb. ident. war. Bei der Red. des 2-Nitroderiv. u. folgender Nitrierung hatten BORSCHÉ u. SCHACKE (l. c.) eine Nitroaminverb. erhalten, die bei der Red. ein o-Diaminoderiv. lieferte, das von den genannten Autoren als 2,3-Diaminodiphenylenoxyd aufgefaßt wurde. Die Nitroaminverb. bildete bei der Eliminierung der NH₂-Gruppe ein Nitrodiphenylenoxyd vom F. 110°. Da jedoch die 3-Nitroverb. den F. 141° hatte (vgl. RYAN, KEANE u. MC GAHON, Proc. Roy. Irish Acad. 37 [1927]. 368), mußte das Diamin das 1,2-Diaminodiphenylenoxyd u. die Verb. vom F. 110° 1-Nitrodiphenylenoxyd darstellen.

Versuche. 2-Aminodiphenylenoxyd. Durch Red. des 2-Nitrodiphenylenoxyds mit Sn u. HCl. Aus verd. A. Nadeln. Hydrochlorid. Plättchen. — 2-Chlor-diphenylenoxyd, C₁₂H₇OCl. Aus vorigem Hydrochlorid in verd. HCl mit NaNO₂ bei 0°, Zugeben der Diazverb. zu einer sd. Cu₂Cl₂-Lsg., Kochen am Rückflußkühler u. Dampfdest. Aus A. Blättchen, F. 101°. — 5-Chlor-2-aminodiphenyläther, C₁₂H₁₀ONCl. Durch Red. der entsprechenden Nitroverb. mit Fe-FeCl₃ oder Sn u. HCl. Aus A. graue Nadeln, F. 44°. Beim Diazotieren in verd. H₂SO₄, Eingießen des Rk.-Gemisches in H₂SO₄ u. Kochen am Rückflußkühler Bldg. des 2-Chlor-diphenylenoxyds (F. 101°). (Journ. chem. Soc., London 1930. 2267—69. Okt. Cardiff, Univ., Tatem Lab.)

POETSCH.

Hans Th. Bucherer und Raschden Russischwili, Über die Einwirkung des Anilins und seiner Derivate auf Benzaldehyd und Brenztraubensäure. Bei der Einw. von Anilin u. Benzaldehyd bzw. Benzalanilin auf Brenztraubensäure entsteht bei Variation der äußeren Bedingungen in wechselnder Ausbeute stets 1,2-Diphenyl-4,5-diketopyrrolidin (I, vgl. R. SCHIFF u. L. GIGLI, Ber. Dtsch. chem. Ges. 31 [1898]. 1307). Ausschließlich entsteht I bei niedriger Temp. in Ä., Bzl., A. bei Ggw. von Eg. oder auch in Eg. allein, während bei gewöhnlicher Temp. in Ä. 1,2-Diphenyl-4,5-diketo-4-anilpyrrolidin (II), bei höherer Temp. in A. 2-Phenylcinchoninsäure (Atophan, III, vgl. DÖBNER, LIEBIGS Ann. 242 [1887]. 291) entstehen. Die Ergebnisse von W. BORSCHÉ (Ber. Dtsch. chem. Ges. 41 [1908]. 3888), daß NO₂ als Substituent im Bzl.-Kern des Anilins die Bldg. von Cinchoninsäurederiv. verhindert u. solche von I u. II liefert, werden bestätigt. Im Gegensatz zur Kondensation des m-Toluylendiamins (VII), die zum entsprechenden Atophanderiv. VIII führt, ergibt sich, daß Ersatz der o-ständigen NH₂-Gruppe durch NO₂ die Rk.-Fähigkeit der p-ständigen Aminogruppe vermindert u. an Stelle der Chinolinkondensation Deriv. von I liefert. Bei der Umsetzung zwischen Anilin u. Cinnamoylameisensäure, die in der trans-Form reagiert, entsteht in der Wärme ebenfalls I. Mit 80%/ig. H₂SO₄ bildet I die sehr unbeständige Säure XI, doch läßt es sich in keiner Weise in III umlagern. — Die Keto-gruppen von I sind von außerordentlicher Trägheit, so daß die Rk. mit C₆H₅NHNH₂ nicht in üblicher Weise verläuft, sondern unter Anilinabspaltung zu einer Verb. der Konst. IV oder V führt, deren Leichtlöslichkeit in Alkalien sich aus der Einführung des Säurerestes der an sich starken Brenztraubensäure in C₆H₅NH.NH₂ erklärt. Durch Kuppelung von diazotiertem p-Nitroanilin mit IV bzw. V entsteht ein alkaliuml. Farbstoff, dem die Konst. VI zugesprochen wird. — Mittels geeigneter Einführung des Acetyl- oder p-Toluolsulfonylrestes in das m-Toluylendiamin C₆H₃CH₃(NH₂)₂ (VII) gelingt es, die Ausbeute an Atophanderiv. gegenüber der von III selbst, wie sie bei der DÖBNERschen Synthese erhalten wird (50%), beträchtlich zu steigern. Wenn VII in 4-Stellung acyliert ist, so verläuft die Kondensation sehr träge, durch Acylierung beider NH₂-Gruppen wird sie völlig unterbunden. VII selbst gibt in absol. A. in einer

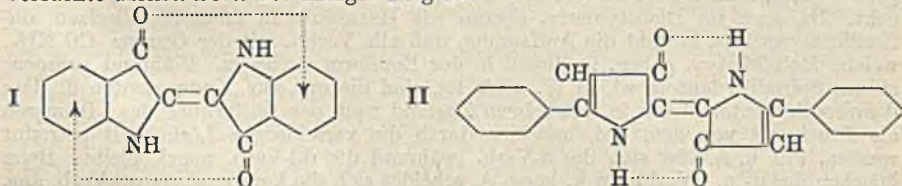
Ausbeute von 80% das 6-Methyl-7-aminoatophan (VIII). Daß bei der Atophankondensation die p-ständige NH₂-Gruppe von VII in Rk. tritt, wird durch die Synthese von 6-Methyl-7-acetyl- (bzw. p-toluolsulfonyl-)aminoatophan (IX, R = CH₃CO bzw. CH₃C₆H₄SO₂) u. nachfolgende Abspaltung des Säurerestes bewiesen, wobei in beiden Fällen ein mit VIII ident. Prod. erhalten wird. — Die Kondensation von Isatin mit Resacetophenon liefert in quantitativer Ausbeute das *Dioxyatophan* X.



Versuche. *Diphenyldiketopyrrolidin*, C₁₆H₁₃O₂N (I). Die beste (80—85%) Ausbeute wird erhalten aus Benzylidenanilin u. Brenztraubensäure bei 8° in Eg. Aus A. oder 80%ig. CH₃COOH, Krystallstäbchen, F. 161° unter Zers. Auch aus Cinnamoylameisensäure u. Anilin in absol. A. unter Kühlung. Ausbeute quantitativ. — *o*-Nitrophenyl-2-phenyl-4,5-diketopyrrolidin, C₁₆H₁₂O₄N₂. Aus *o*-Nitroanilin, Benzaldehyd u. Brenztraubensäure durch Kochen in A. Orangefelbe Krystallplatten, F. 154°. — *1*-Nitrotolyl-2-phenyl-4,5-diketopyrrolidin, C₁₇H₁₄O₄N₂. Aus 2-Nitro-4-amino-1-toluol wie voriges. Gelbe Krystallstäbchen, F. 213—214°. — *γ*-Anilino-*γ*-phenyl-*α*-ketobuttersäure (XI). Aus I mit 80%ig. H₂SO₄. Sehr zersetzlich, Mg- u. Ca-Salze sehr beständig. — *1*-Anilino-2-phenyl-4,5-diketopyrrolidin, C₁₆H₁₃O₂N₂ (IV). Aus I u. der äquivalenten Menge C₆H₅NHNH₂ in A. Gelbe Krystallnadeln, F. 153,5° unter Zers. Mg- u. Ag-Salze. — Gibt mit diazotiertem p-Nitroanilin *Kuppelungsprod.*, C₂₂H₁₇O₄N₅ (VI). Rotbraun, amorph, zers. sich bei 115°. — *Verb.* C₁₆H₁₄ON₂. Aus I mit C₆H₅NHNH₂ im Überschuß. Entsteht auch aus II mit C₆H₅NHNH₂ in A. Gelbe Krystallblättchen, Zers. 124—125°. L. in konz. H₂SO₄ mit rotbrauner Farbe, mit FeCl₃ intensive blauviolette Färbung (Pyrazolinrk.). — *4*-Nitro-2-toluolsulfonylamino-1-toluol, C₁₄H₁₁O₄N₂S. Aus *o*-Amino-p-nitrotoluol u. p-Toluolsulfochlorid durch Zusammenschmelzen mit CaCO₃. Krystallblättchen, aus verd. A., F. 157°. — Gibt bei Red. mit Fe u. verd. CH₃COOH in alkoh. Lsg. *Toluolsulfonyl-(N²)-m-toluylendiamin*, C₁₄H₁₆O₂N₂S. Aus verd. A. Krystallblättchen, F. 164—165°. — *6*-Methyl-7-aminoatophan, C₁₇H₁₅O₂N₂ (IX, R = H). Aus VII mit C₆H₅CHO u. Brenztraubensäure in der Hitze. Bräunliches Pulver. Zers. zwischen 250 u. 270°. *Chlorhydrat* (2 HCl), rote Krystallstäbchen, aus A. + HCl. — *7*-Acetylamino-6-methylatophan, C₁₉H₁₉O₃N₂, aus vorigem in üblicher Weise, auch aus *o*-Acet-m-toluylendiamin mit C₆H₅CHO u. Brenztraubensäure durch Kochen in A. Gelbe Krystallstäbchen. Zers. bei 300—302° ohne scharfen F. — *6*-Methyl-7-toluolsulfonylaminoatophan, C₂₄H₂₀O₄N₂S. Aus Toluolsulfonyl-(N²)-m-toluylendiamin, C₆H₅CHO u. Brenztraubensäure durch Kochen in A. Hellgelbe Krystallstäbchen. Gasentw. bei 273—274°, kein scharfer F. *Methylester*. Krystallstäbchen aus CH₃OH, F. 224°. *Äthylester*. Krystallplättchen aus A., F. 186—187°. — *8*-Methyl-5-toluolsulfonylaminoatophan, C₂₄H₂₀O₄N₂S. Aus Toluolsulfonyl-(N⁴)-m-toluylendiamin, C₆H₅CHO u. Brenztraubensäure durch Kochen in A. Schmutziggelbes Pulver, zers. sich bei 98—103°. *2',4'-Dioxy-2-phenylchinolin-4-carbonsäure*, C₁₆H₁₁O₄N

(X). Aus Isatin u. Resacetophenon (NENCKI u. SIEBER, Journ. prakt. Chem. 23 [1881]. 147) durch Kochen mit NaOH. Aus Eg. wird das Acetat erhalten, gelbe Krystallnadeln. Zers. bei 305°. *Methylester*. Aus CH₃OH braun, krystallin, F. 211—212°. *Äthylester*, braune Krystallnadeln, aus verd. A. F. 195—196°. (Journ. prakt. Chem. [2] 128. 89—138. Nov. 1930. München, Techn. Hochsch.) HELLRIGEL.

W. Madelung und L. Obermann, Bis-[5-phenyl-2-pyrrol]-indigo. Die von MADELUNG u. WILHELMI (C. 1924. I. 1194) u. anderen Autoren vertretene Auffassung der trans-Konfiguration des Indigos, aus der sich die Tendenz zu einer komplexähnlichen, durch die quasi-aromat. Ringsstruktur begünstigten Nebenvaleanzbetätigung ableiten läßt, fand in den Unters. von KUEN u. MACHEMER (C. 1928. I. 1039) durch die Darst. von Metallverb. des Indigos, die diese als ganz analoge Innerkomplexe feststellten, eine weitere Bestätigung. Im Gegensatz zu der Ansicht von MADELUNG u. WILHELMI (l. c.), daß die Farbe solcher Verb. weitgehend von der Komplexstruktur unabhängig sei, nahm POSNER (C. 1926. II. 2301) aus farben-theoret. Erwägungen heraus an, daß diese Farbstoffe als intramolekulare Chinhydrone (z. B. für Indigo Formel I) aufzufassen seien. Bei der Richtigkeit der Schlüsse POSNERS wäre die Farbstoffnatur der Indigoide davon abhängig, daß mit ihrem heterocycl. Ringe carbocycl. derart kondensiert sind, daß die Iminogruppen ihnen als unmittelbare Liganden angehören. Vff. hielten es deshalb für wünschenswert, die Frage des Verhältnisses eines Pyrrolindigos zum n. Indolindigo näher zu prüfen. Zur Synthese des Bis-[5-phenyl-2-pyrrol]-indigos (II) wurde versucht, α -Oxy- β -[carboxymethylamino]-hydrozimsäure, die durch Anlagerung von Glykokoll an Phenylglycidsäure erhalten wurde, nach der HEUMANNschen Rk. in das phenylsubstituierte Oxy-3-pyrrol überzuführen, das Vff. in Analogie zum Indoxyl als *Phenylpyrroxyll* bezeichnen. Die Darst.-Methode war aber nicht brauchbar, da der größte Teil der angewandten Dicarbonsäure vollkommen zerstört wurde; ebenso führte die Hitzezers. des Ca-Salzes der Dicarbonsäure nicht zu einem ergiebigen Verf., obwohl sich wie im ersten Fall die Bldg. des gesuchten Pyrroxylls durch Überführung in den Pyrrolindigo nachweisen ließ. Dagegen vollzog sich mit Essigsäureanhydrid als Kondensationsmittel der Ringschluß zur *N-Acetylphenylpyrroxyll-carbonsäure*, die sich über das acetylierte Phenylpyrroxyll mit FeCl₃ u. W. in II überführen ließ. Aus den Eigg. von II ließ sich unzweideutig erkennen, daß die von POSNER versuchte Konst.-Best. des Indigos irrig ist.



Versuche. α -Oxy- β -[carboxymethylamino]-hydrozimsäure, C₁₁H₁₃O₅N. Durch Einengen einer Lsg. von phenylglycidsaurem K u. Glykokoll in W. u. KOH auf dem Wasserbad. Aus W. F. 235°. *K-Salz* als *Trihydrat*, C₁₁H₁₁O₅NK₂ + 3 H₂O, in Nadeln vom F. 96° oder als *Tetrahydrat* vom F. 86°. — *5-Phenyl-1-acetyl-3-oxypyrrrolcarbonsäure*-(2) (*Phenylacetylpyrroxyllsäure*), C₁₃H₁₁O₄N. Durch Eintragen des K-Salzes in sd. Essigsäureanhydrid. Aus Bzl. Nadeln, F. 150°, in 33%ig. Ausbeute. — *5-Phenyl-1-acetyl-3-oxypyrrrol* (*Phenylacetylpyrroxyll*), C₁₂H₁₁O₂N. Durch 4-std. Kochen der Säure in W. unter Einleiten von CO₂. Aus PAe. Krystalle von F. 88°, die sich an der Luft allmählich rötlich färben. — *5-Phenyl-1,3-diacetyl-3-oxypyrrrol* (*Phenyl-diacetylpyrroxyll*), C₁₄H₁₃O₃N. Aus vorigem mit Essigsäureanhydrid. Aus Eg. derbe Krystalle, F. 181°. — *Bis-[5-phenyl-2-pyrrol]-indigo*, C₂₀H₁₄O₂N₂ (II). Durch Zusatz von konz. HCl u. FeCl₃ zu einer Lsg. des Phenylacetylpyrroxylls. Aus Pyridin braunviolette Nadeln, die über 300° unter Zers. schmelzen. Nahezu unl. in den meisten organ. Lösungsmitteln, etwas l. in h. Bzl. u. Eg., ll. in h. Pyridin. 10⁻⁵-mol. Lsg. in Pyridin Auslöschung unterhalb 560 m μ , schwache Aufhellung bei 480—500 m μ (Bisindolindigo: 580—600 m μ). 4 \times 10⁻⁵-mol. Lsg. in 50%ig. H₂SO₄ 580—620 m μ (Bisindolindigo: 590—640 m μ). Mit Zinn- u. Titanchlorid Bldg. von verschiedenfarbigen Metallkomplexen. Hydrosulfitküpe zeigte nur geringe Affinität zur Baumwollfaser. — *Bis-[5-phenyl-1-acetylpyrrol]-2,2'-indigo*, C₂₄H₁₈O₄N₂. Aus Bzl. braunrote Prismen, F. 220°. Zeigte keine Fähigkeit zur Bldg. von Metallverb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 2870—76. 12/11. 1930. Freiburg i. Br., Univ.)

POETSCH.

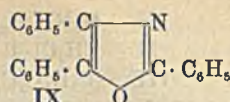
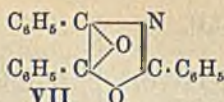
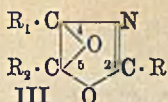
Friedrich Ellinger, *Weitere Untersuchungen über die Entstehung eines histamin-ähnlichen Körpers aus Histidin unter Ultraviolettbestrahlung*. In Ergänzung früherer Unterss. (vgl. C. 1930. II. 2527) wird gezeigt, daß die bisher nur in Lsgg. beobachtete Umwandlung von *Histidinchlorhydrat* in einen Körper mit histaminähnlichen Wrkkg. unter ultravioletter Bestrahlung auch bei Bestrahlung des Histidins in Substanz u. nachträglicher Lsg. zu 1% in dest. W. nachweisbar ist. Ein Unterschied zwischen der Wrkg. der in Lsg. u. der in fester Form bestrahlten Histidinportion konnte bei der Auswertung am überlebenden Meerschweinchendünndarm nicht festgestellt werden. Ferner konnte am überlebenden Meerschweinchendarm gezeigt werden, daß eine Histaminlg. 1: 10 000 bereits nach 20 Min. dauernder Ultraviolettbestrahlung aus 15 cm Abstand inaktiviert wird. Die schon früher beobachtete Gelbfärbung des Histidins bietet, wie auf opt. Wege u. im Vers. am Meerschweinchendünndarm gezeigt wurde, einen vollkommenen Schutz gegen diesen Zers.-Prozeß. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 153. 120—27. Aug. 1930. Berlin, Univ.) WRESCHNER.

I. A. Smorodinzew, *Über das Carnosin-Reineckat*. Histidin u. Histidinhydrochlorid geben mit der w. bei 50° gesätt. wss. Lsg. des Reineckosalzes keine Fällung. Nach Zugabe von HCl bis zur kongosaueren Rk. entsteht ein voluminöser rosafarbener Nd. von *Histidin-Reineckat*, $C_6H_9N_3O_2 \cdot 2 C_4H_7N_6S_4Cr + 4 H_2O$. Krystalle aus h. W., Zers. bei 218—222°. In W. l. sich bei Zimmertemp. 0,2948—0,3044%. *Carnosin-Reineckat*, $C_2H_{12}N_4O_3 \cdot 2 C_4H_7N_6S_4Cr + 4 H_2O$. Rosafarbener Nd. beim Zusammenbringen der Komponenten. In salzsaurer wss. Lsg. Krystalle aus W., Zers. bei 205—212°. Löslichkeit in W. bei Zimmertemp. 0,162%. Auf Grund der Löslichkeitsunterschiede dieses Salzes, die bei 50—15° besonders ausgesprochen sind, läßt es sich von dem Reineckat des Methylguanidins u. des Histidins trennen. (Biochem. Ztschr. 222. 425 bis 429. 28/6. 1930. Moskau, II. Staatsuniv.) GUGGENHEIM.

W. J. Pope und **J. B. Whitworth**, *Die Auflösung des Spiro-5:5-dihydantoinis in optisch aktive Komponenten*. Aus Spirodihydantoin BILTZ (C. 1917. I. 383) wurde durch fraktionierte Krystallisation des Brucinsalzes (dünne, farblose Nadeln, F. 260°) das l-Brucinsalz des l-Spirodihydantoinis erhalten, aus dem auf dem üblichen Wege das l-Spiro-5:5-dihydantoin hergestellt wurde. In A. ist die spezif. Drehung $[\alpha] = -113^\circ$ u. in W. = -115° . Eine Veränderung tritt in wss. ammoniakal. Lsg. ein, es ist $[\alpha] = +8,7^\circ$, daraus geht hervor, daß die Verb. in Alkali in die tautomere Form übergeht. Da auch im Diacetylderiv. ebenso wie Harnsäure in ihren Metallsalzen, die Enolform vorliegt, besteht die Auffassung, daß alle Verbb. mit der Gruppe -CO-NH-, welche Metallderiv. geben, in diesen in der Enolform vorliegen. Während kompensiertes Spirodihydantoin wl. in W. u. A. ist, sind die opt. akt. Komponenten ll. Das d-Spirodihydantoin kann in fast reinem Zustand nach der Entfernung des l-Isomeren als Brucinsalz von dem opt. unreinen durch die verschiedene Löslichkeit getrennt werden, mit k. A. löst sich die d-Verb., während die d,l-Verb. ungel. bleibt. Beim Mischen der d- u. l-Verbb. in k. konz. A. scheidet sich die kompensierte d,l-Verb. aus, ein Beweis dafür, daß eine echte rac. Verb. vorliegt. (Journ. Soc. chem. Ind. 49. 748. 5/9. 1930.) JUNG.

W. Dilthey und **J. Friedrichsen**, *Zur Kenntnis der Oxidooxazole. Die Reaktionsfähigkeit positiver Wasserstoffatome*. IV. (III. vgl. C. 1929. II. 571.) *Diacetylmonoxim* kondensiert sich in alkal. Lsg. mit Benzaldehyd unter Bldg. der n. Benzalverb. $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot C(:NOH) \cdot CO \cdot CH_3$ (vgl. DIELS u. SHAROFF, Ber. Dtsch. chem. Ges. 46 [1913]. 1862); zeigt deutlich die nach der Theorie vorausgehende Halochromie mit konz. H_2SO_4 ; doch sehr schnell verschwindet wieder die orangefarbene Farbe, da sich der Körper mit Säure wahrscheinlich zum *3-Acetyl-5-phenyl-4,5-dihydroisoxazol* isomerisiert. — Die Kondensation von Diacetylmonoxim mit aromat. Aldehyden mit konz. wss. HCl bzw. Eg. + HCl führt dagegen zu Verbb. der allgemeinen Formel III, d. h. *Oxidoderiv. eines Oxazols* (vgl. DIELS u. RILEY, Ber. Dtsch. chem. Ges. 48 [1915]. 897). — Durch Überführung von VII in IX wird die Konstitutionsfrage im wesentlichen geklärt. — Vff. übertragen die Erfahrungen beim Benzilmonoxim auf Diacetylmonoxim u. nehmen mit DIELS u. RILEY an, daß die CH_3 -Gruppen in saurer Lsg. nicht mit Aldehyden reagieren. — Fraglich bleibt der Reaktionsmechanismus der Umsetzungen u. aus welchem H u. O das bei der Rk. austretende W. entsteht. Deshalb ist die Lage des Oxidosauerstoffs schwer fixierbar, so daß neben VII auch andere Formeln nicht ausgeschlossen sind.

Versuche. Kondensationen mit Diacetylmonoxim. *2-Phenyl-4,5-dimethyloxidooxazol*, $C_{11}H_{11}O_2N$, $4 H_2O$, aus Benzaldehyd + Diacetylmonoxim

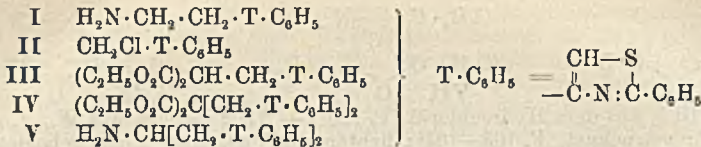


in Eg. + HCl; aus dem Hydrochlorid (F. 188°) + NH₃; Nadeln, aus W., F. gegen 60° (unscharf); getrocknet, F. 103—104°; lichtempfindlich, zersetzlich; scheidet aus KJ J ab (desgleichen die folgenden Verbb.). — 2-(4-Methoxyphenyl)-4,5-dimethyloxidooxazol, C₁₂H₁₃O₃N, 2 H₂O; F. gegen 80°, getrocknet, F. 141°; sehr lichtempfindlich, zersetzlich. — 2-(Oxyphenyl)-4,5-dimethyloxidooxazol, C₁₁H₁₁O₃N; aus Lg., F. 105—106°; zers. sich allmählich bei Belichtung. — Oxidokörper aus Benz., Anis- u. Salicylaldehyd von H. Wübken (Diss., Bonn 1928). — 2-(3,4-Dioxymethylenphenyl)-4,5-dimethyloxidooxazol, C₁₂H₁₁O₄N, aus Piperonal; farblose Nadeln, aus Bzl., F. 175—176°; längere Zeit haltbar. — 2-(3-Nitrophenyl)-4,5-dimethyloxidooxazol, C₁₁H₁₀O₄N₂; gelbe Krystalle, aus Bzl., F. 159—160° (Zers.); ziemlich haltbar. — 2-(4-Nitrophenyl)-4,5-dimethyloxidooxazol, C₁₁H₁₀O₄N₂; gelbe Krystalle, aus Chlf.-PAe., F. 199—200°; gut haltbar. — Das Kondensationsprod. aus m-Nitrobenzaldehyd + Diacetylmonoxim in alkal. Lsg. gibt in Eg. + HCl eine von dem direkten Kondensationsprod. in saurer Lsg. verschiedene Verb. — 2-Styryl-4,5-dimethyloxidooxazol, C₁₃H₁₃O₂N, aus Zimtaldehyd; gelbliche Krystalle aus Chlf.-PAe., F. gegen 185°, die HCl enthalten, u. mit verd. NH₃ die freie Base geben: fast farblose Nadeln, aus NH₃, F. 131° (Zers.); wird beim Liegen gelber. — 2-(2,4-Dioxyphenyl)-4,5-dimethyloxidooxazol, C₁₁H₁₁O₄N, aus Resorcyaldehyd; farblose Nadeln, aus A., F. 225—226°. — Kondensationen mit Benzoylacetyl-2-monoxim. 2,5-Diphenyl-4-methyloxidooxazol, C₁₆H₁₃O₃N, aus Benzoylacetyl-2-monoxim + Benzaldehyd in Eg. + HCl; Hydrochlorid, F. 180—185°; daraus + verd. NH₃, aus CH₃OH, farblose Blättchen, F. 153°; hält 1 Mol. W. zurück, das er bei 105° abgibt; Jodprobe positiv; im Dunkeln haltbarer als die Verb. aus Diacetylmonoxim. — 2-(4-Methoxyphenyl)-4-methyl-5-phenyloxidooxazol, C₁₇H₁₅O₃N, aus Anisaldehyd; farblose Nadeln, aus verd. A., enthält 3 Moll. W.; getrocknet, F. 156—157° (Zers.); im Dunkeln ziemlich haltbar; Oxidprobe positiv (auch bei den folgenden Verbb.). — 2-(2-Oxyphenyl)-4-methyl-5-phenyloxidooxazol, C₁₆H₁₃O₃N, aus Salicylaldehyd; gelbliche Krystalle, aus CH₃OH, F. 130—131°; ziemlich beständig. — 2-(3,4-Dioxymethylenphenyl)-4-methyl-5-phenyloxidooxazol, C₁₇H₁₃O₄N, aus Piperonal; farblose Krystalle, aus Bzl., F. 168—170°; ziemlich haltbar im Dunkeln. — 2-(3-Nitrophenyl)-4-methyl-5-phenyloxidooxazol, C₁₆H₁₂O₄N₂, aus m-Nitrobenzaldehyd; gelbe Krystalle, aus Bzl.-PAe., F. 176—177° (Zers.); etwas haltbar. — 2-(2-Nitrophenyl)-4-methyl-5-phenyloxidooxazol, C₁₆H₁₂O₄N₂, aus o-Nitrobenzaldehyd; gelbe Krystalle, aus Bzl., F. 157—158°. — 2-(4-Nitrophenyl)-4-methyl-5-phenyloxidooxazol, C₁₆H₁₂O₄N₂; gelbe, haltbare Krystalle, aus Chlf., F. 188—189°. — Kondensationen mit Benzilmonoxim. 2,4,5-Triphenyloxidooxazol, C₂₁H₁₅O₂N (VII), aus α-Benzilmonoxim + Benzaldehyd in Eg. + HCl; das Hydrochlorid verliert die HCl schon beim Umkrystallisieren; hält Lösungsm., z. B. 3 Moll. W., fest u. gibt dieses bei 105° ab; Nadeln, F. 170—171°; besser haltbar als die Anisaldehydverb.; Oxidork. positiv. — β-Benzilmonoxim gibt dieselbe Verb. — 2-(4-Methoxyphenyl)-4,5-diphenyloxidooxazol, C₂₂H₁₇O₃N; farblose Nadeln, aus A., F. 194—195°; zers. sich im Licht unter Gelbfärbung. — 2-(3-Nitrophenyl)-4,5-diphenyloxidooxazol, C₂₁H₁₄O₄N₂; gelbe Krystalle, aus Bzl., F. 178—179°. — 2-(4-Methoxyphenyl)-4-methyl-5-phenyloxidooxazol gibt mit Zn-Staub in h. Eg. das 2-(4-Methoxyphenyl)-4-methyl-5-phenyloxazol, C₁₇H₁₅O₂N; farblose Nadeln, aus A., F. 77—78°. — 2,4,5-Triphenyloxazol, C₂₁H₁₅ON (IX), aus VII ebenso; farblose Krystalle, F. 114—115°; keine Oxidork. bei beiden Verbb. — Der Nachweis eines Oxidosauerstoffs in den Kondensationsprod. erfolgte durch Färbung einer KJ-Eg.-Lsg. u. Vergleich mit einer Kontrollsg. (Journ. prakt. Chem. [2] 127. 292—306. Sept. 1930. Bonn, Univ.)

BUSCH.

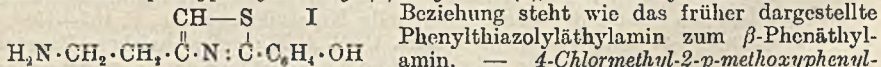
W. S. Hinegardner und Treat B. Johnson, *Die Synthese von pharmakologisch interessierenden Thiazolaminen*. IV*. Aus verschiedenen Gründen empfehlen sich Thiazolderivv. für pharmakolog. Unters. Vorläufig werden Verb. vom Typus I untersucht. Die Chlorverb. II (aus Dichloraceton u. Thiobenzamid) wurde mit Malonester zu III u. etwas IV umgesetzt. III u. IV wurden in Malonsäuren, Essigsäuren, Hydrazide, Azide, Harnstoffe u. Amine umgesetzt; es entstand aus III das Phenylthiazolyläthylamin I, aus IV das Bisphenylthiazolylisopropylamin V, die sich beide als physiolog. wirksam erwiesen.

*) III. erscheint später.



Versuche. *2-Phenyl-4-chlormethylthiazol* (II). Prismen aus PAe., F. 31°. Kp., 155—156°. — [*2-Phenylthiazolyl-(4)-methyl-malonester* (III)]. Bei 50°/0_{ig}. Überschuß an Na-Malonester u. Ausführung der Rk. bei der Temp. des sd. A. läßt sich die Ausbeute an III auf 70% erhöhen; IV entsteht dann nur in geringer Menge. Prismen aus PAe., F. 30—31°. Kp.₄₋₅ 218—222°. — *Bis-[2-phenylthiazolyl-(4)-methyl-malonester* (IV). Nebenprod. von der Darst. von III. Nadeln aus A., F. 116°. — [*2-Phenylthiazolyl-(4)-methyl-malonsäure*. Aus III u. alkoh. KOH. Prismen aus verd. A., F. 141 bis 142°. — *Bis-[2-phenylthiazolyl-(4)-methyl-malonsäure*. Aus IV u. alkoh. KOH. Prismen aus verd. A., F. 156—157°. — β -*2-Phenylthiazolyl-(4)-propionsäure*. Aus der III entsprechenden Malonsäure durch Erhitzen über den F. Nadeln aus A., F. 83—84°. *Äthylester*. Prismen aus A., F. 42—43°. Kp.₃₋₄ 170—171°. *Hydrazid*. Prismen aus A., F. 142—143°. *Azid*, Nadeln, F. 72°. Explodiert bei stärkerem Erhitzen. Das Azid wurde zu *symm. Bis-[2-phenylthiazolyl-(4)-äthyl]-harnstoff* (Tafeln aus A., F. 176 bis 177°) umgesetzt, dieser durch Schmelzen mit Phthalsäureanhydrid in *2-Phenylthiazolyl-(4)-äthylphthalimid* (F. 113—114° aus A.) übergeführt, aus dem durch Behandlung mit Hydrazin *2-Phenylthiazolyl-(4)-äthylamin* (I) erhalten wurde. Kp.₂₋₃ 146 bis 147°. Salz mit 1 HCl, Tafeln, F. 171—172°. Salz mit 2 HCl, Nadeln, F. 206—209°. — *Bis-[2-phenylthiazolyl-(4)-methyl-essigsäure*. Aus der IV entsprechenden Malonsäure oberhalb des F. Nadeln aus A., F. 127—128°. *Äthylester*. Nadeln aus A., F. 61,5 bis 62°. HCl-Salz, F. 91—92°. *Hydrazid*. HCl-Salz, Prismen, F. 235—238°. *Azid*, F. 80° (aus W.). Daraus *Tetrakis-2-phenylthiazolyl-(4)-N,N'-diisopropylharnstoff*, $(C_6H_5 \cdot T \cdot CH_2)_2CH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot T \cdot C_6H_5)_2$ (Prismen aus A., F. 182—183°), *Bis-[2-phenylthiazolyl-(4)-isopropylphthalimid*, $(C_6H_5 \cdot T \cdot CH_2)_2CH \cdot N(CO)_2C_6H_4$ (Tafeln aus A., F. 158—159°) u. *Bis-[2-phenylthiazolyl-(4)-isopropylamin* (V) (HCl-Salz, Nadeln aus A., F. 235—238°). (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 3724—27. Sept. 1930. New Haven [Conn.], Harvard Univ.) OSTERTAG.

W. S. Hinegardner und T. B. Johnson, *Die Synthese von pharmakologisch interessierenden Thiazolaminen*. V. (IV. vgl. vorst. Ref.) Vff. beschreiben die Synthese von *2-p-Oxyphenylthiazolyl-(4)-äthylamin* (I), das zum Tyramin in derselben



W. S. Hinegardner und T. B. Johnson, *Die Synthese von pharmakologisch interessierenden Thiazolaminen*. VI. (V. vgl. vorst. Ref.) Vff. synthetisieren das *2-[3,4-Dioxyphenyl]-thiazolyl-(4)-äthylamin* (I), dessen pharmakolog. Wirksamkeit mit der des *3,4-Dioxyphenyläthylamins* verglichen werden soll. — *3,4-Dimethoxythio-benzamid*, $C_6H_4(O_2)NS$. Aus Veratrumsäurenitril u. H₂S in A. bei 100°. Prismen oder Nadeln aus A., F. 183°. Wl. in A., Acton,

$CH-S$	I	mit der des <i>3,4-Dioxyphenyläthylamins</i> verglichen werden soll. — <i>3,4-Dimethoxythio-benzamid</i> , $C_6H_4(O_2)NS$. Aus Veratrumsäurenitril u. H ₂ S in A. bei 100°. Prismen oder Nadeln aus A., F. 183°. Wl. in A., Acton,
$H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \dot{C} : N : \dot{C} \cdot C_6H_3(OH)_2$	I	

Bzl., unl. in W. Gibt mit Dichloraceton in A. 4-Chlormethyl-2-[3,4-dimethoxyphenyl]-thiazol, $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{C}_3\text{HNS}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$ (Prismen aus Bzl. oder Lg., F. 89—90°), das sich mit Na-Malonester zu 2-[3,4-Dimethoxyphenyl]-thiazolyl-(4)-methylmalonester, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C})_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_3\text{HNS}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$, umsetzt. Kp._{2,3} 251—255°. Daraus 2-[3,4-Dimethoxyphenyl]-thiazolyl-(4)-methylmalonsäure, $(\text{HO}_2\text{C})_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_3\text{HNS}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$ (Prismen mit $1\text{H}_2\text{O}$ aus A., F. 141°) u. 2-[3,4-Dimethoxyphenyl]-thiazolyl-(4)- β -propionsäure, $\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_3\text{HNS}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$ (Nadeln aus A., F. 94°), deren Äthylester (Nadeln aus A., F. 69°, Kp.₃ 220—223°), Hydrazid (Nadeln aus A., F. 162°) u. Azid (F. 77—78°). — *symm. Bis*-[2-(3,4-dimethoxyphenyl)-thiazolyl-(4)-äthyl]-harnstoff, $\text{CO}[\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_3\text{HNS}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2]_2$. Tafeln aus A. oder W., F. 165—166°. — 2-[3,4-Dimethoxyphenyl]-4-phthalimidäthylthiazol, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO})_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_3\text{HNS}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$. Nadeln aus A., F. 143—144°. — 2-[3,4-Dimethoxyphenyl]-thiazolyl-(4)-äthylamin, $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_3\text{HNS}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$, Kp.₄ 210—212°. Dihydrochlorid, F. 225—227°. Das daraus durch Kochen mit HBr gewonnene 2-[3,4-Dioxyphenyl]-thiazolyl-(4)-äthylamin (I) war ein braunes Harz u. konnte nicht gereinigt werden. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 4141—44. Okt. 1930. New Haven [Conn.], Yale Univ.) OSTERTAG.

Ben H. Nicolet, *Thiohydantoine aus Cystin und Cystein. Acetylcystin*, dargestellt durch Acetylierung von Cystin in wss., alkal. Lsg. mit Acetanhydrid, reagiert mit NH_4SCN in Acetanhydrid unter Bldg. zweier Prodd.: des *Cystin-bis-1-acetyl-2-thiohydantoins* (I) u. des *Cystein-1,S-diacetyl-2-thiohydantoins* (II), deren Mengenverhältnis von der Menge des anwesenden K-Acetats abhängig ist. Bei Ggw. einer großen Menge

$$\left(\begin{array}{c} \text{HN-CO} \quad \text{I} \\ | \\ \text{SC} \\ | \\ \text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{N}-\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}- \end{array} \right)_2, \quad \left(\begin{array}{c} \text{HN-CO} \quad \text{II} \\ | \\ \text{SC} \\ | \\ \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{N}-\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3 \end{array} \right)_2, \quad \left(\begin{array}{c} \text{CH}_3\cdot\text{C}\cdot\text{N}\cdot\text{C}\cdot\text{CH}_2 \\ | \\ \text{O}-\text{CO} \quad \text{IV} \end{array} \right)_2$$
 Na-Acetat (ca. 50% des angewandten) Cystins entsteht I nur in ganz geringer Menge. Gleichzeitig findet Entw. von H_2S u. Abscheidung von S statt, die vermutlich durch Zerfall des intermediär auftretenden Azlactons (III) im Sinne der Beobachtungen von BERGMANN u. Mitarbeitern in IV unter dem Einfluß des als Alkali wirkenden Na-Acetats zustande kommt. II entsteht auch aus Cystein nach dem gleichen Verf., u. zwar als einziges Rk.-Prod. ohne Abscheidung von S. — Für die Umsetzung mit NH_4SCN braucht das Acetylcystin nicht in kristallisierter Form isoliert zu werden. — *Cystin-bis-1-acetyl-2-thiohydantoin*, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}_4$ (I), krystallin. Pulver vom F. 208° (Aufschäumen), swl. in h. A., Eg., unl. in W. — *Cystein-1,S-diacetyl-2-thiohydantoin*, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2$ (II), aus verd. A. Krystalle vom F. 142°. (Journ. biol. Chemistry 88. 395—401. Aug. 1930.) OHLE.

Ben H. Nicolet, *Die Wirkung von Alkali auf die Thiohydantoine aus Cystin und Cystein.* (Vgl. vorst. Ref.) Die beiden Hydantoine I u. II gehen bei Behandlung mit Alkalien u. folgendem Ansäuern in amorphe, kolloidale, in W. unl. Prodd. über unter

$$\left(\begin{array}{c} \text{NH-CO} \quad \text{I} \\ | \\ \text{SC} \\ | \\ \text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{N}-\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}- \end{array} \right)_2, \quad \left(\begin{array}{c} \text{HN-CO} \quad \text{II} \\ | \\ \text{SC} \\ | \\ \text{N}-\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{CO} \end{array} \right)_2, \quad \left(\begin{array}{c} \text{HN-CO} \quad \text{III} \\ | \\ \text{SC} \\ | \\ \text{HN}-\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}- \end{array} \right)_2$$

Abspaltung von H_2S . Aus II entsteht dabei höchstwahrscheinlich das 2-Thio-5-methylenhydantoin (IV), während die Rk. bei I weniger einfach verläuft. Die Abspaltung der Acetylgruppe erfolgt scheinbar momentan, aber die Abspaltung von H_2S_2 aus der intermediär auftretenden Verb. III wesentlich langsamer als die Abspaltung von $\text{CH}_3\cdot\text{COSH}$ aus II. Die Analysenergebnisse lassen darauf schließen, daß ein Gemisch von II u. III gebildet wird, welches sich nicht trennen ließ. (Journ. biol. Chemistry 88. 403—07. Aug. 1930. Beltsville, U. S. Department of Agriculture.) OHLE.

I. Matzewsitch, *Die Herstellung und Untersuchung einiger 1,2,4-Triazole.* Die Umsetzung von aromat. Aminen mit Hydrazodithiocarbonamid u. seinen Derivv. führte in allen untersuchten Fällen zu Triazololderivv. (Urazolderivv.), d. h. in alkal. Medium bilden sich Verbb. mit saurem Charakter. Die so erhältlichen Triazole enthalten ein saures Wasserstoffatom von Mercaptancharakter u. ein amphoterer in der Iminogruppe, wie dies durch Herst. von Monometallsalzen, Monoacetylderivv. u.

Dibenzyllderiv. gezeigt werden konnte. Auch die RHEINBOLDTSCHE Rk. (C. 1927. I. 1621) fällt positiv aus, hierzu siehe Tabelle im Original. Die Triazole stellen amphotere Substanzen dar, sie lösen sich in Säuren u. Alkalien, die Salze mit Mineralsäuren konnten nicht isoliert werden, die Alkalisalze werden durch Kohlensäure zers. Die Monosilbersalze neigen zur Komplexbldg. je nach der Herst.-Weise; echte Chloroplatinat werden nicht gebildet, sondern es entstehen unbeständige Verbb. komplexen Charakters.

Versuche. 25 g Anilin geben 2 Stdn. mit 10 g Hydrazodithiocarbonamid zum Sieden erhitzt 3-Amino-4-phenyl-5-thiotriazol (vgl. FROMM, Monatsh. Chem. 44. 286) vom F. 163—164,5° (Zers.) neben Aminothiourazol, aus W. F. 299—300°. Aus dem 4-Phenyl-3-iminothiourazol in ammoniakal. Lsg. mit ammoniakal. AgNO₃ ein Silbersalz der Zus. (C₈H₇N₄SAg)₂AgNO₃, mit Acetanhydrid das 3-Acetylamino-4-phenylthiourazol, C₁₀H₁₀N₄SO, F. 185—186°. Beim Erhitzen von 0,5 g des Urazols mit 0,7 g Benzylchlorid in 10 cem A. mit 0,2 g Natrium während 10 Min. entsteht 4-Phenyl-3-iminodibenzylthiourazol, C₂₂H₂₀N₄S, aus A. F. 189—190°. Durch Erhitzen von 10 g Hydrazodithiocarbonamid mit 25 g m-Toluidin während 2 Stdn. 20 Min. 3-Amino-4-m-tolyl-5-thio-1,2,4-triazol, F. 309—310°, Silbersalz (C₉H₉N₄SAg)₂AgNO₃, Acetylderiv., F. 189 bis 190°. Das aus o-Toluidin hergestellte Triazol liefert ein Silbersalz, mit Platinechlorwasserstoffsäure einen schwarzen Nd., mit Acetanhydrid ein Acetylderiv., C₁₁H₁₂N₄SO, F. 190—191°, mit Benzylchlorid ein Dibenzylderiv., C₂₃H₂₂N₄S, amorphe Masse, Das aus p-Toluidin hergestellte Triazol liefert ein Silbersalz u. ein Dibenzylderiv. C₂₃H₂₂N₄S, aus A. F. 237—238,5°. Aus 10 g Monophenylhydrazodithiocarbonamid mit 25 g o-Toluidin ein Triazol (3-o-Tolyliminothiourazol) vom F. 219—220°, Silbersalz u. Acetylderiv., C₁₁H₁₂N₄SO, aus A. F. 184—185°. Analog aus m-Toluidin ein Triazol (3-m-Tolyliminothiourazol) vom F. 247—249°, Silbersalz u. mit p-Toluidin ein Triazol (3-p-Tolyliminothiourazol) vom F. 263—264°, Silbersalz, Acetylderiv., C₁₁H₁₂N₄SO, F. 191—192°. Schließlich mit Xylidin 1:3:4 3-Xylyliminothiourazol, C₁₀H₁₂N₄S, F. 203—204°, krystallisiert mit 2 H₂O. Aus 7,5 g Thiosemicarbazid in 30 cem h. W. u. 40 cem A. mit 15 g o-Tolylsenfö 1/2 Stde. zum Sieden erhitzt o-Tolylhydrazodithiocarbonamid, C₉H₁₂N₄S₂, aus A. F. 168—170° (Zers.). 5 g hiervon gaben mit 15 g Anilin 2 Stdn. 20 Min. erhitzt 4-Phenyliminothiourazol, F. 259—260° u. 4-Phenyl-3-anilido-5-thio-1,2,4-triazol, C₁₄H₁₂N₄S, F. 203—204° (Zers.) (vgl. FROMM, C. 1924. I. 190). Von dem bei den meisten Umsetzungen als Nebenprod. entstehenden Iminothiourazol vom F. 300—303° (vgl. ARNDT, C. 1921. III. 1161) wurden komplexe Silbersalze u. ein Chloroplatinat hergestellt. Das zuweilen auftretende Rk.-Prod. vom F. über 370° stellt ein Kondensationsprod. des Iminothiourazols dar, von dem ebenfalls komplexe Silbersalze [hergestellt wurden. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 62. 1137—63. 1930.)

TAUBE.

Kashmiri Lal Bhagat und Jnanendra Nath Rây, 1,3,4-Triazole. α -Benzoyl- β -phenylacetylhydrazin lieferte wie das symm. Dibenzoylhydrazin (vgl. PELLIZZARI u. ALCIATORE, Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. 10 [1901]. 444) bei der Kondensation mit aromat. Aminen 1,2,5-Triaryl-1,3,4-triazole, während α -Benzoyl- β -acetylhydrazin nur unter Bldg. eines Acylderiv. des Amins reagierte. Die erhaltenen Triazole waren ziemlich schwache Basen u. bildeten mit Säuren keine beständigen Salze.

Versuche. α -Benzoyl- β -phenylacetylhydrazin. Aus Benzoylhydrazin mit Phenyl-essigsäure bei 180°. Aus A. Nadeln F. 214—215°. — 1,2-Diphenyl-5-benzyl-1,3,4-triazol, C₂₁H₁₇N₃. Durch Erhitzen des vorigen mit Anilin u. ZnCl₂ auf 180—190°. Aus A. F. 200°. — 2-Phenyl-1-m-tolyl-5-benzyl-1,3,4-triazol, C₂₂H₁₉N₃. Mit m-Toluidin. F. 240°. — 2-Phenyl-1-p-methoxyphenyl-5-benzyl-1,3,4-triazol, C₂₂H₁₉ON₃. F. 225°. — 1,2,5-Triphenyl-1,3,4-triazol. Aus symm. Dibenzoylhydrazin u. Anilin bei 240°. F. 292°. — 2,5-Diphenyl-1-p-tolyl-1,3,4-triazol, C₂₁H₁₇N₃. F. 296—297°. — 2,5-Diphenyl-1-p-methoxyphenyl-1,3,4-triazol, C₂₁H₁₇ON₃. F. 246—247°. — 2,5-Diphenyl-1-m-tolyl-1,3,4-triazol, C₂₁H₁₇N₃. F. 250°. — 2,5-Diphenyl-1-p-äthoxyphenyl-1,3,4-triazol, C₂₂H₁₉ON₃. F. 215°. — α -Benzoyl- β -acetylhydrazin lieferte mit Anilin Benzanilid (F. 157°). (Journ. chem. Soc., London 1930. 2357—58. Okt. Lahore, India, Univ. of Punjab.)

POETSCH.

A. E. Tschitschibabin und D. I. Orotschko, Die katalytische Synthese phenylierter Pyridine aus Aldehyden und Ketonen mit Ammoniak nach der Kontaktmethode. In allen Verss. entstand als Hauptprod. bei der Kontakttrk. von NH₃ mit einem Gemisch von Acetaldehyd u. Benzaldehyd, sowie mit Zimtaldehyd γ -Phenylpyridin (11—19%) während das α -Phenylpyridin (1—3 1/2%) nur in geringen Mengen nachzuweisen war. Bei der

Umsetzung von NH_3 mit einem Gemisch von Benzaldehyd u. Aceton, sowie Benzalacetone u. Aceton entsteht α, α' -Dimethyl- γ -phenylpyridin (15 $\frac{1}{2}$ %). Als Katalysator ließ sich das Aluminiumoxyd mit Erfolg durch Kaoline ersetzen, von denen solche mit geringem Eisengeh. u. glänzendem, nicht schmierendem Bruch die besten Ausbeuten lieferten. Die gesamten Versuchsergebnisse mit Temp. u. Ausbeuten an den einzelnen Komponenten sind tabellar. zusammengestellt (s. im Original). (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 62. 1201—06. 1930.) TAUBE.

A. E. Tschitschibabin und M. P. Gertschuk, *Die Reduktionsprodukten von Amino-derivaten des Pyridins.* (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 62. 1207—10. 1930. — C. 1930. II. 64.) TAUBE.

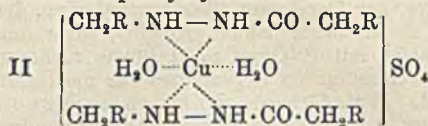
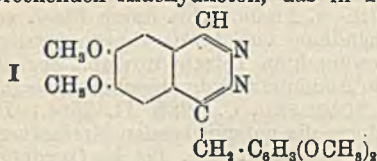
Isidore Elkanah Balaban, *Derivate des 4-Methyl-, 4,6-, 4,7- und 4,8-Dimethyl-2-oxychinolins.* Zur Unters. der Wirksamkeit von Aminotetrahydrochinolinen bei Malaria wurden verschiedene Methylderiv. des 2-Oxychinolins der Nitrierung unterworfen u. die erhaltenen Nitroverb. zu den entsprechenden Aminen reduziert. Die Verss. zur Darst. von Tetrahydroderiv. der Nitro- u. Aminoverbb. durch Einw. von Na in A. waren jedoch erfolglos; sogar die Behandlung von 2-Chlor-6-nitro-4-methylchinolin mit Pt-Oxyd u. H führte nicht zur gewünschten Tetrahydroverb., obgleich Chlorchinoline im allgemeinen für die Darst. von Aminotetrahydrochinolinen geeignet sind. (Vgl. GIBSON, HARIHARAN, MENON u. SIMONSEN, C. 1926. II. 2814.) Die BART-SCHMIDTSCHE Rk. der Aminochinoline lieferte die entsprechenden *Arsinsäuren*, die auf ihre Wrkg. gegen Trypanosoma equiperdum geprüft wurden. Bei der Oxydation der dargestellten Nitrooxychinoline mit KMnO_4 entstanden nitrierte Benzoxazolone.

Versuche. 6-Nitro-2-oxy-4-methylchinolin, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2$. Durch Zugeben eines $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ -Gemisches zu einer Lsg. von 2-Oxy-4-methylchinolin oder aus p-Nitroacetacetanilid mit konz. H_2SO_4 . F. 340° (Zers.). Lieferte bei der Oxydation in sd. W. mit KMnO_4 5-Nitrobenzoxazolone, aus W. blaßgelbe Nadeln, F. 242°. — 2-Chlor-6-nitro-4-methylchinolin, $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$. Aus vorigem mit PCl_5 u. POCl_3 bei 160°. Aus Bzl. blaßbraune, prismat. Nadeln, F. 207°. — 6-Amino-2-oxy-4-methylchinolin, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ON}_2$. Durch Red. der Nitroverb. mit SnCl_2 u. HCl . Aus W. oder A. blaßgelbe Nadeln, F. 315°. Hydrochlorid, Nadeln, die bei 316° noch nicht geschmolzen sind. N-Acetylderiv., $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$. Aus A. Nadeln, F. 314°. — 2-Oxy-4-methylchinolin-6-arsinsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{NAs}$. Aus der 6-Aminoverb. nach BART-SCHMIDT. Aus Essigsäure Nadeln mit 1 Mol. W., die bei 320° noch nicht schmolzen. Mg-, Ca-, Ba-Salze. — 3-Nitro-2-oxy-4,6-dimethylchinolin, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$. Aus 2-Oxy-4,6-dimethylchinolin. Aus Eg. prismat. Nadeln, F. 294°. — 2-Chlor-3-nitro-4,6-dimethylchinolin, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$. Aus Bzl. gelbe rechtwinklige Plättchen, F. 157°. — 3-Amino-2-oxy-4,6-dimethylchinolin, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2$. Aus A. quadrat. Plättchen, F. 264°. Hydrochlorid, lange gelbe Nadeln, F. 240°. N-Acetylderiv., $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$. Dicke Prismen, F. 270° (Zers.). — 6-Nitro-2-oxy-4,7-dimethylchinolin, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$. Aus 2-Oxy-4,7-dimethylchinolin neben dem 8-Nitroderiv. Aus Eg. rhomboidale Blättchen, die sich bei ca. 280° unter teilweiser Zers. dunkel färbten. Mit KMnO_4 Bldg. von 5-Nitro-4-methylbenzoxazolone, gelbe Nadeln, F. 233°. — 8-Nitro-2-oxy-4,7-dimethylchinolin. Aus A.-Eg. gelbe rechtwinklige Plättchen, F. 226°. — 3-Nitro-4-methylbenzoxazolone, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2$. Aus vorigem. Aus A. braune Plättchen, F. 236°. — 2-Chlor-6-nitro-4,7-dimethylchinolin, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$. Aus A. Nadeln, F. 164°. — 6-Amino-2-oxy-4,7-dimethylchinolin, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2$. Aus A. rechtwinklige Prismen, die bei ca. 320° schwarz wurden. Hydrochlorid, prismat. Nadeln, die bis 320° nicht schmolzen. N-Acetylderiv., $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$. Nadeln bei 320° noch nicht geschmolzen. — 2-Oxy-4,7-dimethylchinolin-6-arsinsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{NAs}$. Aus Essigsäure Nadeln, bei 320° noch nicht geschmolzen. Mg-, Ca-, Ba-Salze. — 2-Chlor-8-nitro-4,7-dimethylchinolin, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$. Aus A. prismat. Nadeln, F. 156°. — 8-Amino-2-oxy-4,7-dimethylchinolin, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2$. Aus A. rhomboidale Plättchen, F. 255°. Hydrochlorid, F. 257° (unter Aufbrausen). N-Acetylderiv., $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$, 2 H_2O . Plättchen, F. 266°. — 6-Nitro-2-oxy-4,8-dimethylchinolin, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$. Aus Eg. Nadeln, F. 310° (Zers.). — 5-Nitro-3-methylbenzoxazolone, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2$. Blaßgelbe Nadeln, F. 249°. — 2-Chlor-6-nitro-4,8-dimethylchinolin, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$. Aus Bzl. blaßgelbe Nadeln, F. 195°. — 6-Amino-2-oxy-4,8-dimethylchinolin, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2$. Aus W. blaßgelbe, rechtwinklige Plättchen, F. 288°. Hydrochlorid, gelbe Nadeln bei 320° noch nicht geschmolzen. N-Acetylderiv., $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$. Aus A. Plättchen, bei 320° nicht geschmolzen. — 2-Oxy-4,8-dimethylchinolin-6-arsinsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{NAs}$. Aus HCl prismat. Nadeln, bei 305° noch nicht geschmolzen. Mg-, Ca-, Ba-Salze. — Benzoxazolone. Durch Oxydation von 2-Oxy-4-methylchinolin. Aus W. rechtwinklige Plättchen, F. 142°, Erweichen

bei 138°. (Journ. chem. Soc., London 1930. 2346—54. Okt. London SW 18, Research Lab., MAY u. BAKER Ltd.)

POETSCH.

Joti Sarup Aggarwal, Ishwar Das Khara und Jnanendra Nath Rây, Phthalazine. II. (I. vgl. C. 1929. II. 2567.) In analoger Weise wie Benzoylhydrazin (vgl. I. Mitt.) lieferte Phenylacetylhydrazin oder seine Derivv. bei der Kondensation mit arom. Aldehyden Arylidenphenylacetylhydrazine, die sich zu den entsprechenden Phthalazinen dehydratisieren ließen. So entstand aus 3,4-Dimethoxyphenylacetylhydrazin u. Veratrumaldehyd I, das bei der pharmakolog. Unters. ohne Wrkg. auf Tuberkelbazillen war. Die Alkylacetylhydrazine, die durch Red. der Kondensationsprod. aus Acylhydrazinen u. Aldehyden erhalten wurden, bildeten mit Cu-Salzen Komplexverbb. des Typus II. Durch Erhitzen mit einer Spur HCl in Ggw. von Phthalsäure konnten die Phthalazine hydrolysiert werden; das gebildete Hydrazin reagierte dabei mit der Phthalsäure unter Bldg. von unl. Phthaloylhydrazin u. dem entsprechenden Aldehydketon, das in Form seines Diphenylhydrazons isoliert wurde.



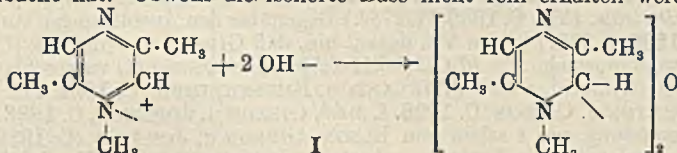
Versuche. α -Phenylacetyl- β -veratrylidenhydrazin, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5(\text{OCH}_3)_2 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Aus äquimolekularen Mengen Veratrumaldehyd u. Phenylacetylhydrazin durch 3-std. Erhitzen in A. in Ggw. von NaOH. Aus A. Plättchen, F. 171—172°. — 6,7-Dimethoxy-1-benzylphthalazin, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$. Durch Erhitzen des vorigen in einer amyalkoh. mit HCl gesätt. Lsg. oder in Chlf.-Lsg. mit POCl_3 . Aus Bzl. gelbliche Nadeln, F. 191—192°. — α -Phenylacetyl- β -[4,5-dimethoxybenzyl]-hydrazin, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_2$. Durch Red. des α -Phenylacetyl- β -[4,5-dimethoxybenzyliden]-hydrazins mit Na-Amalgam. F. 129—130°. — α -Phenylacetyl- β -piperonylidenhydrazin. F. 210°. — 6,7-Methylenedioxy-1-benzylphthalazin. F. 203—204°. — α -Phenylacetyl- β -p-methoxybenzylidenhydrazin. F. 167°. — 7-Methoxy-1-benzylphthalazin. F. 168—169°. Pikrat, F. 208—209°. — α -Phenylacetyl- β -p-methoxybenzylhydrazin. F. 98—99°. — α -Phenylacetyl- β -m-methoxybenzylidenhydrazin. F. 107—108°. Lieferte kein Phthalazin. — α -Phenylacetyl- β -m-methoxybenzylhydrazin. F. 94—95°. — α -Phenylacetyl- β -o-methoxybenzylidenhydrazin. F. 141—142°. Kein Phthalazin. — α -Phenylacetyl- β -o-methoxybenzylhydrazin. F. 79—80°. — α -Phenylacetyl- β -benzylidenhydrazin. F. 148—149°. — α -Phenylacetyl- β -benzylhydrazin. F. 113—114°. — 3,4-Dimethoxyphenylacetylhydrazin, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$. Aus 3,4-Dimethoxyphenylessigester u. Hydrazinhydrat. Aus Bzl. F. 115 bis 116°. — 6,7,3',4'-Tetramethoxy-1-benzylphthalazin, $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$ (I). F. 192—193°. Pikrat, F. 186—187°. — Verb. aus CuSO_4 u. α -Phenylacetyl- β -4-methoxybenzylhydrazin, $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_{10}\text{N}_4\text{SCu}$ (nach II). Aus dem Hydrazin in A. mit 20%_{ig} CuSO_4 -Lsg. Blaugrüne Nadeln. — Beim Erhitzen einer Lsg. von 7-Methoxy-1-benzylphthalazin u. Phthalsäure in HCl-haltigem A. auf 100° im geschlossenen Rohr Hydrolyse zu Phthaloylhydrazin u. einem Öl, das mit Phenylhydrazin 4-Methoxy-2-phenylacetylbenzaldehyddiphenylhydrazon ($\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{ON}_4$, F. 122—123°) lieferte. Analog aus 6,7-Methylenedioxy-1-benzylphthalazin ein öliges Aldehydketon, das ein Diphenylhydrazon, $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_4$, vom F. 104—105° lieferte. (Journ. chem. Soc., London 1930. 2354—57. Okt. Lahore, India, Univ. of Punjab.)

POETSCH.

Heinrich Biltz und Heinz Pardon, Darstellung von 1,3,9- und 3,7,9-Trimethylharnsäure. Zur Darst. von 3,7,9-Trimethylharnsäure, die sich bisher nur unrein aus der 3,7-Dimethylharnsäure bereiten ließ, wurde 8-Chlortheobromin in 8-Methoxytheobromin übergeführt u. dieses durch Erhitzen zur 3,7,9-Trimethylharnsäure isomerisiert. — 8-Methoxytheobromin, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_4$. Durch Eintragen von 8-Chlortheobromin in eine Lsg. von Na in entwässertem CH_3OH unter Umschwenken u. 2-std. Kochen auf dem Wasserbad. Nach Abdest. des CH_3OH Aufnehmen des Rückstandes in W. u. Ansäuern mit HCl. Aus CH_3OH sechsseitige Prismen, F. 282°, wl. in CH_3OH u. A., swl. in W. — 3,7,9-Trimethylharnsäure. Durch Erhitzen des vorigen auf 290° im Präparatenröhrchen, Lösen des Rk.-Prod. in W. unter Zusatz von NH_3 , Kochen u. Ansäuern. Nadeln, F. unscharf bei 373—375° unter Zers. Liefert mit Dimethylsulfat u. NaOH leicht Tetramethylharnsäure, F. 228°. — 1,3,9-Trimethylharnsäure, die über die 9-Methyl- oder 1,9-Dimethylpseudoharnsäure nur auf umständlichem Wege zu erhalten ist,

konnte nach folgender Vorschrift wesentlich leichter erhalten werden: Das *K-Salz* der 1,3-Dimethylharnsäure wurde mit p-Toluolsulfonsäuremethylester u. o-Dichlorbenzol unter Rühren 5 Stdn. auf 150° erhitzt u. das Rohprod. nach Waschen mit A., verd. HCl, W. u. A. mit W. zu einem dünnen Brei verrieben u. durch vorsichtige Zugabe von 23⁰/₁₀ NaOH in Lsg. gebracht. Beim Einleiten von CO₂ kristallisierte die 1,3,9-Trimethylharnsäure aus, Zers. bei 340° (Vergleichspräparate aus 9-Methyl- u. 1,9-Dimethylpseudoharnsäure, Zers. 340°). Verss. zur Darst. aus Theophyllin scheiterten, da sich die Halogentheophylline nicht mit Alkalimethylat umsetzen ließen. — 3-Chlortheophyllin, C₇H₉O₂N₂Cl. Durch Zugabe von feingepulvertem KClO₃ zu einer Lsg. des Theophyllins in HCl, die mit NaCl gesätt. war. Aus A. Nadelchen, F. unscharf 304° unter Zers. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 2876—80. 12/11. 1930. Breslau, Univ.) POE.

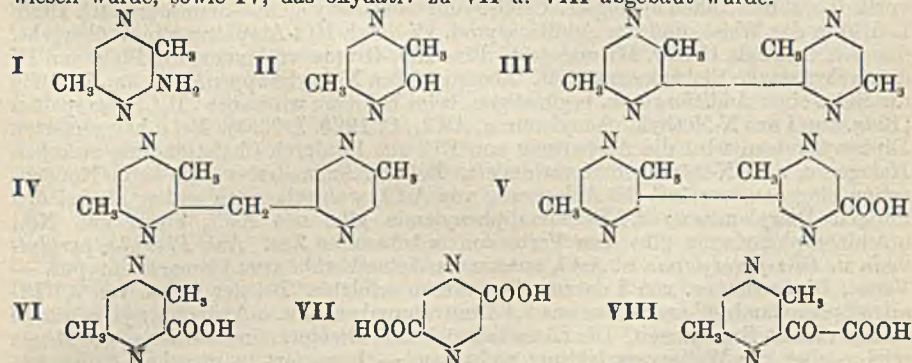
John G. Aston, Über die Base des 2,5-Dimethylpyraziniodmethylats. Zu den vergeblichen Verss. PRINCIVALES, die freie Base des 2,5-Dimethylpyraziniodmethylats zu isolieren (vgl. C. 1930. II. 742), bemerkt Vf., daß er die Einw. von Alkali auf dieses Salz untersucht hat. Obwohl die isolierte Base nicht rein erhalten werden konnte



u. sehr verschiedene Analysenwerte ergab, so machte eine kinet. Unters. nach der Leitfähigkeitsmethode es doch wahrscheinlich, daß Rk. I stattfindet. — Ferner untersucht Vf. das Verh. von 1,2,2,5,5-Pentamethyl-2,5-dihydropyraziniumjodid u. 1,2,2,3,5,5,6-Heptamethyl-2,5-dihydropyraziniumjodid gegen wss. Alkali. Es wurden die beiden Basen: 1,2,2,5,5-Pentamethyl-6-oxo-1,2,5,6-tetrahydropyrazin (F. 110°) u. 1,2,2,3,5,5-Hexamethyl-6-methylen-1,2,5,6-tetrahydropyrazin (Kp._{6,5} 78°) isoliert. Es ist anzunehmen, daß die reduzierte konjugierte Doppelbindung im Ring ein wichtiger Faktor bei dieser Rk. ist, die ja auch im 1,2,5-Trimethyl-6-oxo-1,6-dihydropyraziniodmethylat vorhanden ist (vgl. C. 1930. I. 1155), das bei der Einw. von Alkali 1,2,4-Trimethyl-5-methylen-6-oxo-1,4,5,6-tetrahydropyrazin liefert. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 4172—73. Okt. 1930. Pennsylvania, State College.)

FIEDLER.

A. E. Tschitschibabin und M. N. Schtschukina, Die Einwirkungsprodukte von Natriumamid auf 2,5-Dimethylpyrazin. (Vgl. C. 1930. I. 3193.) Das 2,5-Dimethylpyrazin gibt mit Na-Amid in schlechten Ausbeuten 3-Amino-2,5-dimethylpyrazin (I) dessen Konst. durch Überführen in 3-Oxy-2,5-dimethylpyrazin (II) mit Hilfe salpetriger Säure sichergestellt wurde. Bei der Umsetzung der Komponenten ohne Lösungsm. entsteht Tetramethylpyrazyl (III), dessen Konst. durch Oxydation zu V u. VI bewiesen wurde, sowie IV, das oxydativ zu VII u. VIII abgebaut wurde.

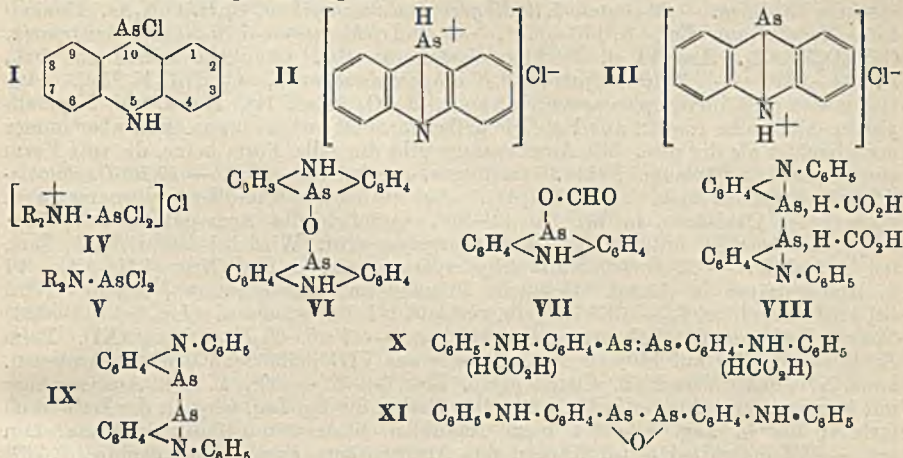


Versuche. 10,8 g Dimethylpyrazin liefern mit 15 g trockenem Xylol u. 17 g gepulvertem Na-Amid 18 Stdn. auf 160—165° erhitzt etwa 10% 3-Amino-2,5-dimethylpyrazin, C₆H₈N₂, Kp.₁₀ 119°, aus Bzl. Nadeln vom F. 111°, ll. in W., A., Ä. u. Chlf., Pikrat, F. 205° (Zers.), Chloroplatinat, Zers. über 250°, Benzoylderiv., C₁₃H₁₃ON₂, aus Bzl.-Pae., F. 109°. Mit NaNO₂ in saurer Lsg. entsteht 3-Oxy-2,5-dimethylpyrazin, aus Bzl., F. 206,5°. 20 g Dimethylpyrazin geben mit 14,5 g gepulvertem Na-Amid 4 Stdn.

auf dem Wasserbad erwärmt u. die schwerer destillablen Anteile aus A. fraktioniert 2,5,2,5-Tetramethyldipyrazyl, $C_{12}H_{14}N_4$, aus PAc., F. 67,5—68,5°, Kp.₁₀ 167°, ll. in W., A., Ä., mit Mineralsäuren rote Lsgg., Chloroplatinat, Quecksilberchlorid, $C_{12}H_{14}N_4$, 2 HgCl₂ aus A., F. 184° (Zers.). Die Oxydation der Verb. mit KMnO₄ liefert Trimethyldipyrazylcarbonsäure, $C_{12}H_{12}O_2N_4$ (V), F. 173° unter Gasentw., mit Eisensulfat rotviolette Färbung, Silbersalz u. 2,5,3-Dimethylpyrazincarbonensäure (VI), F. 114°. Als zweites Prod. der Fraktionierung aus A. (s. o.) entsteht 2,5,3-Trimethyldipyrazylmethan, $C_{12}H_{14}N_4$ (IV), aus A. lange Nadeln vom F. 135°, Kp.₉ 156—157°, Chloroplatinat, Quecksilberchlorid, $C_{12}H_{14}N_4$, 2 HgCl₂, F. 224° (Zers.), mit AgNO₃ die Verb. $C_{12}H_{14}N_4$, 2 AgNO₃, aus W. Nadeln vom F. 253° (Zers.). Die Oxydation mit KMnO₄ liefert 2,5-Pyrazindicarbonsäure, im geschlossenen Capillarrohr F. 256° u. in den Filtraten der Säure mit Phenylhydrazin das Phenylhydrazon der Säure VIII, aus verd. A., F. 173° (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 62. 1189—99. 1930.) TAUBE.

Charles Stanley Gibson, John Dobney Andrew Johnson und Dudley Cloete Vining, Die Konstitution und die Eigenschaften des 10-Chlor-5:10-dihydrophenarsazins und einiger Derivate. (Vgl. C. 1930. II. 2782.) Gegenüber den Ausführungen von KAPPELMEIER (C. 1930. I. 2397) weisen Vff. darauf hin, daß GIBSON u. JOHNSON (C. 1929. II. 2194) Elektronenformeln für 10-Chlor-5,10-dihydrophenarsazin (I) vorgeschlagen haben, daß das N-Methylderiv. von I (WIELAND u. RHEINHEIMER, C. 1921. III. 725) nicht existiert (BURTON u. GIBSON, C. 1926. I. 3053, GIBSON u. JOHNSON, C. 1928. I. 515), u. daß die Bromierung von I schon von ELSON, GIBSON u. JOHNSON (C. 1929. II. 1303) untersucht worden ist. — I wird am besten durch die Formeln II oder III wiedergegeben, die vielleicht im Gleichgewicht miteinander stehen; allerdings lassen sich auch o-choinoide Formeln diskutieren. Die Formeln mit Brückenbindung werden vorgezogen, weil As leicht in den „Oniumzustand“ übergeht u. weil sich mit ihnen die Farbigkeit von I u. die Farblosigkeit des Acetylderiv. leichter erklären läßt. Man hat also zweierlei Derivv. von I zu unterscheiden: Verb. ohne Brückenbindung, von KAPPELMEIER als wahre Dihydrophenarsazinderivv. bezeichnet, u. Verb. mit Brückenbindung, die als Salze aufzufassen sind. — Bei der Kondensation von substituierten Diphenylaminen mit AsCl₃ zu Derivv. von I macht sich in vielen Fällen Bldg. von intermediären Additionsverb. durch Farbänderungen u. Wärmeentw. bemerkbar. Die Kondensation gelingt nicht bei Verb. mit stark negativen Gruppen (o-, m- u. p-Nitrodiphenylamin, 2,4- u. 4,4'-Dinitrodiphenylamin), bei Verb. mit o-ständigem Halogen (o-Chlordiphenylamin, 2,4- u. 2,5-Dichlordiphenylamin, 2,4,2',4'-Tetrachlor- u. Tetrabromdiphenylamin), bei 2-Amino-, 2,4- u. 4,4'-Diaminodiphenylamin (im Gegensatz zu 3- u. 4-Aminodiphenylamin), bei N,N'-Diphenyl-o-phenylendiamin (ster. Hinderung), Dicyclohexylamin (nicht aromat.) u. N-substituierten Diphenylaminen (Methyl-, Acetyl-, Formyl-, Benzoylverb.). Bei der Einw. von AsCl₃ auf p-Oxydiphenylamin ließ sich nichts definiertes isolieren. — Die Kondensation der Diarylamine mit AsCl₃ verläuft wahrscheinlich analog der Cyclisierung von Diarylamin-o-arsinsäuren (C. 1928. I. 515) in der Weise, daß das Additionsprod. IV durch HCl-Abspaltung in V übergeht, das sich zum Salz II bzw. III umlagert. Eine NO₂-Gruppe verhindert die Bldg. von IV durch ihre starke Elektronegativität. Ebenso wirken N-Acylgruppen. CH₃ am N dürfte die Bldg. einer Additionsverb. begünstigen, beim Erhitzen wird aber CH₃Cl abgespalten (Bldg. von I aus N-Methyldiphenylamin u. AsCl₃; C. 1926. I. 3053). Bei o-halogenierten Diphenylaminen wird die Abspaltung von HCl aus IV durch Chelatbindung zwischen Halogen u. dem N-ständigen H verhindert. Bei den Aminoderivv., die keine Kondensation eingehen, verläuft die Anlagerung von AsCl₃ wahrscheinlich anders als bei den übrigen Diarylaminen; 2,4-Diaminodiphenylamin gibt mit AsCl₃ einen unl. Nd., o-Aminodiphenylamin gibt eine Verb. von unbekannter Zus. aus Phenyl- α -pyridylamin u. Di- α -pyridylamin u. AsCl₃ entstanden keine Verb. vom Phenarsazintypus. — Vers., Dinitroderivv. von I darzustellen, waren erfolglos. Bei der Darst. von 2,4-Dinitrodiphenylamin-6'-arsinsäure aus 2,4-Dinitrobrombenzol u. o-Aminophenylarsinsäure erfolgen leicht Explosionen. Die Säure ließ sich zum Dichlorarsin reduzieren, die Menge reichte aber zur Weiterverarbeitung nicht aus. — I reagiert in manchen Fällen wie ein Säurechlorid; ein Vers. zur Kondensation mit Na-Malonester war aber erfolglos. — Bei der Unters. der komplizierten Rk. zwischen I (bzw. dem entsprechenden Oxyd VI) u. Ameisensäure gelangten Vff. zu etwas anderen Resultaten als RASUWAJEW (C. 1929. I. 2190. 2991. II. 2683. 1930. I. 1940). Das Oxyd VI gibt beim Auflösen in Ameisensäure eine unbeständige rötlichbraune Verb. C₂₈H₂₂O₄N₂As₂ (A), die beim Erhitzen HCO₂H abspaltet u. in C₂₁H₁₅N₂As₂ (B) übergeht. [Im Versuchsteil des Originals

wird die Bezeichnung *Substanz B* nicht nur auf $C_{24}H_{18}N_2As_2$ (IX), sondern auch auf die Verb. $C_{24}H_{20}ON_2As_2$ (XI) angewandt. D. Ref.] *A* ist nicht ident. mit dem gleich zusammengesetzten 10,10'-Bis-5,10-dihydrophenarsazin. Es gibt mit A. u. konz. NH_3 an der Luft VI, mit Aceton u. konz. NH_3 unter Verschluss eine Verb. $C_{24}H_{20}ON_2As_2$, die beim Kochen mit A. in offenen Gefäßen ebenfalls in VI übergeht. *B* geht beim Kochen mit Ameisensäure u. mehrtägigem Aufbewahren der Lsg. in eine Verb. $C_{26}H_{22}O_4N_2As_2$ (*C*), über die mit alkoh. NH_3 wiederum VI liefert. Diese Umwandlungen lassen sich am besten durch die Formeln VIII für *A*, IX für *B* u. X für *C* erklären. Die Verb. $C_{24}H_{20}ON_2As_2$ ist als XI zu formulieren; sie entsteht anscheinend auch beim Erhitzen des Formiats VII. — Bezifferung von Dihydrophenarsazin s. Formel I; dieses Schema ist bei komplizierteren Verb. besser geeignet als die in der deutschen Literatur übliche anthracenartige Zählung mit As = 9, N = 10.



Versuche. 2,4-Dinitrodiphenylamin-6'-arsinsäure, $C_{12}H_{10}O_4N_3As$. Aus 2,4-Dinitrobrombenzol, o-Aminophenylarsinsäure, K_2CO_3 u. etwas Cu-Pulver in sd. Amylalkohol. Goldgelbe Nadeln aus Essigsäure, F. 223—225° (Zers.). Wl. in A., fast unl. in Aceton, W. NH_4 -Salz, goldgelbe Nadeln, wl. in W. Ca-Salz, orange Prismen. Ba-Salz, orange Tafeln. Mg-Salz, orange Nadeln. — 2,4-Dinitrodiphenylamin-6'-dichlorarsin, $C_{12}H_8O_4N_3AsCl_2$. Aus der Arsinsäure u. SO_2 in wss.-alkoh. HCl unter Zusatz von etwas Jod; orange Prismen aus Bzl., F. 151—152°. — 4-Oxydiphenylamin-6'-arsinsäure, $C_{12}H_{12}O_4NAs$. Aus p-Bromphenol, o-Aminophenylarsinsäure, K_2CO_3 u. etwas Cu in Amylalkohol. Beim Abtrennen des beim Ansäuern ausfallenden teerigen Nebenprod. darf man die Gefäßwand nicht mit dem Glasstab berühren (wichtig!). Prismen aus verd. A. Zers. bei 197—198° bei langsamem Erhitzen. Ausbeute sehr gering. — Verb. $C_{12}H_{12}N_2 + AsCl_3 + 2 HCl$ (?). Aus o-Aminodiphenylamin u. $AsCl_3$ in Tetrachloräthan. Krystalle aus Chlorbz., F. 155—157°. — 2,4-Diaminodiphenylamin. Aus 2,4-Dinitrodiphenylamin mit Eisenfeile u. Eg. in verd. A. Nadeln aus W. — m-Bromphenylarsinsäure, $C_6H_6O_3BrAs$. Aus diazotierter m-Aminophenylarsinsäure mit CuBr u. HBr. Schwach rotbraune Nadeln aus A., F. 180—181°. Ca-Salz, Nadeln. Gibt mit SO_2 in HCl bei Ggw. von HJ m-Bromphenyldichlorarsin, $C_6H_4AsCl_2Br$ (F. 8—10°, Kp.₁₈ 165°, wird rasch rötlich). Das entsprechende Oxyd ist amorph, ll. in Bzl. Vers., m-Bromphenylarsinsäure mit Anilin oder m-Bromnitrobenzol mit m-Aminophenylarsinsäure zu kondensieren, waren erfolglos. — Beim Vers., Diphenylchlorarsin mit Na-Malonester zu kondensieren, entstand mit 1 Mol. Malonester in äth. Lsg. ein krystallines Prod., das mit wss.-alkoh. KOH Diphenylarsinsäure lieferte; mit 2 Moll. Malonester in Bzl. wurde keine Säure erhalten. — Diphenylarsintrichlorid, $C_{12}H_{10}AsCl_3$. Aus Diphenylarsinsäure u. $SOCl_2$. — Verb. $C_{12}H_{10}NCl_4As = NH \langle (C_6H_4)_2 \rangle AsCl_3 + HCl$. Aus Phenarsazinsäure u. $SOCl_2$ (über Bienenwachs destilliert) in Bzl. Rote Krystalle, F. 105—106°; die Schmelze ist grün. Phenarsazinsäure reagiert mit unverd. $SOCl_2$ heftig u. verharzt. — 10-Chlor-5,10-dihydrophenarsazin (I) gibt mit HCl im Schmelzfluß bei 200—210° oder in Xylol bei Siedetemp. erhebliche Mengen $AsCl_3$ u. Diphenylamin. — 10-Cyan-5,10-dihydrophenarsazin, $C_{13}H_9N_2As$.

Aus 10,10'-Sulfato-bis-5,10-dihydrophenarsazin u. $\text{Hg}(\text{CN})_2$ in sd. Bzl. Hellgelbe Nadeln oder Tafeln aus Bzl., F. 223—224° (schwache Zers.). Zers. sich etwas beim Aufbewahren unter Bldg. von HCN . — 10-Fluor-5,10-dihydrophenarsazin, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NAsF}$. Aus 10-Aceto-5,10-dihydrophenarsazin u. HF in Eg. bei 30° in einem mit Paraffin überzogenen App. Gelbes mikrokristall. Pulver mit $\frac{1}{3}$ Mol. $\text{CH}_3\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Wird bei 250—280° dunkel, zers. sich bei 285—287°. — Verb. von 10-Jod-5,10-dihydrophenarsazin mit Bzl. 2 $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NAsJ} + \text{C}_6\text{H}_6$. Bei raschem Abkühlen erhält man Jodidihydrophenarsazin in Bzl.-freien braunen Nadeln. — 10-Rhodan-5,10-dihydrophenarsazin, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_2\text{AsS}$. Aus KCNS in A. u. I in Aceton auf dem Wasserbad. Krystallisiert aus niedrigsd. Lösungsm. meist in gelben, aus hochsd. meist nebeneinander in gelben u. roten, aus o-Dichlorbenzol u. CCl_4 nur in roten Nadeln. F. 238—240° (Zers.) bei raschem Erhitzen. — 10-Aceto-5,10-dihydrophenarsazinpikrat, $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_9\text{N}_4\text{As}$. Dunkelrote Nadeln aus Eg., F. 170—174°. — 10-Trichloraceto-5,10-dihydrophenarsazin, $\text{C}_{17}\text{H}_6\text{O}_2\text{NAsCl}_3$. Aus VI u. Trichloressigsäure in Bzl. Grünliche Tafeln aus Bzl., F. 159—160°. — 10,10'-Sulfato-bis-5,10-dihydrophenarsazin, $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2\text{SAs}_2$. Aus 10-Aceto-5,10-dihydrophenarsazin u. konz. H_2SO_4 in sd. Eg. Rotes, unl. Krystallpulver oder gelbe Nadeln aus Eg. Die gelbe Form ist swl. in organ. Fl., aber immer noch leichter als die rote. Mit Ameisensäure gibt die gelbe Form keine, die rote Form eine carminrote Färbung. Beide Formen zers. sich bei 290—295°. — 10,10'-Oxalato-bis-5,10-dihydrophenarsazin, $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2\text{As}_2$. Aus 10-Aceto-5,10-dihydrophenarsazin u. wasserfreier Oxalsäure, in Eg. bei 40—50°. Grünlichgelbe Aggregate mit $\frac{1}{2}$ $\text{CH}_3\cdot\text{CO}_2\text{H}$, das bei 130° unter einiger Zers. abgegeben wird. Wird bei 250° tiefgelb, Zers. bei 295—300°. — 10-Formiato-5,10-dihydrophenarsazin, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NAs}$ (VII). Aus VI u. Ameisensäure in Acetal. Gelbliche Prismen aus Ameisensäure + Acetal. Wird bei 110° dunkel, bei 125—130° tiefgelb, verblaßt bei 250° wieder u. schm. bei 315—320° (Zers.). Sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit. — Verb. $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{ON}_2\text{As}_2$ (XI). Beim Erhitzen von VII auf 110° an der Luft oder aus VIII beim Schütteln mit Aceton u. konz. NH_3 unter Verschuß. Citronengelb. Zers. bei 320—330°. L. in k. Ameisensäure mit carminroter, schwerer in Eg. mit gelber Farbe; die Eg.-Lsg. wird an der Luft rasch farblos; die h. Lsg. scheidet beim Abkühlen 10-Aceto-5,10-dihydrophenarsazin aus. — VI liefert bei 5-std. Kochen mit Ameisensäure Formyldiphenylamin (F. 73°) u. ein hauptsächlich aus As bestehendes braunes Prod. Beim Eintragen von VI in Ameisensäure bei 60—70° u. raschem Auflösen erhält man Verb. $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2\text{As}_2$ (VIII; Substanz A). Unbeständige dunkelrotbraune Prismen. Zerfällt beim Aufbewahren u. wird gelb. Wird bei 100—120° gelb, verblaßt bei 200° wieder; F. 320° (Zers.). Gibt mit Eg. 10-Aceto-5,10-dihydrophenarsazin (F. 221—222°). Liefert mit NH_3 u. A. an der Luft VI, mit NH_3 u. Aceton unter Verschuß XI. — Verb. $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{As}_2$ (IX). Aus VIII beim Erhitzen auf 120°, neben Ameisensäure. Leuchtend gelb. Gibt mit Br 10-Brom-5,10-dihydrophenarsazin, mit k. Ameisensäure eine carminrote Färbung. — 10,10'-Oxybis-5,10-dihydrophenarsazin (VI). Aus XI beim Kochen mit A. Gibt mit Ameisensäure erst beim Erwärmen Rotfärbung. — Verb. $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2\text{As}_2$ (X, „Substanz C“). Aus dem beim Erhitzen von VIII auf 120° erhaltenen IX durch Auflösen in h. Ameisensäure u. mehrtägiges Stehen der Lsg. Carminrot. Wird bei 190° braun, zers. sich bei 305°. Beständig gegen sd. A. u. Eg. Gibt mit wss.-alkoh. NH_3 an der Luft VI. — 10,10'-Bis-5,10-dihydrophenarsazin, $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{As}_2$. Aus VI durch kurze Einw. von sd. Ameisensäure. Gelbliche Krystalle. — Phenyl- α -pyridylamin. Aus α -Aminopyridin u. Jodbenzol. Krystalle aus Cyclohexan, F. 101—104°. Kp., 205 bis 206°. Als Nebenprod. entsteht wahrscheinlich N-Phenyl- α -pyridinimid. Aus α -Aminopyridin u. Brombenzol (TSCHITSCHIBABIN, C. 1923. III. 1021) erhielten Vff. kein Phenyl- α -pyridylamin. — Di- α -pyridylamin (vgl. TSCHITSCHIBABIN u. PREOBRAHENSKY, C. 1928. I. 1042) schm. nach Dest. im Vakuum (Kp., 177—181°) bei 79—80°, nach Krystallisation aus W. bei 95—96°. Liefert mit AsCl_3 in sd. o-Dichlorbenzol geringe Mengen einer in W. ll. As-Verb. (Zers. bei 252°). — Bei der Einw. von Chloracetylchlorid + AlCl_3 in CS_2 auf Phenyldichlorarsin entstand ω -Chloracetophenon (F. 52—55°, Kp., 130—132°). (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 49. 1006—35. 15/10. 1930. London S. E. 1. GUYS Hospital Medical School.) OSTERTAG.

H. Kiliani, Über *Digitalinum verum*. Da bei der Hydrolyse von *Digitalinum verum* (= D. v.) mit A.-haltiger, verd. HCl die Bldg. einer erheblichen Menge von Äthylzuckern veranlaßt wird, welche die Trennung der einzelnen Zucker u. ihre Identifizierung erschweren, wird als neue Spaltungssäure ein Gemisch von 35 ccm Eg.,

55 ccm W. u. 10 ccm konz. HCl verwendet. Werden n g D. v. mit $10 \times n$ ccm dieser Säure auf sd. W. erhitzt, geht fast alles in Lsg.; aus dem zurückbleibenden, z. T. erstarrten Öl u. dem Chlf.-Auszug aus der wss. Lsg. wird *Digitaligenin*, durch Erhitzen mit viel W., aus 85⁰/₁₀ig. A., langsame Krystallisation (2—3 Tage), in befriedigender Ausbeute gewonnen. — Aus der vom Chlf. abgetrennten wss. Zuckerlsg. wurde mittels Ag_2CO_3 die HCl entfernt; doch konnte daraus nach Konz. bisher *Digitalose* als solche krystallin. nicht erhalten werden. — Zur Verarbeitung der ursprünglichen Zuckerlsg. auf *Digitalonsäure* wird die von HCl befreite Zuckerlsg. zur Entfernung der Essigsäure eingedampft, mit W. auf $6 \times 0,5 n$ g verd., die Lsg. mit $0,425 \times 0,5 n$ ccm Br (= $1,5 \times$ theoret. Menge) versetzt, nach 24-std. Stehenlassen mit $\frac{1}{2}$ Vol. W. verd. u. mit Ag_2CO_3 ohne Erhitzen von HBr befreit. An Stelle von Ba-Benzolat für solche Br-Oxydationen als Zusatz zur Erhöhung der Ausbeute (vgl. HUDSON u. ISBELL, C. 1929. II. 2660) dürfte Ba-Acetat vorzuziehen sein. Aus dem Säuresirup wird durch das 3-fache Vol. von 1 ccm 95⁰/₁₀ig. A. + 4 ccm Ä. *Digitalonlacton* (40⁰/₁₀ der Theorie) erhalten, der Rest in die Ba-Salze übergeführt u. die konz. Lsg. mit 50⁰/₁₀ig. A. gesätt.: Auskrystallisation von *d-gluconsaurem Ba.* — In einem Anhang wird auf Fehler in dem Buch von HAWORTH (The constitution of sugars; London 1929) hingewiesen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 2866—69. 12/11. 1930. Freiburg i. Br., Univ.) BUSCH.

L. Kofler und H. Raum, *Über die Fällbarkeit verschiedener Saponine durch Sterine.* Heiße 1⁰/₁₀ig. Lsg. von selbst hergestelltem Roßkastaniensaponin in 80⁰/₁₀ig. A. gab mit h. 1⁰/₁₀ig. Cholesterinlsg. in 96⁰/₁₀ig. A. auch beim Abkühlen u. längerem Stehen keine Fällung, ebensowenig mit einer Lsg. von Cholesterin in Aceton. Auch MERCK'sches Roßkastaniensaponin wird durch Cholesterin nicht gefällt. Keine Fällung, auch bei Zusatz 1⁰/₁₀ig. Cholesterinlsgg. zu Lsgg. von *Quillajasäure* in absol. A., von *Quillajasapotoxin* in 90⁰/₁₀ig. A. oder mit einem aus Quillajarohsaponin gewonnenen *Prosapogenin*. Durch Cholesterin nicht gefällt werden ferner die Saponine aus Gypsophila: *α -Hederin*, *Senegin* (MERCK), *Convallarin* (MERCK), *Sapindusaponin* (MERCK), Saponin (STHAMER), selbst hergestelltes *Herniariasaponin* u. *Elatiorsaponin*; geringer Nd. bei *Primulasäure*. Die Fällbarkeit durch Cholesterinlsg. ist also keine allgemeine Eig. der Saponine. Durch Capillaranalyse mittels eines nahe dem unteren Ende eine Cholesterinschranke tragenden Filtrierpapierstreifens (vgl. KOFLER, FISCHER u. NEWESELY, C. 1930. I. 1339) läßt sich auch bei den durch Cholesterin nicht fällbaren Saponinen ein gewisses Cholesterinbindungsvermögen nachweisen; mit Ausnahme von Digitonin werden jedoch die entstehenden Verbb. schon durch Ä., zum Teil auch durch sd. W. (Roßkastaniensaponin u. Sapotoxin) gespalten. Kein Zusammenhang zwischen Cholesterinbindungsvermögen u. Hämolysewrkg. der Saponine. *Ergosterinlsgg.* lieferten mit den untersuchten Saponinen keine Fällungen, eine Ergosterinschranke hielt aber im Capillarstreifen Saponin fest. Lsgg. von Quillajasaponin u. Roßkastaniensaponin werden durch α - u. β -Naphthol, Terpeneol u. Phenol nicht gefällt. *Urson* gibt weder mit *Digitonin*, noch mit anderen Saponinen eine Fällung u. hält auch als Schranke im Filtrierpapierstreifen die Saponine nicht zurück. (Biochem. Ztschr. 219. 335—40. 1930. Innsbruck, Univ.) KRÜGER.

Walter A. Jacobs und Elmer E. Fleck, *Die partielle Dehydrierung von α - und β -Amyrin.* Vff. übertragen die von RUIZICKA in die Terpenchemie mit Erfolg eingeführte Dehydrierungsmethode mittels S auf die Sapogenine, Harzalkohole u. die Aglucone der Herzgifte. Zunächst studieren Vff. das Verh. von α - u. β -Amyrin aus Elemi-Gummi u. ihrer *Benzoate* beim Erhitzen mit gleichen Gewichtsmengen S auf 200—210⁰ bzw. 220—230⁰ in N_2 -Atmosphäre. Die beiden Amyrine verhalten sich dabei völlig verschieden. β -Amyrin u. sein *Benzoat* gibt dabei S-haltige Verbb. von der Zus. $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{OS}$ (I) bzw. $\text{C}_{27}\text{H}_{48}\text{O}_2\text{S}$ (II), welche 3 Moll. H_2 weniger enthalten als die Ausgangsstoffe. II entsteht in besserer Ausbeute u. läßt sich durch Verseifung in I überführen. Umgekehrt liefert I bei der Benzoylierung II. Die sekundäre Carbinolgruppe des β -Amyrins ist also in I noch erhalten. Neue Doppelbindungen sind weder in I, noch in II nachweisbar. Der S wird durch alkoh. KOH nicht abgespalten, liegt also wahrscheinlich in Gestalt eines Thiophenrings vor. Dagegen wird er durch Oxydation leicht entfernt. Für die Oxydationsverss. wurde das *Benzoat* verwendet, um die sekundäre OH-Gruppe unberührt zu lassen. Mit KMnO_4 in Eg. entstehen die *Benzoate* von zwei neutralen Oxydationsprodd., die sich am besten erst nach der Verseifung trennen lassen. Das eine ist ein *Keton* $\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{O}_3$ (III), welches noch die sekundäre Carbinolgruppe des β -Amyrins enthält. Bei der Red. nach CLEMMENSEN wird 1 O durch H_2 ersetzt. Die Funktion des 3. O-Atoms

bleibt ungeklärt. Auch von konz. Alkalien wird die Substanz nicht gespalten. Das 2. Oxydationsprod. ist ein *Lacton* $C_{30}H_{44}O_4$ (IV), welches gleichfalls noch die sekundäre Carbinolgruppe des β -Amyrins enthält, aber von 5%_{ig.} alkoh. KOH nicht hydrolysiert wird. Erst mit 10%_{ig.} KOH bei 130° findet die Verseifung zu der einbas. Säure $C_{30}H_{46}O_5$ statt. Während IV katalyt. nicht hydrierbar ist, nimmt III H_2 auf, wobei ein Gemisch von Isomeren gebildet wird, in denen 2 O-Atome durch H_2 ersetzt sind.

Bei der Dehydrierung von α -Amyrin u. seinem Benzoat mit S tritt eine wesentlich stärkere Verkohlung ein, als bei den β -Isomeren, u. es resultieren in beiden Fällen S-freie Verb.: $C_{20}H_{38}O$, bzw. ihr Benzoat $C_{37}H_{52}O_2$, welche ein H_2 weniger enthalten, als die Ausgangsstoffe. Charakterist. für das *Dehydro- α -amyrin* ist seine hohe Drehung, $[\alpha]_D = +358^\circ$, u. die indigoblaue Färbung bei der LIEBERMANNschen Cholesterinrk. Es enthält gleichfalls die sekundäre Carbinolgruppe des Ausgangsmaterials u. läßt sich daher mit CrO_3 zum *Dehydro- α -amyron* oxydieren.

Versuche. Benzoat $C_{37}H_{48}O_2S$, aus β -Amyrinbenzoat mit S 4 Stdn. bei 220 bis 230°. Isolierung des Prod. durch Extraktion mit Bzl. u. Fraktionierung im Hochvakuum. Aus Bzl. mit CH_3OH Prismen vom F. 224—225°, $[\alpha]_D^{25} = +96^\circ$ (Pyridin; $c = 1,017$). Gibt bei der LIEBERMANNschen Cholesterinrk. bernsteinfarbige Lsg., in der Wärme rötlichbraun. Läßt sich nicht weiter acylieren. — Daraus durch Verseifung mit 10%_{ig.} alkoh. KOH in 5 Stdn. Verb. $C_{30}H_{44}OS$ (I), aus A. Nadeln vom F. 200—201°, $[\alpha]_D^{30} = +88^\circ$ (Pyridin; $c = 1,017$). Gibt bei der Cholesterinrk. kirschrote Färbung, in der Wärme gelblichgrün. *Lacton* $C_{30}H_{44}O_4$ (IV), aus dem Benzoat von I mit $KMnO_4$ in Eg. u. Verseifung des Prod. mit 10%_{ig.} alkoh. KOH. Abtrennung des Ketons III durch wiederholte Krystallisation aus CH_3OH , wobei III in Lsg. bleibt. Prismen vom F. 299 bis 300° (Zers.), $[\alpha]_D^{30} = -14^\circ$ (Pyridin; $c = 1,01$). Durchweg II. Gibt bei der Cholesterinrk. rötlichbraune Färbung. — *Acetat*, $C_{32}H_{46}O_5$, aus verd. A. Platten vom F. 269 bis 271°. — *Benzoat*, $C_{37}H_{48}O_5$, aus A. Nadeln vom F. 292—293°. — *Säure* $C_{30}H_{46}O_5$, aus IV mit 10%_{ig.} alkoh. KOH 3 Stdn. bei 120—130°. Aus A. mit W. oder aus Aceton Prismen vom F. 238—239°, $[\alpha]_D^{22} = +96^\circ$ (Pyridin; $c = 1,030$). — *Keton* $C_{30}H_{46}O_3$ (III), aus den Mutterlaugen von IV. Aus Ä. lange, dünne Nadeln vom F. 274—275°, $[\alpha]_D^{26} = -127^\circ$ (Pyridin; $c = 1,023$). Gibt bei der Cholesterinrk. orangefelbe Färbung. — *Oxim* von III, $C_{30}H_{47}O_3N$, aus Aceton Prismen vom F. 234—236° (Zers.). — *Acetat* von III, $C_{32}H_{48}O_5$, aus A. mit W., F. 231—232°. — *Benzoat* von III, $C_{37}H_{50}O_5$, aus A. mit W., dann aus A. Nadeln vom F. 261—262°, $[\alpha]_D = -77^\circ$ (Pyridin; $c = 1,003$). Wird von $KMnO_4$ in Eg. nicht mehr angegriffen. — Bei Red. von III in Eg. mit amalgamiertem Zn u. HCl entstand ein Prod. vom F. 155—160°, dessen Einheitlichkeit zweifelhaft ist. Bei der Hydrierung von III mit einem Pt-Oxydkatalysator in A. entstand unter Aufnahme von 4 H_2 ein Isomergemisch vom F. 200—202° bzw. 207—226°, dessen Zus. etwa der Formel $C_{30}H_{50}O$ entspricht. Die Substanz reagiert nicht mit NH_2OH , läßt sich aber benzoylieren.

Benzoat des Dehydro- α -amyrins, $C_{37}H_{52}O_2$, aus α -Amyrinbenzoat mit S 6 Stdn. bei 220—230°. Aus Ä., dann aus A., schließlich aus Aceton Platten vom F. 171—172°, $[\alpha]_D^{23} = +305^\circ$ (Pyridin; $c = 1,007$). Gibt bei der Cholesterinrk. hellblaue Färbung, in der Hitze indigoblau. — Entsteht auch bei der Dehydrierung von α -Amyrin selbst bei 200—210° in 5 Stdn. u. folgender Benzoylierung. — *Dehydro- α -amyrin*, $C_{30}H_{48}O$, aus Aceton mit W. lange, dünne Nadeln vom F. 162—163°, $[\alpha]_D^{22} = +358^\circ$ (Pyridin; $c = 1$). *Dehydro- α -amyron*, $C_{30}H_{46}O$, aus vorst. Verb. mit CrO_3 in sd. Eg. in 30 Min. Aus CH_3OH Platten vom F. 133—134°, $[\alpha]_D^{20} = +412^\circ$ (Pyridin; $c = 0,87$). Gibt bei der Cholesterinrk. hellviolette Färbung, in der Wärme allmählich grün. — α -Amyron, $C_{30}H_{48}O$, F. 124°, $[\alpha]_D^{25} = +119^\circ$ (Pyridin; $c = 1,007$). — *Dehydro- α -amyronoxim*, $C_{30}H_{47}ON$, aus CH_3OH Nadeln vom F. 233—235°. (Journ. biol. Chemistry 88. 137—52. Aug. 1930.)

OHLE.

Walter A. Jacobs und Elmer E. Fleck, *Saponine*. V. Die partielle Dehydrierung des *Hederagenins*. (IV. vgl. C. 1926. II. 2436; vgl. auch vorst. Ref.) *Hederageninmethylester* liefert bei der Dehydrierung mit S nur sehr geringe Ausbeuten eines S-haltigen Rk.-Prod. Wesentlich günstiger liegen die Verhältnisse bei dem *Hedraganmethylester*, der aus dem *Hederageninmethylester* durch Oxydation zu dem Keton $C_{31}H_{46}O_3$, *Hedragansäuremethylester*, u. Red. desselben nach CLEMMENSEN entsteht. Die bei der Dehydrierung dieses *Hedragansäuremethylesters* erhaltene Verb. $C_{31}H_{44}O_2S$ (I), welche also 3 H_2 weniger besitzt, als das Ausgangsmaterial, ist gegen verseifende Agenzien ebenso resistent, wie der *Hederageninmethylester* u. das Ausgangsmaterial. Der S wird auch hier durch Alkalien nicht entfernt. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Eg. entstehen

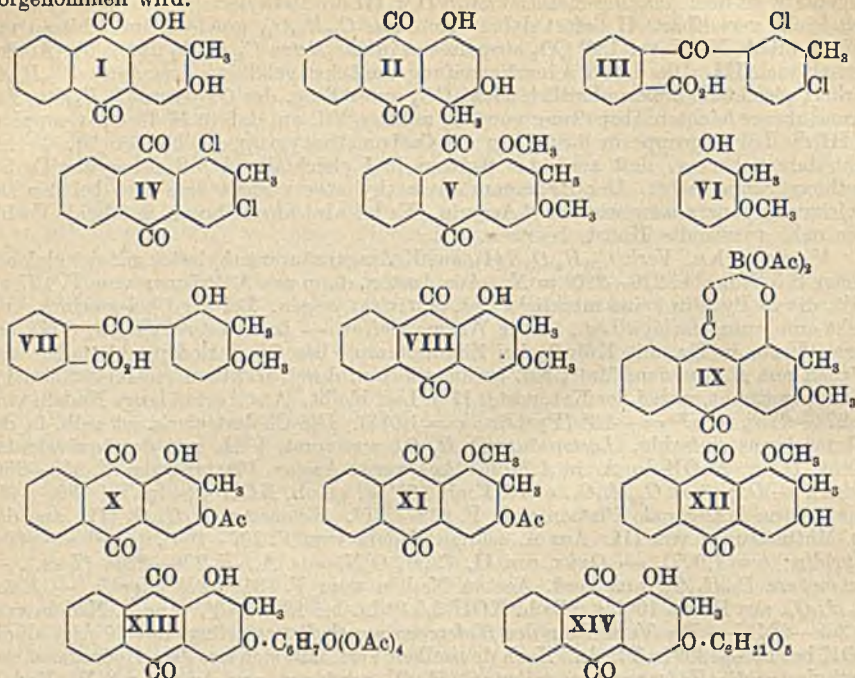
2 S-freie Verb., der *Ketonsäureester* $C_{31}H_{46}O_4$ (II), u. ein *Lacton* $C_{31}H_{44}O_5$ (III). Im Gegensatz zu dem Ausgangsmaterial ist in II u. III die Methylestergruppe außerordentlich leicht verseifbar. II liefert dabei eine *Säure* $C_{30}H_{44}O_4$, welche beim Erhitzen mit 10%/ig. alkoh. KOH auf 130° CO₂ abspaltet u. in das *Keton* $C_{29}H_{44}O_2$ übergeht. Analog verhält sich III. Die durch seine Verseifung zunächst gebildete *Lactonsäure* $C_{30}H_{42}O_5$ verliert gleichfalls außerordentlich leicht CO₂ unter Bldg. der *Oxysäure* $C_{29}H_{44}O_4$. Auf Grund dieser leichten Abspaltung von CO₂ nehmen Vff. an, daß in II die CO-Gruppe u. in III die Lactongruppe in β -Stellung zur Carbo-methoxygruppe gebunden ist. Ferner geht daraus hervor, daß auch das S-Atom in I gleichfalls in β -Stellung zur Carbo-methoxygruppe steht. Der Hedragansäuremethylester verhält sich also bei der Dehydrierung ganz analog wie das β -Amyrin. Es ist also anzunehmen, daß beide Verb. eine nahe verwandte Konst. besitzen.

Versuche. Verb. $C_{31}H_{44}O_2S$ (I), aus Hedragansäuremethylester mit der gleichen Menge S 5 Stdn. bei 210—220° in N₂. Aus Aceton, dann aus A. Prismen vom F. 137 bis 138°, die in Pyridin keine merkliche opt. Aktivität zeigen. Bei der Cholesterinrk. entsteht eine orangefarbige Lsg., in der Wärme tiefrot. — *Lactonester* $C_{31}H_{44}O_5$ (III), aus vorst. Verb. in Eg. mit KMnO₄ bei Zimmertemp. Die Oxydationsprod. fallen aus, werden mit A. aus dem MnO₂-Nd. herausgelöst u. durch fraktionierte Krystallisation aus Lg. getrennt, wobei der Ketonester II in Lsg. bleibt. Aus Aceton lange Nadeln vom F. 274—275°, $[\alpha]_D^{25} = -16^\circ$ (Pyridin; $c = 1,017$). Die Cholesterinrk. ist gelb, in der Wärme bernsteinfarbig. *Lactonsäure* $C_{30}H_{42}O_5$, aus vorst. Verb. mit der äquivalenten Menge 0,1-n. NaOH in A. in 4 Stdn. Aus verd. Aceton Platten vom F. 255—256° (Zers.). — *Oxysäure* $C_{29}H_{44}O_4$, aus III mit 10%/ig. alkoh. KOH 4 Stdn. bei 130—140°. Aus Aceton hexagonale Platten vom F. 209—210°. *Ketonester* $C_{31}H_{46}O_4$ (II), aus den Lg.-Mutterlaugen von III. Aus Ä. seidige Nadeln vom F. 202—204°, $[\alpha]_D^{25} = -184^\circ$ (Pyridin; $c = 1,027$). — *Oxim* von II, $C_{31}H_{47}O_4N$, aus A., F. 236—237° (Zers.). — *Ketonsäure* $C_{30}H_{44}O_4$, aus verd. Aceton Nadeln vom F. 184—185° (Zers.). — *Keton* $C_{29}H_{44}O_2$, aus II mit 10%/ig. alkoh. KOH 3,5 Stdn. bei 130—140°. Aus Ä. Nadeln vom F. 262—264°. — Die Verseifung des *Hedrageninmethylesters* gelingt mit 10%/ig. alkoh. KOH bei 120—130° in 5 Stdn. Nach demselben Verf. läßt sich aus dem Hedragansäuremethylester die *Hedragansäure* selbst, $C_{30}H_{46}O_2$, gewinnen, aus Aceton mit W. Nadeln vom F. 242—243°. (Journ. biol. Chemistry 88. 153—61. Aug. 1930. New York, ROCKEFELLER-Inst. for Medical Research.)

OHLE.

Elfed Thomas Jones und Alexander Robertson, Synthesen von Glucosiden. V. *Zwei neue Synthesen von Rubiadin und Synthesen von 1-O-Methylrubiadin und Rubiadinglucosid.* (IV. vgl. C. 1930. II. 2763.) Um endgültig zwischen den beiden Formeln I u. II für *Rubiadin* zu entscheiden, stellen Vff. I auf zwei verschiedenen Wegen dar. 1. *2,6-Dichlortoluol* liefert bei der Kondensation mit Phtalsäureanhydrid *2,4-Dichlor-3-methylbenzophenon-2-carbonsäure* (III), welche mit H₂SO₄ u. Borsäure Ringschluß zum *1,3-Dichlor-2-methylantrachinon* (IV) erleidet. Der nächste Schritt, der Austausch der beiden Cl-Atome durch OCH₃ zum *1,3-Dimethoxy-2-methylantrachinon* (V) verläuft mit sehr schlechter Ausbeute. Das daraus durch Entmethylierung erhaltene Phenol u. sein Diacetat erwiesen sich ident. mit dem natürlichen *Rubiadin*. — 2. *2-Methoxy-6-nitrotoluol* wird zu *6-Methoxy-o-toluidin* reduziert, dieses nach Diazotierung zu *6-Methoxy-o-kresol* (VI) verkokt u. mit Phtalsäureanhydrid kondensiert, wobei als einziges Prod. *2-Oxy-4-methoxy-3-methylbenzophenon-2-carbonsäure* (VII) entsteht. Dieses gibt beim Ringschluß *1-Oxy-3-methoxy-2-methylantrachinon* (VIII), dessen Methylierung zum *O-Dimethylrubiadin* (V) führte. Die Konst. von VIII wird durch Bldg. eines *Diacetoborats* (IX) gestützt. Die von BARROWCLIFF u. TUTIN (Journ. chem. Soc., London [91] [1907]. 1907) als *O-Dimethylrubiadin* angesprochene Verb. vom F. 181° ist höchst wahrscheinlich unreines 3-O-Methylrubiadin gewesen. — Zur Synthese von *1-O-Methylrubiadin* wird *Rubiadin* mit *Boressigsäureanhydrid* in das *Diacetoborat des 3-O-Acetylubiadin*s übergeführt, welches durch W. zum *3-O-Acetylubiadin* (X) hydrolysiert wird. Aus diesem geht durch Methylierung mit CH₃J u. Ag₂O *3-Acetoxy-1-methoxy-2-methylantrachinon* (XI) hervor, welches zum *1-O-Methylrubiadin* (XII) hydrolysiert wird. Dieses ist ident. mit dem natürlich vorkommenden Methyläther des *Rubiadins*. — Mit *Acetobromglucose* kuppelt *Rubiadin* in Aceton u. in Ggw. von NaOH zum *3-(Tetracetyl- β -glucosidoxyl)-1-oxy-2-methylantrachinon* (XIII), welches bei der Verseifung das natürliche *Rubiadinglucosid* liefert. Die Stellung der Zuckergruppe wird durch Methylierung von XIII u. Hydrolyse zu XII bewiesen. Zwei Zuckerreste treten in das *Rubiadin* nur dann ein, wenn die Kondensation mit

einem großen Überschuß von Acetobromglucose in Chinolin u. in Ggw. von Ag_2O vorgenommen wird.

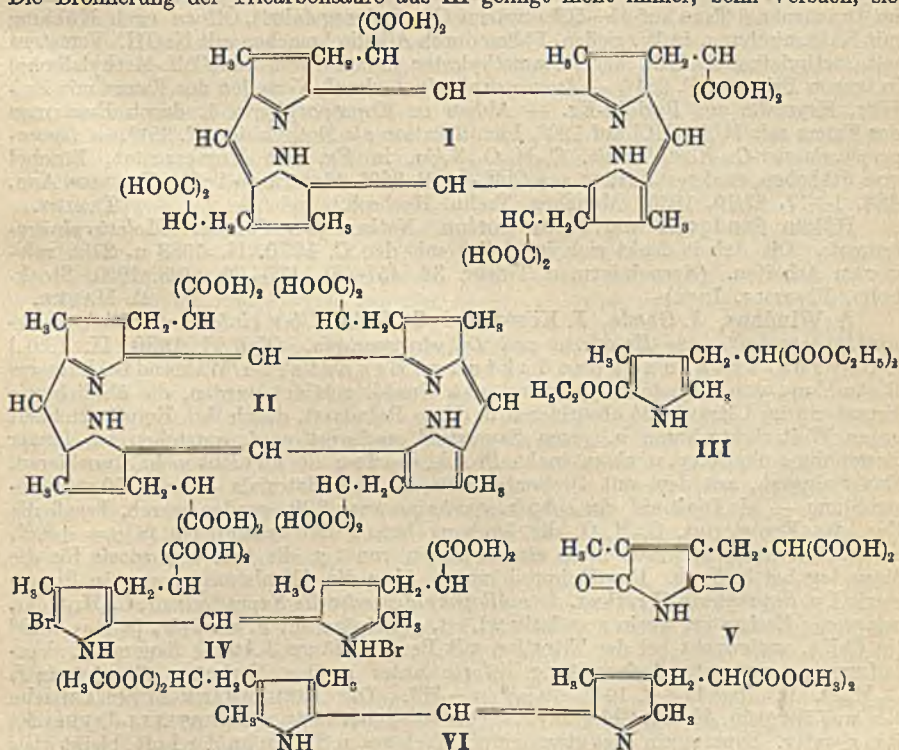


Versuche. 2,4-Dichlor-3-methylbenzophenon-2'-carbonsäure, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{Cl}_2$ (III), aus Eg. rhomb. Prismen vom F. 144—145°, mäßig l. in h. A. oder Bzl. unl. in W. — 1,3-Dichlor-2-methylanthrachinon, $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_2\text{Cl}_2$ (IV), aus A. hellgelbe rhomb. Prismen vom F. 172°. — 1,3-Dimethoxy-2-methylanthrachinon (O-Dimethylrubiadin), $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (V), aus vorst. Verb. mit CH_3ONa in sd. CH_3OH 12 Stdn. u. Nachmethylierung des Rk.-Gemisches mit Ag_2O u. CH_3OH in sd. Aceton. Aus CH_3OH gelbe Nadeln vom F. 158°. — 2-Nitro-6-methoxytoluol, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3\text{N}$, aus CH_3OH Prismen vom F. 52°. — 6-Methoxy-o-tolidin, rotbraunes Öl. Acetylderiv., $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}$, aus W. seidige Nadeln vom F. 117°. 6-Methoxy-o-kresol, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$ (VI), aus PAc. hexagonale Platten vom F. 47°, Kp.₂₀ 164 bis 165°, ll. in A., Ä., Bzl., gibt keine FeCl_3 -Rk. — 2-Oxy-4-methoxy-3-methylbenzophenon-2'-carbonsäure, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_5$ (VII), aus Bzl., dann aus Eg. rhomb. Platten vom F. 161—162°, mäßig l. in h. A. Gibt mit FeCl_3 kirschrote Färbung. — 1-Oxy-3-methoxy-2-methylanthrachinon (3-O-Methylrubiadin, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (VIII), aus Eg. gelbe lange, rechteckige Platten vom F. 186°, wl. in A., rot l. in alkoh. NaOH. Acetat, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_6$, aus Eg. + CH_3OH hellgelbe Nadeln vom F. 200°. — 1-Oxy-3-methoxy-2-methylanthrachinondiäcetylborat, $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_4 \cdot \text{B}(\text{OCOCH}_3)_2$ (IX), orangefarbene hexagonale Prismen. — 1,3-Dioxy-2-methylanthrachinon (Rubiadin) (I), $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}_4$, aus Eg. gelbe rechteckige Platten, aus A. dünne längliche rechteckige Platten vom F. 200°. Diacetat, aus A. hellgelbe Nadeln vom F. 225°. — 1-Oxy-3-acetoxy-2-methylanthrachinondiäcetylborat, Rosetten dünner orangefarbiger Nadeln. 3-O-Acetylubiadin, $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_5$ (X), aus A. + Eg. gelbe Nadeln vom F. 191°. — 3-Acetoxy-1-methoxy-2-methylanthrachinon, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_5$ (XI), aus CH_3OH + Aceton lange gelbe Nadeln vom F. 174°. — 3-Oxy-1-methoxy-2-methylanthrachinon (1-O-Methylrubiadin), $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (XII), aus CH_3OH gelbe Nadeln, aus Eg. gelbe Platten vom F. 291°. Gibt mit verd. Na_2CO_3 -Lsg. Rotfärbung. — 3-(Tetracetyl- β -glucosidoxy)-1-oxy-2-methylanthrachinon, $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{O}_{13}$ (XIII), aus A. dünne gelbe Nadeln vom F. 230°, rot l. in alkoh. NaOH. — 3- β -Glucosidoxy-1-oxy-2-methylanthrachinon (Rubiadin-glucosid), $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_9$ (XIV), aus A. dünne gelbe Nadeln vom F. 270—271°. — Pentacetat, $\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{O}_{14}$, aus A. dünne hellgelbe Nadeln vom F. 237°. — 3-(Tetracetyl- β -glucosidoxy)-1-methoxy-2-methylanthrachinon, $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_{13}$, aus CH_3OH dünne hellgelbe Stäbchen vom F. 186°. — 1,3-Di-(tetracetyl- β -glucosidoxy)-2-methyl-

anthrachinon, $C_{14}H_{10}O_2$, aus A. + Eg. dünne hellgelbe Nadeln vom F. 248°. (Journ. chem. Soc., London 1930. 1699—1709. Juli. London, Univ.)

OHLE.

H. Fischer und Reinhold Siebert, *Synthese des Isouroporphyrins I*. XXXIV. Mitt. über *Porphyrynsynthesen*. (XXXIII. vgl. C. 1930. II. 3579; vgl. auch 1927. II. 1707.) Isouroporphyrin 2 (l. c.) hat nach der Synthese, durch Ameisensäureeinw. auf 4,4'-Dimethyl-3,3'-di- β -methylmalonsäuredipyrrylmethan-5,5'-dicarbonsäure, die Konst.-Formel II; danach war für das natürliche Uroporphyrin die Formel I wahrscheinlich, denn bei der Decarboxylierung entsteht daraus Koproporphyrin (C. 1927. I. 456). Analog der Synthese des Koproporphyrins wird in vorliegender Arbeit die Synthese von I durchgeführt. Dazu war aus 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-methylmalonesterpyrrol (III) das Methen herzustellen, was infolge der leichten CO_2 -Abspaltung von Malonsäuren auf große Schwierigkeiten stoßen mußte. Die alleinige Verseifung der α -Carbäthoxygruppe von III konnte nicht erreicht werden, ebensowenig die partielle Veresterung der zugrundeliegenden Tricarbonsäure (vgl. C. 1925. II. 1429). Durch Bromierung von III konnte das Methen IV gewonnen werden, das durch Ester u. Metallkomplexsalze charakterisiert wird, u. das bei schonender Methode, Einw. von Ameisensäure-HBr I in geringer Ausbeute liefert, während unter der Einw. von Eg.-HBr u. in der Bernsteinschmelze nur Koproporphyrin 1 erhalten wird. I ist spektroskop. von Uroporphyrin verschieden, stimmt jedoch mit II überein, sein Methylester gibt mit Uroporphyrin- u. mit II-Ester Misch-F.-Depression, es ist demnach sicher verschieden von Uroporphyrin u. es wird als Isouroporphyrin 1 bezeichnet. Aus II wie auch aus Uroporphyrin erhält man bei der Oxydation Carboxyhämaminsäure V, letztere kann nach vorliegender Synthese von I nicht alle Carboxylgruppen in Malonsäurekonfiguration enthalten, sondern zum Teil dürften Bernsteinsäurereste als β -Seitenreste vorhanden sein, womit auch die verschiedene Haftfestigkeit der Carboxylgruppen in Uro- u. Iso-uroporphyrin u. ihre spektroskop. Verschiedenheit eine Erklärung findet. Auch für Konchoporphyrin (C. 1930. II. 3574), das dem Uroporphyrin spektroskop. näher steht, ist danach die gleiche 1,4-Stellung der fünften Carboxylgruppe wahrscheinlich. — Die Bromierung der Tricarbonsäure aus III gelingt nicht immer, beim Versuch, sie



wieder zu verestern, entsteht Methen VI, was nur auf Bldg. von Ameisensäure beruhen kann, die aus der Tricarbonsäure entstammen muß, wenn nicht eine Dehydrierung von Methylalkohol vorliegt, da mit A.-HCl kein Methen entsteht.

Versuche. 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxyppyryl-3- β -methylmalonsäure (entsprechend III), $C_{13}H_{17}O_6N$, durch Kochen von 7 g III mit 2,5 g NaOH in 80 ccm A., 4 Stdn.; ausgefallenes Di-Na-Salz, in W. gel., mit H_2SO_4 bei Kongork. fällen, F. 192° aus Eg. — 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxyppyryl-3- β -methylmalonsäure-dimethylester, $C_{15}H_{21}O_6N$, mit 50/10 iger methylalkoh. HCl aus vorigem in der Kälte, F. 127° aus Methylalkohol. — 2,4-Dimethyl-5-carboxypyrryl-3- β -methylmalonsäure, $C_{11}H_{13}O_6N$, aus dem Trinatriumsalz bei -5° mit HCl bei Kongoreaktion. Krystallisiert aus Ä., Zers. ab 85°. — Veresterung des Trinatriumsalzes in W. mit der für 2 Carboxylgruppen berechneten Menge Dimethylsulfat führte zum Trimethylester, $C_{11}H_{19}O_6N$, F. 125° aus A. — 2,4,2',4'-Tetramethyl-3,3'-dimethylmalonsäuremethylesterpyromethenchlorhydrat (entsprechend VI), $C_{25}H_{33}O_6N_2Cl$, aus der Tricarbonsäure durch Einw. von k. methylalkoh. HCl, nach 2 Tagen Abdampfen im Vakuum bei 40°, aus Methylalkohol goldgelbe Nadeln, Zers. 211°. — 4,3',5'-Trimethyl-5-brom-3,4'-di- β -methylmalonsäurepyromethenbromhydrat, $C_{20}H_{22}O_6N_2Br_2$, IV, durch Bromieren der Carbonsäure unter Kühlung in Eg. mit der gleichen Menge Br, aus Eg. gelbe Nadeln, Zers. 181°. Tetramethylester, $C_{24}H_{30}O_6N_2Br_2$, aus Methylalkohol derbe Prismen, Zers. 202°; die freie Base, $C_{24}H_{28}O_6N_2Br_2$ durch Zerlegen des Bromhydrats in Chlf. mit Sodalsg., aus Methylalkohol gelbe Nadeln. F. 113°. Cu-Komplexsalz, $C_{46}H_{54}O_{16}N_4Br_2Cu$, lange derbe Nadeln mit metall., grünlichem Oberflächenglanz aus Chlf.-Methylalkohol, F. 152°. — Zn-Komplexsalz, derbe Spieße mit metall. Oberflächenglanz aus Methylalkohol, Zers. 149°. Ni-Salz, derbe Nadeln mit metall. Oberflächenglanz aus Chlf.-Methylalkohol, Zers. 147°. Cd-Salz, aus Chlf.-Methylalkohol derbe Krystalle mit metall. Glanz, Zers. 115°. Mn-Salz, aus Chlf.-Methylalkohol metall. glänzende Nadeln, Zers. 153°. Co-Salz, aus Chlf.-Methylalkohol derbe Krystalle mit bläulichem Oberflächenglanz, Zers. 151°. — Über negative Verss., I aus IV zu erhalten, vgl. Original. — *Isouroporphyrinester 1* (entsprechend I), $C_{48}H_{54}O_{16}N_4$, 3 g IV werden mit 30 ccm mit HBr gesätt. Ameisensäure im Druckrohr 6 Tage auf 45–50° erwärmt (Explosionsgefahr!), Öffnen nach Kühlung mit Kältemischung, in W. gießen, Fälln durch Alkalischnachen mit NaOH. Verestern mit methylalkohol. HCl, der Octamethylester krystallisiert aus Chlf.-Methylalkohol in langen Prismen, F. 284°. — *Isouroporphyrin 1*, durch Verseifen des Esters mit Eg.-HBr, Krystalle aus Pyridin-Eg. — Abbau zu Koproporphyrin 1, durch Erwärmen des Esters mit 10/10 g. HCl auf 180°, Identifikation als Methylester, F. 251°. — *Isouroporphyrinester-Cu-Komplexsalz*, $C_{48}H_{52}O_{16}N_4Cu$, in Eg. mit Kupferacetat, Büschel von Stäbchen, umkrystallisiert aus Chlf.-Ä., F. 289°, Sintern ab 280°. (LIEBIGS ANN. 483. 1–17. 27/10. 1930. München, Techn. Hochsch.)

REIBS.

Håkan Sandqvist und John Gorton, *Notizen über Sterine. Cholesterylnitrobenzoate*. Die Arbeit deckt sich inhaltlich mit den C. 1930. II. 1088 u. 2785 referierten Arbeiten. (Svensk farmac. Tidskr. 34. 457–61. 477–79. 20/8. 1930. Stockholm, Pharmaz. Inst.)

E. MAYER.

A. Windaus, J. Gaede, J. Köser und G. Stein, *Über einige krystallisierte Bestrahlungsprodukte aus Ergosterin und Dehydroergosterin*. (Vgl. C. 1930. II. 1391.) I. Überbestrahlungsprodukte aus Ergosterin. Während bei kürzerer Bestrahlung von Ergosterin physiolog. akt. Prodd. gebildet werden, die ähnlich wie Ergosterin im Ultraviolett absorbieren u. deren Reindarst. durch ihre Empfindlichkeit gegen Weiterbestrahlung u. gegen Sauerstoff erschwert wird, entstehen bei langer Bestrahlung physiolog. u. chem. inakt. Prodd., die über 250 μ nicht mehr absorbieren. Das Rohprod., aus dem mit Digitonin etwa 4% des Materials — nach 50-std. Bestrahlung — als *Digitonid des Dihydroergosterins* ausgefällt worden waren, besaß die Zus. des Ergosterins, $C_{27}H_{42}O$, die Drehung betrug durchschnittlich $[\alpha]_D = +8,3^\circ$. Antirachit. wirksam waren nicht einmal Dosen von 1 g, die tox. Grenzdosis für die Maus lag bei 0,25 mg. Das Rohprod. wurde über die Allophansäureester in Suprasterin I u. Suprasterin II zerlegt. Der *Allophansäureester des Suprasterins I*, $C_{29}H_{44}O_5N_2$, aus wenig Essigester, worin er relativ wl. ist, gelatinöse M., F. ca. 219°, $[\alpha]_D = -40^\circ$ (in Chlf.), verbraucht bei der Titration mit Benzopersäure 3 Atome Sauerstoff. Verseifung u. geeignete Aufarbeitung lieferte unter großen Verlusten *Suprasterin I*, $C_{27}H_{42}O$, II. Nadeln, F. 104°, $[\alpha]_D^{18} = -76^\circ$. Die LIEBERMANN-BURCHARDSche Rk. war olivgrün, die mit Chloralhydrat (bei 100°) rotviolett, die TORTELLI-JAFFÉsche Rk. negativ. Suprasterin I ist etwas empfindlich gegen Stehen an der Luft, bleibt aber

bei der Bestrahlung ebenso unverändert wie bei langsamer Hochvakuumdest. u. Red. mit Na u. A. Hydrierung liefert bestimmt weder Allo- α -ergostanol noch Epiergostanol. *Benzoylderiv.*, $C_{34}H_{44}O_2$. Aus Suprasterin I mit Benzoylchlorid in Py. Aus Aceton kleine Blättchen, F. 96°, $[\alpha]_D^{18} = -50,0^{\circ}$. — Der *Allophansäureester des Suprasterins II*, $C_{29}H_{44}O_3N_2$, aus Essigester feine Nadeln, F. 224°, $[\alpha]_D^{18} = +80^{\circ}$, gab bei der Verseifung *Suprasterin II*, $C_{27}H_{42}O$, aus Aceton oder CH_3OH derbe Prismen, F. 110°, $[\alpha]_D^{19} = +62,9^{\circ}$. Nimmt mit Benzopersäure 3 Atome Sauerstoff auf, wird durch Hochvakuumdestillation, Bestrahlung oder Behandlung mit Na u. A. nicht verändert. Außer dem *Oxalester*, $C_{65}H_{82}O_4$, aus Aceton Blättchen, F. 165°, $[\alpha]_D^{17} = +75,3^{\circ}$, wurden keine kristallisierten Deriv. erhalten. Hydrierung in A. führt wahrscheinlich zu einem gut kristallinen Dihydroderiv., in Eg. (70°) zu einem Gemisch von gesätt. Alkohol u. KW-stoff. — Die Isomerie der Suprasterine mit dem Ergosterin beruht nach Ansicht der Vff. darauf, daß im Ergosterin vorhandene konjugierte Doppelbindungen bei der Bestrahlung auseinander rücken. Nebenher tritt möglicherweise noch Konfigurationswechsel an der sekundären Alkoholgruppe ein.

II. Krystallisierte Bestrahlungsprodukte aus Dehydroergosterin. Auch das bei der Bestrahlung von Dehydroergosterin von WINDAUS u. LINSERT (C. 1928. II. 1575) aufgefundene *Photodehydroergosterin*, das dem Ausgangsmaterial isomer ist, dürfte durch Auseinanderrücken konjugierter Doppelbindungen entstanden sein, da es im Gegensatz zum Ausgangsmaterial Maleinsäureanhydrid nicht addiert. Von ihm wurde das *Benzoylderiv.*, $C_{34}H_{44}O_2$, aus Aceton oder Ä. — CH_3OH Blättchen, F. 160°, $[\alpha]_D^{18} = 134,1^{\circ}$, und das *Phenylurethan*, $C_{34}H_{44}O_2N$, aus Ä. — CH_3OH feine Nadeln, F. 130°, $[\alpha]_D^{18} = +98,7^{\circ}$ dargestellt. — *Tetrahydrophotodehydroergosterylacetat*, $C_{29}H_{46}O_2$. Aus Photodehydroergosterylacetat mit Platinoxid u. H_2 in A. Aus Ä.-Methylalkohol Blättchen, F. 106°, $[\alpha]_D^{18} = +3,8$ (höchster Wert). Enthält noch zwei Doppelbindungen. — *Tetrahydrophotodehydroergosterin*, $C_{27}H_{44}O$. Aus dem vorigen mit methylalkoh. KOH. Aus verd. Methylalkohol Nadeln, F. 123°, $[\alpha]_D^{18} = +26,0^{\circ}$. Bleibt mit Na-Äthylat bei 175° unverändert. *Benzoylderiv.*, $C_{34}H_{48}O_2$, aus Aceton oder Ä.- CH_3OH Nadeln, F. 82—83°, $[\alpha]_D^{18} = +50,2^{\circ}$. — Das von WINDAUS u. LINSERT (l. c.) bei ihren Verss. erhaltene Nebenprod. vom F. 175° ist als *Dihydroergosterin I* erwiesen worden. Ferner entsteht noch ein Prod., das weniger Wasserstoff enthält als das Ausgangsmaterial, in geringen Mengen, $C_{55}H_{82}O_4$, aus Essigester sechsseitige Tafeln, F. 257°. Das Diacetat gibt bei der Verseifung mit alkoh. Kalilauge ein Pinakon. (LIEBIGS Ann. 483. 17—30. 27/10. 1930. Göttingen, Univ.) BERGMANN.

A Steigmann, *Aldehydreaktionen mit bestrahltem Ergosterin und ein kolloid-chemischer Aldehydnachweis*. Bestätigung früherer Verss. des Vf. zum Nachweis der Aldehydnatur bestrahlten Ergosterins mit Hilfe der Fuchsin-Schwefligsäurerk. Ein sicherer Beweis der Aldehydnatur gelang bisher nicht, ein kolloidchem. Nachweis mittels der Hemmung der S-Ausscheidung aus $Na_2S_2O_3 + H_2SO_4$ durch Aldehyde war negativ. (Kolloid-Ztschr. 52. 349—50. Sept. 1930. Heidelberg.) LINDAU.

René Fabre und Henri Simonnet, *Physikalische und biologische Untersuchung des rechtsdrehenden, aus Bierhefe isolierten Sterins*. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 1312—15. 1929. — C. 1930. II. 1995.) SCHÖNFELD.

Emil Aberdalden und Hans Brockmann, *Beitrag zur Konstitutionsermittlung von Proteinen bzw. Polypeptiden*. Vff. beschreiben zwei Wege, um die Konst. eines Polypeptids bzw. Proteins in möglichst einfacher Weise aufzuklären. Der eine besteht darin, diejenigen Bausteine, die die Amino- bzw. Carboxylgruppe tragen, mit bestimmten Gruppen so zu verbinden, daß diese Bindung nach Hydrolyse des Peptids bestehen bleibt, so daß durch diese Verankerung die Stellung der betreffenden Aminosäure in dem ursprünglich vorliegenden Peptid ermittelt werden kann. Zur Festlegung der COOH-Gruppe in der gekennzeichneten Weise benutzen Vff. ihre Beobachtung, daß Aminosäuren- u. Polypeptidester sich leicht mit Aminen umsetzen. Vff. studieren zu diesem Zweck die Verseifungsgeschwindigkeit einer Reihe von verschiedenen Deriv. genannter Art, u. zwar dient hierzu: d,l-Leucylmethylamin, d,l-Leucylisoamylamin, d,l-Leucylbenzylamin, d,l-Leucylanilin, d,l-Leucyldiphenylamin u. Glycylisoamylamin. Auf Grund der hierbei gemachten Erfahrungen wählen Vff. das Benzylaminderiv., um jene Aminosäure im Peptid zu kennzeichnen, die die Carboxylgruppe trägt. — Die Aminogruppe des Peptids wurde zunächst mit dem Benzoylrest oder mittels β -Naphthalinsulfochlorid besetzt. Als geeigneter erwies sich aber die Einführung des Phenylisocyanatrestes. Wird nunmehr vorsichtig hydrolysiert, so kann einerseits die die Aminogruppe tragende Aminosäure in Form ihres Hydantoin,

andererseits das Benzoylderiv. derjenigen Aminosäure, der die freie Carboxylsäure zukommt, isoliert werden. Die übrigen am Bau des Polypeptids beteiligten Aminosäuren erscheinen dabei in der Hydrolysenfl. in freier Form. — Zu dem zweiten Wege, der einen stufenweisen Abbau von Polypeptiden ermöglicht, leitete Vff. die Beobachtung, daß beim Verestern von Phenylisocyanatpolypeptidverb. nach E. FISCHER die das Phenylisocyanat tragende Aminosäure in Gestalt ihres Hydantoins abgespalten wird, während der Rest des Polypeptids unverändert bleibt (vgl. M. BERGMANN u. MIEKELEY, C. 1927. II. 2760, die bei der Hydrolyse von entsprechenden Polypeptidderiv. mit wss. Säuren den gleichen Vorgang beobachteten). Hieraus ergibt sich die Möglichkeit, aus der Polypeptidkette jedesmal ohne weitere Hydrolyse denjenigen Baustein abzuspalten, der die Aminogruppe trägt. Diese Gruppe wird mittels des Phenylisocyanats festgelegt, u. sodann das Deriv. mit alkoh. Salzsäure behandelt. Es verbleibt dann unter Abspaltung der verkuppelten Aminosäure in Form ihres Hydantoins der Rest des Polypeptids ungespalten. Dieser wird wiederum mit Phenylisocyanat gekuppelt. Wieder erfolgt Hydrolyse mittels alkoh. HCl. Durch Wiederholung dieses Vorganges läßt sich so von der einen Seite des Polypeptids her, nämlich derjenigen, die die freie Aminogruppe aufweist, ein Baustein nach dem anderen abspalten, u. so die Reihenfolge, in der die einzelnen im Polypeptid enthaltenen Aminosäuren untereinander verknüpft sind, feststellen.

Nach dem bei der Reinigung von 3-Phenylhydantoin in geringer Ausbeute beobachteten 3-Phenyl-5-isobutylhydantoin halten Vff. die teilweise Besetzung von Iminogruppen durch den Phenylisocyanatrest für möglich. — Schließlich prüfen Vff. die Einw. von Benzylamin auf Anhydrid, das aus dem Ester event. gebildet werden könnte. Am Beispiel des d,l-Leucylglycinanhydrids, das 1 Stde. mit einem Überschuß von genanntem Amin auf 130° erwärmt wird, zeigen sie, daß keine Aufspaltung des Anhydrids eintritt.

Versuche. Über die Verseifungsgeschwindigkeit von Aminosäuremiden. d,l-Leucinamidhydrobromid entsprechend der Literatur (BERGELL u. v. WÜLFING, Ztschr. physiol. Chem. 64 [1910]. 361). — *d,l-Leucylmethylamin* (*d,l-Leucyldecarboxylglycin*), $C_7H_{16}ON_2$, bereits auf anderem Wege von v. BRAUN u. MÜNCH (C. 1927. I. 1826) erhalten, besser durch Kondensation von d,l-Leucinmethyl-ester mit wasserfreiem Methylamin. — *d,l-Leucylbenzylamin*, $C_{13}H_{20}ON_2$, durch entsprechende Umsetzung mit Benzylamin erhalten. Unter 12 mm fraktioniert dest., als zähes gelbes Öl mit Kp. 205—210°, das in Nadeln erstarrt. F. 56—57° (korr.). In gleicher Weise dargestellt: *Glycylbenzylamin*, das wegen Zersetzungsgefahr jedoch nicht dest. wurde. Das zurückbleibende Öl wurde vielmehr in sein Pikrat, $C_{15}H_{15}O_3N_5$, Nadelchen, F. 188,5° (korr.), verwandelt. Zur Pikrinsäurebest. wird die von Vff. für Pikrate ausgearbeitete Methode (vgl. C. 1929. I. 2314) dahin modifiziert, daß in der äth. Lsg. die Pikrinsäure direkt mit $\frac{1}{10}$ -n. alkoh. NaOH titriert wird, nachdem zur Entfernung der im Ä. gel. CO_2 in einem Rundkolben 2 Min. unter vermindertem Druck gekocht wurde, u. 20 ccm A. u. 0,5 ccm $1\frac{1}{2}\%$ Phenolphthaleinslg. zugesetzt waren. Im Blindvers. wird der Verbrauch des Ä. u. A. ermittelt. Die Pikrinsäurebest. im vorliegenden Fall wird mittels konduktometr. Titration vorgenommen, die sich hierbei als noch einfacher erweist u. gute Werte gibt. — *d,l- α -Bromiscapronylanilin*, $C_{12}H_{18}ONBr$, durch Kupplung von 2 Moll. Anilin mit 1 Mol. d,l- α -Bromiscapronylbromid in äth. Lsg. Aus Spiritus glänzende Blättchen, F. 115° (korr.). Durch Aminierung mit alkoh. NH_3 bei 100°: *d,l-Leucylanilin*, $C_{12}H_{18}ON_2$, nach Abtrennung von unverändertem Bromkörper aus der äth. Lsg. erhalten. Unter 1 mm bei 154—160° dest., erstarrt es zu großblättrigen, weichen Kristallen vom F. 59—60°. — *d,l- α -Brom-n-capronyl-d,l-leucylglycin*, $C_{14}H_{25}O_4N_2Br$, durch Kupplung mit Brom-n-capronylchlorid erhalten. Aus Spiritus dicke, büschelförmig angeordnete Nadeln, F. 163—164°. Nach Aminierung: *d,l-Norleucyl-d,l-leucylglycin*, $C_{14}H_{27}O_4N_3$, aus W. glänzende, weiche Blättchen, F. 258°. — Durch Umsetzung dieser Verb. mit Phenylisocyanat: *Phenylisocyanat-d,l-norleucyl-d,l-leucylglycin*, $C_{21}H_{35}O_5N_4$, aus Spiritus mkr. kleine, scharfkantige Prismen, die ab 160° erweichen u. bei 180° schmelzen. Beim Vers., dieses Phenylisocyanat mit Methylalkohol u. HCl zu verestern, entstand einerseits Glykokollmethyl-esterhydrochlorid, andererseits 3-Phenyl-5-isobutylhydantoin. Beim Erhitzen dieses Hydantoins mit überschüssigem Benzylamin auf 120° fand Aufspaltung des Hydantoinringes unter Bldg. von *Phenylisocyanat-d,l-leucylbenzylamin*, $C_{20}H_{25}O_2N_3$, statt, das aus Spiritus umkristallisiert, bei 209—210° schm. Nach 4-std. Kochen mit 5-n. HCl wurde neben unverändertem Ausgangsmaterial 3-Phenyl-5-isobutylhydantoin u. Benzylamin iso-

liert. — *d,l*- α -Bromisocapronyl-2,4-dinitroanilin, $C_{12}H_{14}O_6N_3Br$, wurde durch Vermischen von 1-Amino-2,4-dinitrobenzol mit *d,l*- α -Bromisocapronylbromid u. Erhitzen des entstehenden Breies auf 140—150° erhalten. Nach Verwandlung des überschüssigen Säurebromids in seinen Ester u. dessen Entfernung wurde das Rohprod. aus A. mit W. umgefällt. F. 57°. Die Aminierung dieses Bromkörpers zu der erwarteten Leucinverb. gelang nicht. — *d,l*- α -Bromisocapronylamylamin (*d,l*- α -Bromisocapronyldecarboxyleucin), $C_{17}H_{22}ONBr$, durch Kupplung von Isoamylamin in Ä. gel. u. mit n. NaOH unterschichtet mit *d,l*- α -Bromisocapronylbromid. Dickes, ganz schwach gelblich gefärbtes Öl, Kp.₁₀ 160—161°. Nach Aminierung mit alkoh. NH_3 bei 100°: *d,l*-Leucylisoamylamin (*d,l*-Leucyldecarboxyleucin), $C_{11}H_{24}ON_2$, aus seiner äth. Lsg. als dickes, gelbliches Öl mit Kp.₁₃ 167—170° isoliert. — Glycylisoamylamin (*Glycyldecarboxyleucin*), von v. BRAUN u. MÜNCH (l. c.) bereits dargestellt durch Aminieren des entsprechenden Chlorkörpers, mit ca. 70%ig. Ausbeute durch Kondensation von Glykokolläthylester mit Isoamylamin. — *d,l*- α -Bromisocapronyldiphenylamin, $C_{18}H_{20}ONBr$. 1 Mol. *d,l*- α -Bromisocapronylbromid mit 2 Moll. Diphenylamin in äth. Lsg. umgesetzt. Nach Entfernung von entstandenem Diphenylaminhydrobromid, unzers. Säurebromid u. unverändertem Diphenylamin aus alkoh. Lsg. mit W. gefällt. Nach vielfachem Umfällen aus A. mit W. in derben Platten u. Nadeln mit F. 62°. In alkoh. NH_3 bei 37° aminiert zu *d,l*-Leucyldiphenylamin, $C_{18}H_{22}ON_2$, nach Entfernung unveränderten Bromkörpers aus der äth. Lsg. als gelbliches Öl, das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. — Die Hydrolyse vorstehender Verbb. wurde mit 5-n. H_2SO_4 im Thermostaten bei 70° vorgenommen. Dabei wurde die Aufspaltung des Leucinamids durch Titration nach WILLSTÄTTER-WALDSCHMIDT-LEITZ, die Hydrolyse der übrigen Verbb. im App. von VAN SLYKE verfolgt. Im letzten Falle wurde das in Freiheit gesetzte, unzers. Säureamid, sowie das bei der Spaltung entstandene Amin entweder vor der Best. ausgeäthert u. der Ä.-Rest durch Durchleiten von Luft entfernt, was eine geringe W.-Löslichkeit desamins zur Voraussetzung hat; oder, wenn diese Methode wie beim Methylamin versagt, wurde der Fortschritt der Hydrolyse durch direkte VAN SLYKE-Best. in der neutralisierten Lsg. ermittelt, nachdem Kontrollvers. erwiesen hatten, daß 15-minütiges Schütteln im VAN SLYKE-App. genügt, um den N_2 im Methylamin quantitativ abzuspalten. Die leidliche Konstanz des Ausdrucks $1/t \log a/(a-x)$ (s. hierzu die Tabelle im Original) zeigt, daß die Rk. monomolekular verläuft.

Stufenweiser Abbau von Polypeptidderiv. *d,l*- α -Brompropionylglycyl-*d,l*-leucin, $C_{11}H_{16}O_4N_2Br$, aus W. in kleinen, derben Nadeln, F. 156 bis 157° (korr.). Durch Aminierung *d,l*-Alanyl-glycyl-*d,l*-leucin, $C_{11}H_{21}O_4N_3$, aus wss. A. in feinen Nadelchen, F. 232—234° (Zers.). Mit Phenylisocyanat gekuppelt zu Phenylisocyanat-*d,l*-alanyl-glycyl-*d,l*-leucin, $C_{18}H_{26}O_5N_4$. Aus A.-W.-Gemisch in glänzenden Nadeln mit F. 196,5—197,5° (korr.) nach vorheriger Sinterung. Dicese Verb. wurde durch $\frac{1}{2}$ -std. Erwärmen auf 60—65° mit — mit HCl gesätt. — Methylalkohol abgebaut. Diese Operation wurde wiederholt. Hierbei konnte einerseits 3-Phenyl-5-isobutylhydantoin, andererseits nach Umsetzung des im Filtrat verbliebenen Peptids mit Phenylisocyanat Phenylisocyanatglycyl-*d,l*-leucin isoliert werden. Entsprechender Abbau von Phenylisocyanat-*d,l*-glycyl-*d,l*-leucin ($\frac{1}{2}$ -std. Erwärmen auf 60°) lieferte 3-Phenylhydantoin u. *d,l*-Leucin. — Es wird gezeigt, daß durch 2-std. Erhitzen von *d,l*-Leucylglycin mit konz. methylalkoh. HCl auf 60—65° keine nennenswerte Spaltung eintritt. Ebenso wird bewiesen, daß bei der Spaltung des Phenylisocyanat-*d,l*-leucylglycyl-*d,l*-leucins keine Hydrolyse des übrigbleibenden Glycyl-*d,l*-leucins erfolgt. — *d,l*-Leucylglycylbenzylamin wurde in Form seines Phenylisocyanats, $C_{22}H_{28}O_3N_4$, isoliert. Nachdem ein Vorvers. erwiesen hatte, daß zur Kondensation des Leucinesters mit Benzylamin auch das Esterhydrochlorid verwandt werden kann, wurde Leucylglycinesterhydrochlorid mit Benzylamin bei 130° direkt umgesetzt. Nach Entfernung des überschüssigen Benzylamins u. seines Chlorhydrates wurde das Peptid als gelbes, in W. unl., dickes Öl erhalten, das in Ä. aufgenommen mit Phenylisocyanat vermischt wurde. Nach Reinigung aus wss. A. mehrfach umkrystallisiert, wurde das Phenylisocyanat in Nadelchen mit F. 187° erhalten. Nach 1-std. Erwärmen dieser Verb. mit methylalkoh. HCl ließ sich 3-Phenyl-5-isobutylhydantoin isolieren. — In gleicher Weise wurde Glycyl-*d,l*-leucylbenzylamin dargestellt u. in Gestalt seines Phenylisocyanats, $C_{22}H_{28}O_3N_4$, isoliert, das aus A. + W. in kleinen, spießigen Nadeln mit F. 170 bis 171° krystallisiert. Bei Fraktionierung einer größeren Menge daneben eine in vier-eckigen Blättchen krystallisierende Substanz mit F. 200°. Danach dürfte die Phenyl-

isocyanatverb. trotz stimmender Analyse nicht ganz einheitlich sein. Zum Abbau des Phenylisocyanatglycyl-d,l-leucylbenzylamins wurde 2 Stdn. mit konz. methylalkohol. HCl auf 60–65° erhitzt. Aus dem Vakuumrückstand ließ sich 3-Phenylhydantoin isolieren. Durch Fraktionierung des Rohprod. daneben lange, glänzende Nadeln, die als 3-Phenyl-5-isobutylhydantoin identifiziert wurden. Nach Abtrennung des Phenylhydantoin verblieb im Rückstand d,l-Leucylbenzylaminhydrochlorid, das als Phenylisocyanatverb. identifiziert wurde. Nach gleicher Methode wurde Phenylisocyanat-d,l-alanyl-glycyl-d,l-leucin abgebaut. Nach Abtrennung von 3-Phenyl-5-methylhydantoin wurde der Rückstand mit Methylalkohol u. HCl verestert. 1-std. Erhitzen mit überschüssigem Benzylamin verwandelte den Ester in Glycyl-d,l-leucylbenzylamin, das als Phenylisocyanat isoliert u. sodarn in beschriebener Weise abgebaut wurde. Auch hier gelang es, 3-Phenylhydantoin u. Phenylisocyanat-d,l-leucylbenzylamin nachzuweisen. (Biochem. Ztschr. **225**. 386–408. 6/9. 1930. Halle, Univ., Physiolog. Inst.)

SCHWEITZER.

Emil Abderhalden und **Hans Brockmann**, *Vergleichende Studien über die Abspaltbarkeit von Benzoyl- bzw. Halogenbenzoylgruppen, die in verschiedener Bindung mit aromatischen und aliphatischen Verbindungen (Tyrosin, tyrosinhaltigen Polypeptiden, Colamin, Serin, Glycinanhydrid) verknüpft sind.* In einer früheren Arbeit konnten Vff. zeigen (C. **1929**. II. 2898), daß bei Einw. von verd. Alkali auf benzoiliertes bzw. halogenbenzoiliertes Seidenfibrin ein kleinerer Teil dieser Gruppen viel schwerer abspaltbar ist, als der größere. Dabei war es im Falle des Seidenfibrins außer Zweifel (u. allgemein für sämtliche Proteine wahrscheinlich), daß dieser schwerer abspaltbare Anteil an NH₂-Gruppen angelagert ist, während andererseits sehr viel dafür sprach, daß der lockerer sitzende Anteil an Hydroxylgruppen des Proteins gebunden ist. Im Seidenfibrin nun kamen für die letztere Anlagerungsmöglichkeit lediglich die beiden Oxyaminosäuren Tyrosin u. Serin in Betracht, die als einzige Verb. dieser Art bisher im Seidenfibrin aufgefunden worden sind. In vorliegender Arbeit nun stellten sich Vff. die Aufgabe, an Modellen solcher Oxyaminosäuren zu prüfen, ob die Festigkeit der Bindung zwischen dem Benzoyl- bzw. dem Halogenbenzoylrest u. der Hydroxylgruppe der Oxyaminosäure beeinflußt wird, wenn diese mit weiteren Eiweißbausteinen verknüpft ist. Diese Frage wurde zunächst am Modell des Tyrosins durch Vergleich von Dibenzoyl-, Di-p-chlorbenzoyl- u. Di-p-brombenzoyl-l-tyrosin auf der einen, Dibenzoyl-d,l-leucyl-, Dibenzoylglycyl-, Tribenzoyl-l-tyrosyl-l-tyrosin, sowie Dibenzoyl-l-tyrosinanhydrid auf der anderen Seite geprüft. Es zeigte sich, daß sich die Benzoylgruppe, wenn die Hydrolyse unter gleichen Bedingungen vorgenommen wird, bei allen Präparaten gleichmäßig verhält, u. daß insbesondere völlige Übereinstimmung in der Abspaltungsgeschwindigkeit dieser am Hydroxyl sitzenden Gruppe besteht. Vff. sehen in diesem Befunde eine Bestätigung ihrer Annahme, nach der im Eiweiß locker verankerte Benzoyl- oder ähnliche Reste an Hydroxylgruppen angelagert sind. — Bei dem Vers., die Frage zu beantworten, ob diese Ergebnisse sich auch bei aliphat. Oxyaminosäuren bestätigen, stießen Vff. insofern auf Schwierigkeiten, als es am Modell des Serins nicht gelang, die Dibenzoylderivv. dieser Aminosäure selbst bzw. des Leucylserins darzustellen. Vielmehr entstanden hierbei lediglich die an der NH₂-Gruppe gekuppelten Monobenzoylderivv. Dagegen gelang es Vff., am Beispiel des Dibenzoylcolamins zu zeigen, daß die am aliphat. OH sitzende Benzoylgruppe ebenso schnell abgespalten wird, wie der entsprechende an arom. Oxygruppen sitzende Rest. — Zum Vergleich wurde ferner Dibenzoylglycinanhydrid herangezogen. Bei seiner Hydrolyse durch verd. Alkali entstand neben Glykokoll u. Benzoesäure hauptsächlich Hippursäure. — Zur Ergänzung der Modellverss. haben Vff. schließlich verschieden hoch benzoiliertes Seidenfibrin u. p-Chlorbenzoylfibrin unter den gleichen Bedingungen verseift, die beim Abbau der vorgenannten Modellkörper angewandt worden waren. Die erhaltenen Werte für leicht abspaltbares Benzoyl bzw. Chlorbenzoyl deckten sich dabei mit denen der früheren Veröffentlichung (ABDERHALDEN u. BROCKMANN, l. c.), obwohl seiner Zeit die durch die Hydrolyse in Freiheit gesetzte Benzoesäure direkt bestimmt worden war, während in der vorliegenden Arbeit die Abspaltung der eingeführten Gruppen durchweg mittels Leitfähigkeitsbest. verfolgt wurde, die sich für diesen Zweck sehr bewährte.

Versuche. Dibenzoyl-l-tyrosin wurde übereinstimmend mit den Angaben von A. SCHULZE (Ztschr. physiol. Chem. **29** [1900]. 467) erhalten. Es läßt sich in alkoh. Lsg. mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH gegen Phenolphthalein als einbas. Säure titrieren. — Di-p-chlorbenzoyl-l-tyrosin, C₂₃H₁₇O₅NCl₂. Die Kupplung des Tyrosins wurde in ganz

schwach alkal. Lsg. vorgenommen. Nach ihrer Beendigung konnte durch fraktioniertes Ansäuern das Kupplungsprod. schon ziemlich rein abgetrennt werden. Nadeln aus A. bzw. Toluol, F. 213—214°. — Analog *Di-p-brombenzoyl-l-tyrosin*. Aus verd. A. feinkörnige Krystalle, u. Mk. aus kugligen Aggregaten bestehend. F. 227—229°. MILLONsche Rk. negativ, nach ganz kurzem Behandeln mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH positiv werdend. — *Dibenzoyl-d,l-leucyl-l-tyrosin*, $C_{29}H_{30}O_6N_2$, durch Kupplung in Bicarbonat-lsg. erhalten. Aus A. mit W. gefällt Öl, das im Exsiccator amorph erstarrt. — In gleicher Weise synthetisiert u. analoge Eigg. zeigend: *Dibenzoylglycyl-l-tyrosin*, $C_{25}H_{22}O_6N_2$. — *Tribenzoyl-l-tyrosyl-l-tyrosin*, $C_{39}H_{32}O_8N_2$, durch Aufspaltung von l-Tyrosinanhydrid u. Kupplung des entstandenen Tyrosyltyrosins mit Benzoylchlorid in Bicarbonatlsg. Nach 2-maliger Umfällung des Rohprod. aus Aceton mit PAe. aus Eg. mit W. gefällt. Amorphes Pulver, das gegen 160° erweicht u. bei 185° vollständig geschmolzen ist. — *Dibenzoyl-l-tyrosinanhydrid*, $C_{32}H_{26}O_6N_2$, durch Kupplung von l-Tyrosinanhydrid mit Benzoylchlorid bei ganz schwach alkal. Rk. Aus h. Pyridinlsg. mit W. als feinkörniges, nicht deutlich krystallines Pulver von F. 293° (unkorr.). — *Dibenzoylaminoäthylalkohol (Dibenzoylcolamin)*, $C_{16}H_{15}O_3N$, bereits früher von F. KNORR (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39 [1897]. 909) bzw. FRÄNKEL u. CORNELIUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 51 [1918]. 1654) mit übereinstimmend F. 76° dargestellt, wurde auf folgendem Wege erhalten: Durch Zusammenbringen von Benzoylchlorid mit in PAe. gel. Colamin entstand N-Benzoylcolamin. Dieses wurde zur Überführung in die Dibenzoylverb. mit überschüssigem Benzoylchlorid $\frac{1}{2}$ Stde. auf 110—120° erhitzt. Nach Entfernung des Überschusses an Säurechlorid erstarrte das im Vakuum zurückbleibende Öl. Aus h. A. nach Zusatz von etwas W. in glänzenden Blättchen erhalten. F. 90° (korr.). Der niedere F. der Literatur wohl durch Beimengung von Monobenzoylcolamin verursacht. — Bei der Benzoylierung von d,l-Serin konnte lediglich das Monobenzoylprod. erhalten werden, das aus verd. A. bzw. Toluol in glänzenden Blättchen vom F. 150—151° (korr.) gewonnen wurde (SÖRENSEN u. ANDERSEN, Ztschr. physiol. Chem. 56 [1908]. 297) geben an F. 171°). Ebenso lieferte die Umsetzung von d,l-Leucyl-d,l-serin mit Benzoylchlorid ausschließlich *N-Benzoyl-d,l-leucyl-d,l-serin*, $C_{16}H_{22}O_6N_2$. Aus W. u. A. feine Blättchen, aus Toluol Nadelchen. F. 179° (korr.). — *Dibenzoylglycinanhydrid* war von SASAKI (C. 1922. I. 281) sowie ABDERHALDEN u. KOMM (C. 1924. II. 2757) mit verschiedenem F. (238—240° bzw. 219—221°) dargestellt worden. Beim Nacharbeiten beider Vorschriften zeigte es sich, daß auf beiden Wegen ident. Präparate erhalten werden können, deren F. bei 238—240° liegt. Hydrolyse genannter Verb. mit n. NaOH bei 25° lieferte aus 1 g Dibenzoylglycinanhydrid 0,22 g Benzoesäure u. Glykokoll, während der Rest aus Hippursäure bestand. Die dargestellten Benzoylverb. wurden durch $\frac{1}{20}$ -n. NaOH, die zur Hälfte Pyridin enthielt, bei 25° hydrolysiert. Die Verfolgung der Spaltung geschah durch Leitfähigkeitsmessung (Methode u. Tabellen s. im Original). Leidliche Konstanz des Ausdrucks *K* zeigt, daß es sich bei der Verseifung unter den angegebenen Bedingungen um eine monomolekulare Rk. handelt. Zur Einw. von $\frac{1}{20}$ -n. NaOH auf Benzoyl- bzw. p-Chlorbenzoylfibroin vgl. die graph. Darst. im Original. (Biochem. Ztschr. 225. 426—40. 6/9. 1930. Halle, Univ., Physiol. Inst.)

SCHWEITZER.

Emil Abderhalden und Hans Brockmann, *Studien über die Struktur des Seidenfibroins*. II. (I. vgl. C. 1929. II. 2898; vgl. auch vorst. Ref.) Nachdem Vff. aus ihrer I. Mitt. den Schluß ziehen konnten (l. c.), daß die im Seidenfibroin enthaltenen Oxyaminosäuren mit ihrer OH-Gruppe nicht an der Verknüpfung der in ihm vorkommenden Bausteine teilnehmen, daß also die Hydroxylgruppen unbesetzt sein dürften, werden in vorliegender Arbeit die seinerzeitigen Verss. erweitert. Während die Benzoylierung des Seidenfibroins früher nach Dispersion des Proteinoids in Lithiumbromidlsg. geschah, arbeiten Vff. nunmehr mit Pyridin als Aufteilungsmittel. Der Vergleich dieser mit der früher angewandten Benzoylierungsmethode in wss. Lsg. zeigte, daß mit Pyridin als Medium ein höherer Geh. an leicht abspaltbarem Benzoyl erreicht wird, während der Wert für schwer abspaltbares Benzoyl weitgehend unverändert bleibt. Da GOLDSCHMIDT u. KINSKY (C. 1929. II. 2568) bei Verss. an Ovalbumin gefunden hatten, daß bei Behandlung dieses Proteins mit 5%ig. NaOH, nachträglichem Ansäuern u. Ausäthern saure Prodd. in den Ä. übergehen, die eine darauf gegründete Benzoylbest. unmöglich machen, prüften Vff. die Zuverlässigkeit der von ihnen angewandte Methode zur Best. des in verschieden fester Bindung vorhandenen Benzoyls. Dies geschah einmal durch Blindverss., zum anderen durch Best. des Halogens bei den Prodd., in die Halogenbenzoyl eingeführt worden war. Zunächst wird die Durchführung dieser

Bestimmungsmethode, die von Vff. schon in ihrer I. Mitt. (I. c.) angewandt wurde (ABDERHALDEN u. BROCKMANN, C. 1929. II. 2898), mittels eines App., der eine Modifikation desjenigen zur Best. von Pikrinsäure in Pikraten (vgl. C. 1929. I. 2314 u. vorvorst. Ref.) darstellt, genauer beschrieben. Die Kontrolle der Benzoylwerte durch Halogenbest. der Halogenbenzoylfibroine bestätigte deren Richtigkeit. Wurden dagegen nicht gereinigte Seidenfibrinfasern mit 2-n. NaOH behandelt, so gab die Blindbest. „Benzoyl“-Werte, die in Rechnung gesetzt werden müssen, während das von Vff. nach besonderen Methoden (vgl. das Original) gereinigte Fibrin keine sauren Prodd. an den Ä. abgab. In Anlehnung an die Verss. von GOLDSCHMIDT u. KINSKY (I. c.) wurde d,l-Leucylglycin mit n. NaOH 7 Stdn. auf 160—170° erhitzt u. zeigte bei der blinden Benzoylbest. dabei einen „Benzoylgeh.“ von 1,32% an. — Vff. finden, daß nach der von ihnen angegebenen Vorbehandlung mit Pyridin die Dauer der Benzoylierung ohne Einfluß auf den Benzoylgeh. der Faser bleibt, dagegen nimmt deren Festigkeit mit steigender Benzoylierungsdauer ab. — Durch Erhitzen von Seidenfibrin mit Pyridin u. Benzoesäure auf 100° konnten Vff. Benzoylierung der Faser erreichen. — Weiterhin ließen Vff. Diazomethan auf Seidenfibrin einwirken. Sie bestimmten dabei den Methylimid- u. Methoxylgeh. des mehr oder weniger erschöpfend methylierten Fibrins u. verglichen die erhaltenen Werte mit jenen, die bei der Benzoylierung der Seidenfasern erhalten worden waren. Es zeigte sich, daß bei kürzerer Einw. von Diazomethan auf Seidenfibrin Prodd. erhalten werden, deren Methoxylgeh. mit dem Geh. des Fibrins an Tyrosin gut übereinstimmt, wobei angenommen wird, daß diese Aminosäure vollständig methoxyliert worden ist. Bei längerer Einw. steigt der Methoxylgeh. bis zu einem konstanten Werte an. Der Methylimidgeh. ist dagegen von der Dauer der Einw. des Diazomethans nur wenig abhängig. Der aus dem Methoxylgeh. des erschöpfend methylierten Fibrins berechnete Anteil an OH-Gruppen, sowie der aus dem Methylimidgeh. berechnete Prozentsatz an NH₂-Gruppen des Fibrins stimmt gut mit denjenigen Werten überein, die aus dem Benzoylgeh. von Benzoylseidenfibrinen errechnet worden sind. — Vff. verglichen ferner das Färbvermögen gewöhnlicher Seide mit demjenigen von Benzoylseidenfibrin u. finden, daß die benzoylierte Faser weit schlechter angefärbt wird, als dies bei „gemeinem“ Seidenfibrin der Fall ist. Abspaltung der Benzoylgruppen durch verd. Alkali stellte die alte Färbefähigkeit wieder her. — Verss. an Tussahseide ergaben, daß diese zum Unterschied von gewöhnlicher Seide sich in konz. LiBr-Lsg. nicht dispergieren läßt. Ihre Benzoylierung ließ sich nicht wie bei gewöhnlicher Seide mittels Benzoylchlorid in Pyridin durchführen, vielmehr blieb die MILLONSCHE Rk. erhalten u. die Festigkeit der Tussahseidenfaser unverändert. Dagegen verschwand genannte Rk. bei der Einw. von Pyridin u. Essigsäureanhydrid nach einigen Tagen.

Im Anschluß an frühere Unters. (ABDERHALDEN u. MAHN, C. 1929. I. 89), bei denen Seidenfibrin durch verd. Alkali bzw. Fermente stufenweise abgebaut worden war, wurden auch in vorliegender Arbeit entsprechende Abbaustudien durchgeführt u. von Zeit zu Zeit geprüft, wieviel Benzoylgruppen von den entstandenen Prodd. in fester bzw. lockerer Bindung aufgenommen werden können. Dabei wurden bei 2- bzw. 6-std. Einw. von n. NaOH auf Seidenfibrin u. nachfolgende Benzoylierung Prodd. erhalten, die sich hinsichtlich ihres Benzoylgeh. nicht wesentlich voneinander unterscheiden. Nach 22-std. Einw. von n. NaOH auf die Faser erhielten Vff. bei der Benzoylierung ein alkoholunl. Prod., das sich durch einen hohen Geh. an leicht u. schwer verseifbarem Benzoyl auszeichnet. Während, wie früher gezeigt, Pepsinsalzsäure nur schwach Seidenfibrin anzugreifen vermochte, konnte bei der Einw. von Hundemagensaft auf Seide, die in W. dispergiert war, Hydrolyse beobachtet werden. Bei der Einw. von Trypsinkinase auf das genannte Proteinoid konnte in Bestätigung der früheren Beobachtungen Hydrolyse festgestellt werden, wobei nach etwa 1 Stde. die Fl. jeweils zu einer Gallerte erstarrte. Erepsin vermochte erst dann eine Wrkg. zu entfalten, wenn das Seidenfibrin mit Hundemagensaft bzw. Trypsinkinase anverdaut war. Bei der Einw. von Erepsin auf in W. dispergiertes Seidenfibrin kam es nach einiger Zeit zur Bldg. einer Gallerte. Vff. zeigen, daß bei Verdauung des Seidenfibrins durch Trypsinerepsin (Darmsaft plus Pankreatin) unter gleichzeitiger Dialyse etwa die Hälfte des angewandten Fibrins in dialysierbare Prodd. gespalten wird. Bei der Einw. von Trypsinkinase auf in W. dispergierte Seide finden Vff., daß nach einigen Stunden die Hauptmenge des enthaltenen Tyrosins abgespalten worden ist. Wurden die nach dieser Verdauung erhaltenen Abbauprodd. benzoyliert, so zeichnete sich das entstandene Benzoylprod. durch einen hohen Geh. an leicht verseifbarem Benzoyl

aus. — Betreffs der techn. Durchführung der verschiedenen Operationen muß auf das Original verwiesen werden. (Biochem. Ztschr. **226**. 209—20. 22/9. 1930. Halle, Univ., Physiol. Inst.)

SCHWEITZER.

Wolfgang Pauli, *Elektrochemisch-konstitutive Beziehungen von Eiweißkörpern und Farbstoffen*. (Vgl. PAULI u. WEISZ, C. **1929**. I. 2735.) Ausgehend von gewissen übereinstimmenden Veränderungen von *Kongofarbstoffen* u. *Proteinen* bei Einw. von A. oder Erwärmen in wss. Lsg. versucht Vf., das Verh. beider Körperklassen unter gemeinsamen Gesichtspunkten aus ihrer Konst. als Aminosulfonsäuren bzw. -carbonsäuren zu deuten. Die blaue Kongofarbsäure wird als ein Zwitterion betrachtet. Das innere Salz neigt stark zur Assoziation u. kann wahrscheinlich in 2 Formen, als saures u. neutrales auftreten, wobei vielleicht schon die Überführung einer der azoiden Bindungen in die chinoide mit dem Farbumschlag in Blau verbunden ist. Nach Verss. mit **L. Singer** bildet ein in Ggw. von wenig Säure bis zur vollständigen Elektrolytfreiheit elektrodialysierter Kongofarbstoff tiefblaue Zerteilungen, die sich in reinstem W. klar absetzen. — Analog dem Effekt bei Kongorot u. Kongorubin ist als 1. Stufe der Hitze- bzw. A.-Koagulation der Proteine der Übergang von Zwitterionen in die Neutralform, als Ergebnis der gesteigerten Hydrolyse bzw. der in A. veränderten Dissoziationskonstante anzusehen, wobei jedoch die verschiedene Stärke der sauren Gruppe gewisse Unterschiede bedingt. (Kolloid-Ztschr. **51**. 27—30. 1930 Wien, Univ.) KRÜGER.

J. P. Mischtschenko, *Einfluß der Strahlenenergie auf das Eiweißmolekül*. Lsgg. von *Pepton*, *Nutrose* (MEISTER LUCIUS), *Tryptophan*, *Pferdeserum*, verschiedene *Nährbouillon*, 16-tägiges Filtrat auf GÖTTINGERSCHER Bouillon gezüchteter *Staphylokokken*, *Diphtherietoxin* u. *Mallein* werden der Einw. von Sonnenlicht, Röntgen- u. Radiumstrahlen ausgesetzt u. die beobachteten zeitlichen Veränderungen der Menge von Eiweißspaltprodd. (bestimmt durch die Nitratrk. von BACH) in Kurven dargestellt. Sonnenlicht zerstört die Eiweißmoll. von niedrigem Mol.-Gew. unter Zunahme der Eiweißspaltprodd. in der Lsg.; bei anhaltender Bestrahlung weitere Veränderungen unter Aufhebung der ursprünglichen Nitratrk. Bei Pepton, Nutrose, Pferdeserum keine Wrkg. des Sonnenlichts. Einige Eiweißstoffe unterliegen auch im Dunkeln Veränderungen, die jedoch durch Sonnenlicht erheblich beschleunigt werden. Kein Zerfall der Eiweißlsgg. mit großem Mol. bei den angewandten Röntgen- u. Radiumstrahlendosen; in jungen Lsgg. von Eiweißstoffen mit niedrigem Mol.-Gew. bei hohen Dosen sofortige Abnahme, in alten Lsgg. fast immer Abnahme, bei frischen Lsgg. u. niedrigen Strahlendosen stets Zunahme an Eiweißspaltprodd. Verss. an *Organextrakten* (Laich, Leber, Milz, Testis u. Ovarium von Fröschen oder Meerschweinchen) ergeben, daß die Gewebe sich bzgl. ihres Geh. an Eiweißspaltprodd. in gewisse Gruppen ordnen lassen, daß diese Prodd. einer quantitativen Veränderung bei Einw. kurzweiliger Strahlen nur in den Organen mit höchster prospektiver Potenz unterliegen u. daß relativ niedrige Strahlendosen immer zu einer Zunahme, größere Dosen dagegen über ein anfängliches Stadium des Anstiegs zu einer Abnahme der Zerfallsprodd. führen. (Strahlentherapie **30**. 707—19. 1928. Sep. Charkow, Röntgen- u. Radiuminst.) KRÜ.

H. A. Boekenooen, *Koolstofringen met 8, 15 en 30 ringatomen*. Amsterdam: H. J. Paris 1930. (VII, 112 S.) gr. 8°. fl. 2.90.

Fortschritte der Heilstoffchemie. Hrg. v. Josef Houben. Abt. 2. Die Erzeugnisse d. wissenschaftl. Literatur, dargestellt von J. Houben und E. Pfankuch. Bd. 1. Die aliph. u. hydrierten isocycl. Verbindgn., Hälfte 1. 2. Berlin: W. de Gruyter u. Co. 1930. 4°. Bd. 1. vollst. M. 240.—; Hldr. M. 260.—.

1,1 (Kohlenwasserstoffe, Halogenide, Alkohole, Diäthyläther, Aldehyde u. Ketone, Zucker). (XXXIX, 680 S.) — 1,2. (Carbonsäuren, Schwefel- u. Nitroverbindgn., Amine u. hydrierte isocycl. Verbindgn., Register). (S. 681—1500).

T. Clinton Taylor, *Reactions and symbols of carbon compounds; a textbook of organic chemistry*. New York: Century 1930. (714 S.) 8°. \$ 4.—.

E. Biochemie.

George Barger, *Organische Chemie und Biologie*. Vortrag. (Nature **124**. 234—38. 1929.)

SCHÖNFELD.

W. W. Jefimow, *Über die Ionenbewegung in Gelatinegelen und in der Nervensubstanz*. I. Mitt. *Die Wanderungsgeschwindigkeit der Hydroxyl- und Wasserstoffionen in Gelatinegelen verschiedener Konzentration unter dem Einfluß von Gleichstrom*. (Vgl. ISGARYSCHEW u. POMERANZEWA, C. **1924**. I. 1160.) Die absol. Geschwindigkeit von

OH⁻ u. *H⁺*-Ionen in *Gelatinegelen* unter Einw. von Gleichstrom wird nach der Indicatorenmethode gemessen. Einfluß der Art der angewandten Gelatine. Mit steigender Gelatinekonz. sinkt die Geschwindigkeit beider Ionen rasch, u. zwar ziemlich regelmäßig, bei *OH⁻* in dem untersuchten Bereich (1,4—44,4%ig. Gelatinegel) auf ca. $\frac{1}{10}$. (Biochem. Ztschr. 219. 349—53. 1930. Moskau, Inst. f. Physik u. Biophysik.) KRÜGER.

W. W. Jefimow, *Über die Ionenbewegung in Gelatinegelen und in der Nervensubstanz*. II. Mitt. *Die absolute Geschwindigkeit der OH⁻-Ionen in der Nervensubstanz unter dem Einfluß des Gleichstromes*. (I. vgl. vorst. Ref.) Die absol. Geschwindigkeit der *OH⁻*-Ionen in der *Nervensubstanz* unter dem Einfluß von Gleichstrom wird an mit Neutralrot gefärbten Froschnerven durch Beobachtung des Fortschreitens der gelben Färbung durch die *OH⁻*-Ionen zu 0,000 043—0,000 240 (Mittel 0,000 106) cm/sec bestimmt. Um die durch Polarisation bewirkte Abnahme der Stromstärke u. Spannung auszugleichen, wurde unter Einschalten eines Schiebewiderstandes die Spannung zwischen den Elektroden so reguliert, daß das Potentialgefälle im Nerv trotz Polarisation unverändert blieb. Durch das Auftreten der Polarisation wird die Erregbarkeit des Nerven verringert u. rasch zerstört, an der Anode irreversibel, an der Kathode reversibel. (Biochem. Ztschr. 219. 354—60. 1930. Moskau, Inst. f. Physik u. Biophysik.) KRÜGER.

W. W. Jefimow, *Über die Ionenbewegung in Gelatinegelen und in der Nervensubstanz*. III. Mitt. *Der Temperaturkoeffizient der Wanderungsgeschwindigkeit der Hydroxylionen in Gelatinegelen im Vergleich zu den Temperaturkoeffizienten verschiedener Phasen des Erregungsprozesses im Nerv und im Muskel*. (II. vgl. vorst. Ref.) Der Temp.-Koeffizient der absol. Geschwindigkeit von *OH⁻*- u. *H⁺*-Ionen in *Gelatinegelen* verschiedener Konz. beträgt im Mittel 1,4—1,65. Vergleich mit den Temp.-Koeffizienten der Teilprozesse der Erregung im Nerven u. Muskelsystem ergibt gute Übereinstimmung mit dem Temp.-Koeffizienten der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Erregung im Nerv u. Muskel. (Biochem. Ztschr. 219. 361—63. 25/3. 1930. Moskau, Inst. f. Physik u. Biophysik.) KRÜGER.

Bruno Misske, *Über die Wirkung der Kationenverschiebung in der Ringerlösung auf den peripheren Nerven*. Unters. aller möglichen Mischungsverhältnisse von *Ca⁺⁺*, *Na⁺* u. *K⁺* in einer RINGER-Lsg. bei Wahrung der Isotonie ergibt bei Fehlen von *KCl* u. bei Fehlen von *CaCl₂*, mit steigendem *NaCl*-Geh. charakterist. Umschlagspunkte der Wrkg. (Erregbarkeitssteigerung — keine Veränderung — Lähmung) auf den peripheren Nerven von *Rana temporaria*. Die Lähmung tritt bei hohen *KCl*-Konz. schneller ein als bei entsprechenden *CaCl₂*-Konz., wobei die Reversibilität bei steigenden *CaCl₂*-Konz. unvollständig wird. Schon sehr geringe Konz.-Änderungen können einen Umschlag in der Wrkg. hervorrufen. Die Wrkg. von *Ca⁺⁺*, *K⁺* u. *Na⁺* ist voneinander abhängig; nicht nur *K⁺* u. *Ca⁺⁺* sind Antagonisten, sondern bis zu einem gewissen Grade auch *K⁺* u. *Na⁺*, *Ca⁺⁺* u. *Na⁺*; andererseits können sich diese Ionen auch synerget. vertreten. (Biochem. Ztschr. 219. 320—34. 1930. Halle, Univ.) KRÜGER.

Bruno Misske, *Über die Wirkung der Kationenverschiebung in der Ringerlösung auf die quergestreifte Muskulatur*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Wrkg. der Kationenverschiebung in einer RINGER-Lsg. wird für alle Mischungsverhältnisse von *Ca⁺⁺*, *Na⁺* u. *K⁺* bei vollkommener Isotonie am *Musculus sartorius* u. *semitendinosus* von *Rana temporaria* untersucht. Bei 100% *NaCl* deutliche Erhöhung der Erregbarkeit, wobei die *Muskeln* gleichzeitig in fibrilläre Zuckungen geraten. Bei 100% *KCl* innerhalb ca. 15 Min. Eintritt reversibler Unerregbarkeit. Bei 100% *CaCl₂* ausgesprochene Kontraktur, der kontrahierte Muskel reagiert auch auf stärkste elektr. Reize nicht mehr; nach Übertragung in n. RINGER-Lsg. keine wesentliche Aufhebung der Kontraktur, jedoch reagiert der Muskel dann wieder träge auf starke elektr. Reize. In Gemischen wirken *Ca⁺⁺* u. *K⁺* nicht durchweg als Antagonisten, sondern manchmal auch als Synergisten, u. ebenso kann auch *Na⁺* als Antagonist wie als Synergist zu *Ca⁺⁺* u. *K⁺* betrachtet werden. (Biochem. Ztschr. 219. 330—34. 1930. Halle, Univ.) KRÜGER.

Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Hrsg. von Emil Aberhalden. Abt. 1. Tl. 2. Hälfte 2, H. 7. Abt. 4, Tl. 14, H. 3. Abt. 5. Tl. 2, H. 15. = Lfg. 339—41. Berlin, Wien: Urban & Schwarzenberg 1930. 4^o.

Abt. 1. Chem. Methoden. Tl. 2. Allgemeine chem. Methoden. Hälfte 2, H. 7. Hans Horsters u. Helene Horsters: Neuere Synthesen biologisch wichtiger Pyridinkörper. (S. 2879—2970) = Lfg. 339. M. 5.—

Abt. 4. Angewandte chem. u. physikal. Methoden. Tl. 14. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel (Erg. zu Abt. 4, Tl. 8), H. 3. — Wilhelm Plücker: Allgemeine

Methoden zur Untersuchung der Nahrungs- u. Genußmittel. (Tl. 3: S. 721—1034.) = Lfg. 340. M. 17.—

Abt. 5. Methoden zum Studium d. Funktionen d. einzelnen Organe des tier. Organismus. Tl. 2. Allg. u. vergleich. Physiologie, H. 15 = Lfg. 341. M. 9.—
 Alexander Kiesel, Chemie des Protoplasmas. Berlin: Gebrüder Borntraeger 1930. (VIII, 302 S.) 8°. = Protoplasma-Monographien. Bd. 4. Lw. nn. M. 20.—
 René Wurmser, Oxydations et réductions. Paris: Presses Universitaires de France 1930. (382 S.) Cart.: 95 fr.

E₁. Enzymchemie.

D. Keilin, *Cytochrom und intracelluläre Oxydase*. Die Komponente *c* des Cytochroms wurde aus Bäckerhefe extrahiert, das Indophenol-Oxydase-Präparat aus dem Muskel von Schafherzen erhalten. Cytochrom *c* katalysiert die Oxydation von Cystein ebensowenig wie das Oxydasepräparat. Beide vereinigt bilden jedoch ein starkes katalyt. System, das schnell Cystein oxydiert. Dieses System wird durch Erhitzen auf 70° C zerstört, durch 0,001-mol. Na₂S zu 80—87% u. durch 0,001-mol. KCN fast völlig verhindert, ebenso durch hohe Konz. von CO im Dunkeln, während dieser Effekt des CO durch starkes Licht erheblich verringert wird. (Proceed. Roy. Soc., London, Serie B. 106. 418—44. 1/7. 1930. Cambridge, Univ., Molteno Institute.) ENGEL.

J. A. Le Bel, *Über das Ferment der Gelatine*. Eine bei 38—40° mit Fäkalien geimpfte 2%/ig. Gelatinslg. wird unter dem Einfluß eines sehr kleinen, braunen Stäbchens sofort stark alkal.; mit 1 l dieser Fl. wurden 50 l 2%/ig. Gelatinslg. geimpft. Nach einigen Wochen bei 38—40° u. täglicher Sättigung fast des gesamten NH₃ durch H₂SO₄ ist nahezu alle Gelatine zers. unter Bldg. von (NH₄)₂CO₃ u. den Fettsäuren von C₃ bis C₆ (letztere höchstens in Mengen von 2% der gesamten Fettsäuren). Unter den Gärungsalkoholen fehlt dagegen Hexylalkohol. Vf. schließt, daß die höheren Alkohole bei der Zuckergärung nicht aus N-haltigem Material stammen oder Amyl- u. Hexylalkohol durch Dest. unter gewöhnlichem Druck nicht trennbar sind. Ein festes an Milchsäureferment sehr reiches, trocken vollkommen haltbares Material wurde durch Sauerwerdenlassen einer mit etwas Milch versetzten Milchzuckerlsg. u. Eindunsten auf flachen Tellern bei 40° erhalten. Die Milchsäureferment enthaltende Trockensubstanz widersteht ebenso wie Buttersäureferment u. Oidium lactis der Einw. von Quarz-Hg-Licht. (Bull. Soc. chim. France [4] 47. 380—82. April 1930.) KRÜGER.

Philip Jocelyn George Mann und Barnet Woolf, *Die Wirkung von Salzen auf die Fumarase*. I. „Ruhender“ Bac. coli communis, der von allen Salzen frei gewachsen ist u. in dest. W. suspendiert ist, wandelt Fumarsäure in Ggw. von 2 bis 4% Propylalkohol in das Gleichgewichtsgemisch mit l-Maleinsäure um, wobei für den größten Teil der Rk. ein linearer Verlauf festgestellt wird. Ohne Zusatz von Salzen wird eine Wrkg. zwischen p_H = 5 u. p_H = 7,7 (Optimum p_H = 6,4) beobachtet. Phosphate fördern zwischen p_H = 6 u. 8,8. Nach der Form der Kurve für Abhängigkeit der Wrkg. von der Konz. des Phosphates scheint das Phosphat sich mit dem Ferment zu verbinden, ohne daß Neigung zu Bindung mit dem Substrat vorhanden ist. Die Affinität des Enzyms zum Phosphat ist bei einem bestimmten p_H proportional der HPO₄''-Konz. Bei 0,2-mol.-Phosphat wird eine symm. p_H-Aktivitätskurve u. ein Optimum bei p_H = 6,9 erhalten. Citrat verhält sich ähnlich; unter Steigerung der Wrkg. wird Optimum p_H = 7,1 beobachtet. — Sulfat erniedrigt die Wirksamkeit; Optimum p_H = 6,2. — Die vier Kurven verhalten sich wie Dissoziationsrestkurven von Ampholyten, bei denen p_K der OH'-Ionen konstant ist, das p_K der H'-Ionen jedoch durch die zugesetzten Ionen zu verschiedenem Wert verschoben wird. Das Enzym scheint nur beim isoelekt. Punkt wirksam zu sein; der Salzeffekt beruht auf Änderung des Geh. an akt. Enzym. (Biochemical Journ. 24. 427—34. 1930. Cambridge, Biochemical Lab.) HESSE.

Z. I. Kertesz, *Das Aciditätsoptimum von Hefehexosediphosphatase*. Das an dem aus Candiolin hergestellten Na-Salz der Hexosediphosphorsäure ermittelte p_H-Optimum der Hefehexosediphosphatase wurde zu p_H = 6,5 bestimmt. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 4117—19. Okt. 1930. Geneva, New York State Agr. Exp. Stat.) BEHRLE.

Emil Abderhalden und Ernst Schwab, *Weitere Studien über Beziehungen zwischen Substrat und Fermentkomplex an Hand der Prüfung des Einflusses von Erepsin und Trypsinkinase auf Polypeptide und verwandte Verbindungen*. (Vgl. C. 1929. I. 95.) Polypeptide, die von n. Alkali bei 37° gar nicht oder nur geringfügig hydrolysiert werden, werden rasch aufgespalten, wenn die Benzoyl- oder Phenylisocyanatgruppe in die freie Aminogruppe eingeführt wird. Umgekehrt können durch n. Alkali rasch

aufspaltbare Polypeptide durch Einführung der β -Naphthalinsulfogruppe stabilisiert werden. Nach neueren Forschungen ist es wahrscheinlich, daß Erepsin Beziehungen zur freien Aminogruppe der Polypeptide hat, während für den Komplex Trypsinkinase die freie CO_2H -Gruppe bzw. die endständige Aminosäure von wesentlicher Bedeutung ist. Polypeptide, deren freie Aminogruppe besetzt ist, werden von Erepsin nicht hydrolysiert. *d,l*-Phenylalanyl-*l*-tyrosin u. *l*-Tyrosyl-*l*-tyrosin werden durch Trypsinkinase gespalten, von Erepsin werden sie nicht angegriffen. Die Erepsin- u. Trypsinkinasewrkg. steht demnach in keiner Beziehung zur Länge der Polypeptidkette. *d*-Leucylglycyl-*l*-tyrosin wird durch Darmerepsin nicht gespalten, wohl aber durch Trypsinkinase. Ferner wurden Halogenacylderivate von Aminosäuren u. von Polypeptiden auf ihr Verh. gegenüber Erepsin u. Trypsinkinase geprüft. Erepsin zeigte keine Wrkg., Trypsinkinase griff eine ganze Reihe dieser Verbb. an. Von Trypsinkinase wurden gespalten: Chloracetyl-*l*-tyrosin, Chloracetyl-*d,l*-phenylalanin, *d,l*- α -Brompropionyl-*d,l*-phenylalanin; *d,l*- α -Bromisocapronyl-*l*-tyrosin u. *d,l*- α -Bromisocapronyl-*d,l*-phenylalanin wurden nicht angegriffen. *d,l*- α -Brompropionylglycyl-*d,l*-phenylalanin wurde schwächer angegriffen als *d,l*- α -Brompropionyl-*d,l*-phenylalanin. Die von WALDSCHMIDT-LEITZ (C. 1929. I. 91) geäußerte Vermutung, wonach dem elektronegativen Charakter des Gesamtsubstrats eine entscheidende Bedeutung für den Angriff durch Trypsinkinase zukomme, kann nach obigen Ergebnissen nicht zutreffen. — Untersucht wurde, ob die Konfiguration der Halogenacylgruppe für den Angriff durch Trypsinkinase von Bedeutung ist. Die dem *d*-Leucin entsprechende Gruppe *l*- α -Bromisocapronyl verhindert den Angriff nicht; *l*- α -Bromisocapronylglycyl-*l*-leucin u. ebenso β -Chlorbutyrylglycyl-*d,l*-leucin werden gespalten. β -Chlorbutyryl-*d,l*-phenylalanin u. β -Chlorbutyrylglycyl-*d,l*-phenylalanin werden nicht angegriffen. Bei Halogenacylkörpern, an deren Aufbau Leucin u. Glykokoll beteiligt sind, sinkt die Angreifbarkeit durch Trypsinkinase mit der Häufung der Glycylreste. So war die Spaltung sehr stark bei *d,l*- α -Bromisocapronylglycylleucin u. Chloracetylglycyl-*d,l*-leucin u. wesentlich geringer bei *d,l*- α -Bromisocapronyldiglycyl-*d,l*-leucin u. ganz unwesentlich beim *d,l*- α -Bromisocapronyltriglycyl-*d,l*-leucin. *d,l*-Leucyldiglycyl-*d,l*-leucin wurde zu 28%, *d,l*-Leucyltriglycyl-*d,l*-leucin wurde nicht angegriffen. Chloracetylglycylglycyl, *d,l*- α -Bromisovalerylglycyl, *d,l*- α -Bromisovalerylglycylglycyl u. *d,l*- α -Bromisocapronylglycylglycyl wurden von Trypsinkinase nicht angegriffen. Chloracetyl-*l*-leucylglycyl wurde etwas stärker gespalten als Chloracetylglycyl-*d,l*-leucin, worin vermutlich nur die *l*-Leucinkomponente angegriffen wird. Dafür spricht, daß Chloracetyl-*l*-leucin gespalten wurde, während Chloracetyl-*d*-leucin von Trypsinkinase nicht angegriffen wurde. Chloracetyl-*d*- α -aminobuttersäure wurde hydrolysiert, die *l*-Verb. blieb unverändert. Ferner wurden die Formyl-, Palmityl- u. Stearyl-derivate von Aminosäuren auf ihr Verh. gegen Trypsinkinase untersucht. Von den Formylverbb. der aliph. Aminosäuren wurde nur diejenige des *l*-Leucins gespalten, während Formyl-*d*-leucin unverändert blieb. Gespalten wurde Formyl-*d,l*-tyrosin (vermutlich nur die —*l*-Tyrosinkomponente des Racemkörpers). Gespalten wurde ferner Palmityl-*l*-phenylalanin u. Stearyl-*d*-glutaminsäure. Carbo-methoxyl-*l*-tyrosin blieb unangegriffen. Die OH-Gruppe des Tyrosins ist danach für die Bindung des Trypsins ohne Bedeutung. — Es wurde schließlich geprüft, ob Erepsin bzw. Trypsinkinase Aminosäureester zu verseifen vermag. *d,l*-Leucinäthylester wurde von beiden Fermenten gespalten; *d,l*-Tyrosinester wurde von Trypsinkinase verseift, nicht aber von Erepsin. Nach den bisherigen Unters. kommt nicht eine einzige allgemeine Eig. für die Wrkg. von Erepsin bzw. Trypsin in Frage. Nicht die Fermente als solche wirken spaltend, entscheidend ist die vorhandene pH . Die Fermente wirken indirekt, indem sie nach erfolgter Kuppelung mit dem Substrat das Gesamtmol. so beeinflussen, daß nunmehr eine sonst unwirksame pH wirksam wird. Das Spezif. an der Fermentrk. ist die Bldg. der Ferment-Substratkombination, die Hydrolyse selbst dagegen ist unspezif.

Die β -Chlorbutyrylderivv. von *d,l*-Phenylalanin, Glycyl-*d,l*-phenylalanin u. Glycyl-*d,l*-leucin wurden durch Kuppelung von β -Chlorbutyrylchlorid mit der Aminosäure bzw. dem Polypeptid in alkal. Lsg. dargestellt. Die 3 Verbb. sind swl. in W., II. in A. — β -Chlorbutyryl-*d,l*-phenylalanin, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{NCl}$, F. 130°. — β -Chlorbutyrylglycyl-*d,l*-phenylalanin, $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}$, F. 174°. — β -Chlorbutyrylglycyl-*d,l*-leucin, $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}$, F. 139°. — *d,l*-Phenylalanyl-*l*-tyrosin, $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2$, erhalten durch Erhitzen des aus *d,l*- α -Brom- β -phenylpropionylchlorid (1 Mol.) u. *l*-Tyrosin in n. KOH erhaltenen Kuppelungsprod. (II. in Chlf., Essigester, A.) mit 25%₀ig. NH_3 in der Druckflasche; Zers. bei 269—270°. (Fermentforsch. 10. 305—18. 1929. Halle, Univ., Physiol. Inst.) SCHÖNF.

Emil Aberdalden und Oskar Herrmann, *Weitere Studien über den Einfluß verschiedener Zusätze — α - und β -Aminosäuren, Hippursäure, Sarkosin, Anilin, Dipeptide — auf den zeitlichen Verlauf des Abbaues von Polypeptiden durch den Erepsin bzw. Trypsinkinasekomplex*. Früher (vgl. C. 1929. I. 2320) wurde festgestellt, daß der zeitliche Verlauf der Hydrolyse von Polypeptiden durch Zusatz von α -Aminosäuren usw. beeinflußt wird. Weitere Verss. mit Erepsin zeigen, daß die Wrkg. der einzelnen Zusätze bei Anwendung verschiedener Polypeptide quantitativ eine verschiedene ist. Bei Verss. mit Trypsin bzw. Trypsinkinase wurde beobachtet, daß Hippursäure die Polypeptidhydrolyse beschleunigt hat. Im gleichen Sinne wirkte bei Chloracetyl-L-tyrosin als Substrat *d*-Phenylalanin u. *l*-Asparaginsäure. Vermißt wurde eine beschleunigende Wrkg. bei Anwendung von Chloracetyl-*l*-phenylalanin, während sie bei *d,l*-Leucylglycyl-*d,l*-leucin vorhanden war. Unter Verwendung von Erepsin als Ferment wurde der Einfluß von Zusätzen auf den zeitlichen Verlauf der Polypeptidhydrolyse bei verschiedener pH untersucht. Die hemmende Wrkg. der einzelnen Zusätze war bei verschiedener pH verschieden groß. Auch der Einfluß eines Zusatzes von Dipeptiden (die an sich von Trypsin nicht angegriffen werden) auf die Hydrolyse von Polypeptiden wurde untersucht. *d,l*-Leucylglycyl u. Glycyl-*d,l*-norvalin bewirkten eine ausgesprochene Hemmung, die übrigen Dipeptide (Glycylglycin usw.) waren ohne Einfluß oder zeigten in den ersten Stdn. der Trypsinwrkg. eine Förderung der Hydrolyse von *d,l*-Leucylglycyl-*d,l*-leucin. Gesetzmäßige Beziehungen zwischen den gemachten Zusätzen u. dem angewandten Fermentkomplex ließen sich nicht feststellen. So hemmt z. B. Hippursäure die Erepsinwrkg., während sie die Wrkg. des Trypsinkomplexes fördert bzw. unbeeinflußt läßt. (Fermentforsch. 10. 610—16. 1929. Halle, Univ., Physiol. Inst.) SCHÖNFELD.

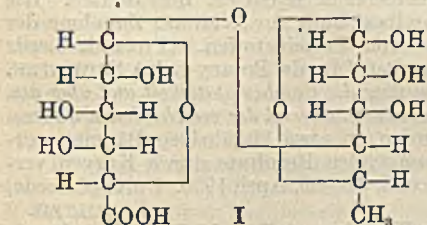
J.-W. Howard, *Fermente und Antifermente, ihr Mißverhältnis bei pathologischen Zuständen*. Die Gerinnungszeit roher u. gekochter Milch nach Zusatz von 1 bis 2% ig. Papainlg. wurde bestimmt u. die Hemmung u. Beschleunigung dieses Vorganges verfolgt, die der Zusatz wechselnder Mengen n. u. patholog. Serums hervorruft. (Compt. rend. Soc. Biol. 103. 1276. 1/5. 1930.) WADEHN.

Edward James Morgan, *Xanthinoxidase im Vogelembryo*. In der Niere des Kükenembryos wurde Xanthinoxidase am 15. Tage, im Pankreas am 19. Tage nachgewiesen. In der Leber tritt Xanthinoxidase plötzlich u. überraschend am 21. Tage auf. (Biochemical Journ. 24. 410—14. 1930. Cambridge, Biochemical Lab.) HESSE.

E₂. Pflanzenchemie.

Karl Boresch, *Gibt es Beziehungen zwischen dem Vorkommen von Blausäure in Knospen und ihrer Treibwilligkeit?* Das beschränkte Versuchsmaterial des Vf. gestattet keine Beantwortung der Frage im weiteren Sinne. Sofern man sie auf nähere Verwandte beschränkt, wird die Antwort eher positiv als negativ ausfallen. Als neue, Blausäure liefernde Pflanzen wurden *Acer pseudoplatanus* u. *Ribes niveum* gefunden. (Beitr. Biologie d. Pflanzen 17. 259—71. 1929. Tetschen-Liebwerd, Prager dtsh. techn. Hochsch. Sep.) HARMS.

Ernest Anderson und J. A. Crowder, *Die Zusammensetzung einer Aldobionsäure aus Flachssamenschleim*. Bei der Hydrolyse von Flachssamenschleim mit 4% ig. H_2SO_4 bei 100° in 24 Stdn. entsteht eine Aldobionsäure, aufgebaut aus je 1 Mol. *l*-Rhamnose u. *d*-Galakturonsäure entsprechend I. Ihre Abscheidung erfolgt als Ca- oder besser als Ba-Salz, aus W. mit A. amorphe Ndd. Letzteres zeigt in W. $[\alpha]_D = 79^\circ$. Konst.-Beweis durch Hydrolyse mit Br_2 -HBr nach HEIDELBERGER u. GOEBEL zu Schleimsäure u. *l*-Rhamnosäure.



Durch einfache Hydrolyse der Aldobionsäure entsteht *l*-Rhamnose u. *d*-Galakturonsäure. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 3711—15. Sept. 1930. Tucson, Univ.) OHLE.

D. Breese Jones und Frank A. Csonka, *Die Protamine des gelben Zwergmilo und Feterita, zwei Zuchtvarietäten von Holcus Sorghum*. (Vgl. C. 1917. I. 878.) Die Samen der beiden Sorghumvarietäten enthalten geringe Mengen Globulin, welche mit 10% ig. NaCl-Lsg. extrahiert u. durch Halbsättigung mit $(NH_4)_2SO_4$ gefällt werden können. Die Globulinfraction enthält 12,7—13,3% des Gesamt-N der Samen. Das Protamin

läßt sich den Samenpulvern durch Extraktion mit 70%ig. A. bei 60° entziehen. Diese Fraktion enthält 73% des Gesamt-N, wenn aus Feterita extrahiert, 63% des Gesamt-N, wenn aus Milo extrahiert. Die Ausbeuten betragen 3,3% bzw. 2,5% des Samenmehles. Die N-Verteilung in den beiden Protaminen ist nahezu gleich. Von den folgenden Zahlen beziehen sich die ersten auf das Miloprotamin, die zweiten auf das Feteritaprotamin. Elementarzus.: C 55,25%, 55,11%; H 6,73%, 6,57%; S 0,662%, 0,754%; N 14,95%, 16,30%; Asche 1,313%, 0,576%. Amid-N 20,61%, 20,63%; Humin-N 1,21%, 1,05%; Cystin-N 1,20%, 0,82%; Arginin-N 4,14%, 3,58%; Histidin-N 1,64%, 2,79%; Lysin-N 2,89%, 2,18%; Amino-N im Filtrat der Basen 62,20%, 62,99%; Nicht-Amino-N im Filtrat 5,68%, 4,54%. Der Geh. an Aminosäuren verteilt sich in folgender Weise: Arginin 1,92%, 1,86%; Histidin 0,91%, 1,68%; Lysin 2,25%, 1,85%; Cystin 0,60%, 0,64%; Tryptophan 0,0%, 1,29%; Tyrosin 7,06%, 7,27%. Die Ggw. von Glutelin konnte nicht nachgewiesen werden. (Journ. biol. Chemistry 88. 305—09. Aug. 1930. Washington, U. S. Dpt. of Agricult.)

OHLE.

L. Zechmeister und **P. Tuzson**, *Der Farbstoff der Wassermelone*. Das Fruchtfleisch der Wassermelone (*Cucumis citrullus*) enthält als Pigment — in teilweiser Übereinstimmung mit den Angaben früherer Autoren — ein Gemisch von Lycopin u. Carotin, die auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in PAc. getrennt werden können. Das Mengenverhältnis ist etwa 8:1 bis 10:1. Xanthophyll ist nicht vorhanden. — Bemerkenswert ist, daß die Lycopinbildg. hier — anders als bei den bisher untersuchten pflanzlichen Materialien — bei Lichtabschluß u. ohne Möglichkeit von Gasaustausch sich vollzieht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 2881—83. 12/11. 1930. Pecs, Ungarn, Univ.)

BERGMANN.

George L. Keenan und **J. D. Wildman**, *Notiz über ein bisher nicht erwähntes Vorkommen von kristallisiertem Globulin in Bananensamen*. In den Samen verschiedener Bananenvarietäten haben Vff. in gut ausgebildeten Oktaedern von 15—50 μ ein Globulin gefunden, welches dieselben opt. u. mikrochem. Eig. besitzt, wie das von JONES u. GERSDORFF (C. 1928. I. 933) in den Samen der Melone u. des Sesams entdeckte Globulin; $n = \text{ca. } 1,545$. (Journ. biol. Chemistry 88. 425—26. Aug. 1930. Washington, U. S. Department of Agriculture.)

OHLE.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Kleemann, *Die Ernährung des Keimlings und ihr Einfluß auf die Bewurzelung der Getreide*. Die Entw. der Keimwurzeln kann dadurch gefördert werden, daß man die Samen vor dem Keimungsprozeß in durchfeuchtetem Zustande (35—40% H₂O-Geh.) 2—3 Tage bei 17—18° in mit H₂O-Dampf gesätt. Luft oder noch besser zur Verhütung von Atmungsverlusten im Vakuum lagert. Die Verss. lassen erwarten, daß die Einleitung der enzymat. Aufschließung des Saatgutes, die Voraussetzung für die Anwendung der Dünnsaat sein wird. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. B 9. 433—56. Okt. 1930. Ansbach, Landwirtschaftsschule.)

SCHULTZE.

H. L. Newby und **W. H. Pearsall**, *Über die Stickstoffumwandlung in den Blättern von Vitis und Rheum*. Mitgeteilt durch Prof. Priestly. In den Blättern von *Vitis vinifera* u. *Rheum raponticum* ist das Verhältnis von Protein-N zu l. N mit dem Alter des Blattes veränderlich u. wächst mit abnehmendem H₂O-Geh. des Blattes. Die täglichen Schwankungen hierin stehen in Wechselbeziehung zur Acidität. Zunahme der Acidität veranlaßt gleichzeitig eine Zunahme von Proteinstoffen. (Proceed. Leeds philos. literary Soc. 2. 81—85. April 1930. University of Leeds, Botany Lab.)

SCHULTZE.

George Cockerham, *Einige Beobachtungen über die Cambiumtätigkeit und über den Stärkegehalt des weißen Ahorns (*Acer pseudo-platanus*) während der verschiedenen Jahreszeiten*. Die Beobachtungen u. Messungen wurden an etwa 20-jährigen Bäumen vorgenommen, u. die mit den Jahreszeiten schwankenden Resultate durch Kurven veranschaulicht. (Proceed. Leeds philos. literary Soc. 2. 64—80. April 1930. Univ. of Leeds, Botany Department.)

SCHULTZE.

John Gordon und **Philip Guy Marshall**, *Phosphorverteilung in Bakterienkulturen*. Verschiedene Bakterien, besonders *Coli*, *Pyocyaneus*, *Paratyphus*, *Kokken* u. a. wurden in Bouillon unter Zusatz von Na-β-glycerophosphat bzw. Lecithin oder beiden gezüchtet u. Gesamt-P, anorgan. P u. Lipoid-P bestimmt. Ein großer Teil der Keime (*Streptokokken*, *Ruhrbazillen*, *Typhus*, *Paratyphus*, *Proteus*, *Cholera* u. a.) nutzen Lecithin u. Glycerophosphat aus, während *Pyocyaneus* hauptsächlich Lipoid-P verwendet. (Brit. Journ. exp. Pathology 11. 173—81. Juni 1930. Leeds, School of med.)

SCHN.

Alfred Ebel, *Über die Isolierung des Giftes des E. Fränkelschen Gasbrandbacillus*. I.

Das Gift des E. FRÄNKELschen Gasbrandbacillus kann auf kompliziertem Wege durch Einengung der Nährsgg., Aufnehmen in absol. A., Dialysieren gegen W., Fällung des Dialysats mit Hg-Acetat u. Zerlegung des Hg-Nd. gereinigt werden. Das Gift ist dialysierbar, l. in absol. A., nicht fällbar mit bas. Pb-Acetat, wird jedoch von Hg-Acetat gefällt. Es wird in gereinigtem Zustande durch verd. Säuren u. wahrscheinlich auch durch Erhitzen inaktiviert. (Biochem. Ztschr. **225**. 336—43. 6/9. 1930. Wien, Leopoldstädter Kinderspital.)

CHARGAFF.

R. J. Anderson, E. Gilman Roberts und A. G. Renfrew, *Die Chemie der Lipide der Tuberkelbacillen*. XV. Mitt. *Wasserlösliche Zucker, welche bei der Hydrolyse von Menschen- und Vogeltuberkelbacillen erhalten werden*. (XIV. vgl. C. 1930. II. 2535.) Bei der Hydrolyse der Phosphatide aus Menschen- u. Vogeltuberkelbacillen mit verd. H₂SO₄ werden folgende Kohlenhydrate erhalten: *Mannose* (Phenylhydrazon aus 60%ig. A., F. 193—194°), inakt. *Inosit*, F. 224—225°, u. *Glucose* (Osazon aus verd. A., F. 205—206°). Daneben scheint auch *Fructose* anwesend zu sein. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. **27**. 387—89. 1930. New Haven, Yale Univ.)

CHARGAFF.

R. J. Anderson und Erwin Chargaff, *Über die Zusammensetzung des gesamten extrahierbaren Fettes der Tuberkelbakterien*. XVI. Mitt. *Über die Lipide der Tuberkelbazillen*. (XV. vgl. vorst. Ref.) Um die Frage zu entscheiden, ob die *Tuberculoctearinsäure*, C₁₈H₃₀O₂, u. die *Phthionsäure*, C₂₆H₅₂O₂, nur von solchen Tuberkelbazillen gebildet werden, welche auf künstlichen Nährböden gezüchtet worden sind, untersuchen Vff. nunmehr die Lipidfraktion von menschlichen Tuberkelbazillen, die auf natürlichen Bouillon-Nährböden gewachsen waren. Das gesamte mit Toluol extrahierbare Lipoidgemisch wurde in unverseifbares Wachs, Kohlenhydrate, wasser- u. alkohollösliche Spaltprodd. u. Fettsäuren zerlegt. An wasserlöslichen Prodd. wurden *Glycerin* u. flüchtige Fettsäure, wahrscheinlich *Buttersäure*, nachgewiesen. Die nicht flüchtigen Fettsäuren bestehen aus gesätt. festen u. flüssigen u. ungesätt. Säuren. Sie ungesätt. Säuren sind zum Teil nur sehr schwer hydrierbar. Die gesätt. flüssigen Fettsäuren enthalten ebenfalls *Tuberculoctearinsäure* u. *Phthionsäure* neben anderen flüssigen gesätt. Fettsäuren. Ihre Bldg. erfolgt also auch bei der Züchtung der Tuberkelbazillen auf natürlichen Nährböden. (Ztschr. physiol. Chem. **191**. 157—65. 22/9. 1930.)

OHLE.

R. J. Anderson und Erwin Chargaff, *Über das Vorkommen einer ungesättigten Hexakosansäure im Fett der Tuberkelbakterien*. XVII. Mitt. *Über die Lipide der Tuberkelbazillen*. (XVI. vgl. vorst. Ref.) Die in der vorhergehenden Mitteilung genannten ungesätt. Fettsäuren wurden katalyt. hydriert u. die Methylester der reduzierten Säuren durch Fraktionierung im Hochvakuum getrennt. Die niedrig sd. Fraktionen gaben bei der Verseifung hauptsächlich *Stearinsäure*, jedoch dürften auch kleine Mengen *Palmitinsäure* vorhanden sein. Die höchstsd. Esterfraktion lieferte eine *Hexakosansäure*, C₂₆H₅₂O₂, vom F. 82—83,5°, welche nicht ident. ist mit *n-Hexakosansäure*. F. 88—89°. Vff. schließen daraus, daß im Fett der Tuberkelbazillen eine ungesätt. Fettsäure mit 26 C-Atomen und verzweigter Kohlenstoffkette vorkommt. (Ztschr. physiol. Chem. **191**. 166—71. 22/9. 1930.)

OHLE.

Erwin Chargaff und R. J. Anderson, *Ein Polysaccharid aus den Lipiden der Tuberkelbakterien*. XVIII. Mitt. *Über die Lipide der Tuberkelbakterien*. (XVII. vgl. vorst. Ref.) Die in der XVI. Mitt. erwähnte Kohlenhydratfraktion reduziert Fehling'sche Lsg. fast nicht, wird aber von sd. 5%ig. H₂SO₄ in 2,5 Stdn. zu reduzierenden Zuckern aufgespalten. Als Spaltstücke wurden nachgewiesen: *d-Mannose* als Phenylhydrazon, *d-Arabinose*, isoliert als Benzyl-phenylhydrazon, *d-Galaktose*, identifiziert als Methyl-phenylhydrazon u. Schleimsäure, u. *Inosit*. (Ztschr. physiol. Chem. **191**. 172—78. 22/9. 1930. New Haven, Yale-Univ.)

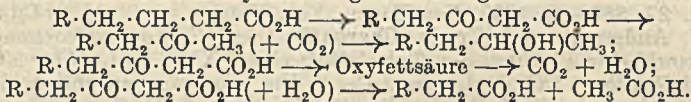
OHLE.

Frances Krasnow, Benjamin Harrow und Miriam Reiner, *Biochemische Streptokokkenstudien*. IV. *Ausnutzbarkeit von Stickstoffverbindungen*. Die Ausnutzung von N-Verbb. in synthet. Medium durch Streptokokken wird, soweit es sich um anorgan. Verbb. handelt, durch Zusatz von (NH₄)₂HPO₄ ermöglicht. *Aminosäuren* sind die beste N-Quelle, die Unterschiede in der Ausnutzbarkeit der einzelnen Säuren sind nicht konstant. Es wurden auch zahlreiche andere organ. N-Verbb. untersucht, die durchweg nicht ausgenutzt wurden. (Journ. Dental Res. **9**. Nr. 4. 531—44. 1929. New York, Columbia Univ. Sep.)

SCHNITZER.

Oskar Acklin, *Zur Biochemie des Penicillium glaucum*. Ein Beitrag zum Problem der Methylketonbildung aus Triglyceriden bzw. Fettsäuren im Stoffwechsel des Schimmelpilzes. II. *Die Bildung der Ketone*. (I. vgl. C. 1929. I. 1117.) Mit Ausnahme der

beiden untersten Glieder (*Buttersäure* u. *Valeriansäure*) bilden sämtliche n. Glieder der Paraffin-Monocarbonsäuren (untersucht an n. *Capronsäure* bis n. *Myristinsäure*) im Lebensprozeß des *Penicillium glaucum* das entsprechende *Methylketon*. Dem Bildungsmechanismus der Methylketone liegt nicht die DAKINSche Synthese zugrunde (vgl. STÄRKLE, C. 1924. II. 2707), sondern es hat sich gezeigt, daß die Bldg. der Methylketone aus gesätt. Fettsäuren wahrscheinlich ein Teilvorgang von komplexen Stoffwechselläufen darstellt; die β -Oxystufe der Fettsäuren kommt, wie Verss. mit β -*Oxybuttersäure* usw. gezeigt haben, als Vorstufe für die Ketone nicht in Frage. Der Abbau der *Capronsäure* verläuft stets ketonpositiv. β -*Oxycapronsäure* wird von P. gl. nicht in der Richtung des Ketons angegriffen. Der oxydative Abbau zum Keton findet also an der n. Kette der Fettsäure statt, er führt zur entsprechenden Ketosäure, die unter Abspaltung von CO₂ zum *Methylpropylketon* führt. Der Abbau der *Propion-* bzw. *Oxypropionsäure* (d-Milchsäure) ergab CO₂ u. H₂O. — Für den oxydativen Abbau der gesätt. Fettsäuren zum Methylketon ergibt sich folgendes Schema:

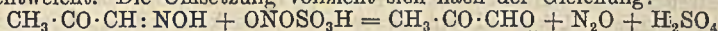


Mit diesem Schema ließe sich die Entstehung der Methylketone u. der Carbinole im *Fett der Cocosnüsse*, in reifen Früchten (Bananen) usw. erklären. Der Abbau der Fettsäuren durch P. gl. stimmt weitgehend überein mit dem Abbau bzw. dem chem. Verh. der Fettsäuren im n. tier. Organismus, die nach WORINGER im Organismus stets in β -Stellung oxydiert werden.

Quantitativer Verlauf des Abbaues der Capronsäure bzw. des Tricaproins zu Methylpropylketon. Für die Unters. des quantitativen Verlaufs des Ketonabbaus durch P. gl. wurde Capronsäure, als die Säure mit kleinster C-Kette, die durch P. gl. zum Methylketon abgebaut wird, gewählt. Zur *Best. der Methylketone* bzw. des Methylpropylketons wurde eine Methode ausgearbeitet, welche das Keton gravimetr. im W.-Dampfdest. als *Nitrophenylhydrazon* erfaßt u. die für viele biolog. Zwecke verwendbar sein dürfte (Einzelheiten im Original). Die Verss. zeigten eine weitgehende Abhängigkeit des Ketonabbaus von der Konz. der Capronsäure u. der Nährstoffe u. des p_H im Nährsystem. Die niedrigste Capronsäurekonz. ergibt die günstigste Ketonausbeute: Es wurden bei 0,25% Capronsäure 10%, bei 0,5% 7% u. bei 1,0% Capronsäure 3% Ausbeute an Methylpropylketon erhalten, bei p_H = 7,6. Bei Verwendung von Tricaproin (p_H = 7,6) wurde eine noch bedeutend bessere Ketonausbeute erzielt u. für eine Konz. von 0,16% Capronsäure (0,5% Glycerid) erhält man eine maximale Ketonausbeute von 35%; ähnlich günstige Resultate wurden im Nährsystem mit p_H = 4,2 erhalten. Noch ergiebiger verläuft die Ketonproduktion im ungepufferten System (maximale Ketonausbeute 48%). Das Nährsystem mit der niedrigsten Nährstoffkonz. erzeugt durchweg die niedrigere Ketonmenge als Systeme mit höherer Konz. Eine ausgesprochene katalyt. Wrkg. von *Hämin* auf den Verlauf der Ketonprod. konnte nicht festgestellt werden. Der Einfluß der p_H auf den Ketonabbau macht sich durch 2 wesentliche Momente bemerkbar: In sauren Medien (p_H = 4,2) werden bedeutend geringere Ketonmengen in den ersten 16 Tagen gebildet, als in der alkal. Phase (p_H = 7,6). Vom 16. Tage an sinkt die Ketonproduktion in der alkal. Phase, nicht aber im sauren Medium. Charakterist. ist außerdem das zickzackartige Ansteigen der Ketonproduktion beim Tricaproinabbau. Im ungepufferten System zeigt dagegen die Ketonkurve ein unmittelbar steiles Ansteigen u. ebensolches Abfallen. (Biochem. Ztschr. 204. 253—74. 1929. Zürich, Hygiene-Inst. d. Techn. Hochsch.) SCHÖNFELD.

Carl Neuberg und Herbert Collatz, *Über die Dismutation der Methylglyoxalyl-essigsäure zu d- α -Oxyglutarsäure.* (Vgl. C. 1930. II. 2396.) Die Rk. verläuft asymm. wie beim Methyl- u. Phenylglyoxal. Die mit obergäriger Hefe ausgeführte Dismutation war nach 40 Stdn. beendet. Die Isolierung der Oxyssäure erfolgte teils direkt als Zn-Salz, teils über das Ba-Salz durch Umsetzung mit ZnSO₄. Ausbeute 47,5%. Zur Prüfung auf opt. Aktivität wurde das Zn-Salz nach E. FISCHER u. MORESCHI in das Na-Salz übergeführt. $[\alpha]_D^{23} = +7,47^\circ$ ($\alpha = +0,75^\circ$, $l = 1$, $c = 10,040$), einem opt. Reinheitsgrad von 90% entsprechend. — Neu dargestellt wurde das *Methylglyoxalyl-essigsäure di thiosemicarbazon*. Feine, schwach gelbe Nadeln (aus W.), F. 223—225° (Zers.). (Biochem. Ztschr. 225. 242—46. 28/8. 1930. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Biochemie.) SIMON.

Eduard Hofmann und Carl Neuberg, *Weiteres über einfache Gewinnung von Methylglyoxallösungen*. (Vgl. auch C. 1930. II. 2510.) Synthet. erhält man leicht Methylglyoxallsgg. durch Oxydation von Isonitrosoaceton (I) mit der äquimol. Menge Bleikammerkrystallen. Zu einer auf 0° abgekühlten Lsg. von 3 g I in 50 cem W. werden 4,4 g Bleikammerkrystalle unter Umschütteln so langsam zugefügt, daß die Temp. nicht über +3° steigt. Dann wird auf 30—40° erwärmt, wobei N₂O mit Spuren NO₂ stürmt. entweicht. Die Umsetzung vollzieht sich nach der Gleichung:



Evtl. nicht verbrauchtes I wird durch Ausschütteln mit Ä. entfernt u. das Methylglyoxal im Paraffinbad von 140—150° abdest., wobei nach jeweiligem Abdest. von 20 cem Fl. 20 cem W. nachgefüllt werden. Die ersten 25 cem enthielten z. B. in einem Vers. 1,97%₀, die nächsten 50 cem 1,40%₀ u. die folgenden 50 cem 0,40%₀ Methylglyoxal. Die Lsgg. lassen sich im Vakuum konzentrieren. — Die Brauchbarkeit des so gewonnenen Methylglyoxals für biochem. Unterss. wird durch einen Dismutationsvers. mit Hefe erwiesen. (Biochem. Ztschr. 226. 489—91. 10/10. 1930. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Biochemie.)

KOBEL.

M. Rosenblatt und A. March, *Über den Einfluß katalytischer Elemente auf die alkoholische Gärung*. II. (I. vgl. C. 1926. II. 242.) Ohne Nährsubstanzen für Hefen beschleunigt kein einziges Metall das Gärungstempo. Bei Ggw. von Nährsalzen wird bei bestimmten Konz. von zugefügten Metallen die Entw. der Hefe, ihr Wachstum u. dadurch die Vergärung des Zuckers gefördert. Für die Weinhefe „Schloß Johannisberg“ beträgt das Aktivierungsoptimum für Ni u. Co 0,0001 bis 0,0005%₀, für Mn 0,001%₀, für Fe 0,003%₀ Metall. Höhere Metallkonz. wirken giftig. Die Hefeentw. wird fast vollständig gehemmt bei folgenden Konz.: 0,02%₀ Ni, 0,1%₀ Co bzw. 3%₀ Mn oder Fe. Für andere Hefenrassen sind die aktivierenden u. hemmenden Metallkonz. etwas verändert. Entsprechend ihrer Giftigkeit auf die Hefeentw. u. Gärung auf Nährsubstrat ist die Reihenfolge der Metalle Ni > Co > Fe > Mn. — Die alkoh. Gärung kann noch in Ggw. sehr hoher Metallkonz. im Gärungsmedium eintreten. Diese Konz. übersteigen diejenigen, die eine vollständige Lähmung der Hefeentw. bedingen, um ein Vielfaches, für Co z. B. um das 100-fache. Die Reihenfolge der Metalle bzgl. ihrer lähmenden Einw. auf Zymase unterscheidet sich von der für die gleichzeitige Einw. der Metalle auf Hefeentw. u. Gärung auf Nährsubstrat festgestellten. Sie ist Ni > Fe > Co bzw. Mn. Es vergären z. B. bei 3%₀ Metall in Ggw. von Ni 10,5%₀ Zucker (im Vergleich zu Kontrollverss.) in Ggw. von Co 79,2%₀ Zucker. Einen analog verschiedenen Einfluß dieser Metalle auf Pepsin hat TSUCHIHASHI (C. 1924. I. 2439) beobachtet. Fe⁺⁺⁺ ist ein aktiverer Paralytiker als Fe⁺⁺. Bei einer Konz. von 0,2%₀ vergärt in Ggw. von Fe⁺⁺⁺ 5,5-mal weniger Zucker als bei derselben Konz. von Fe⁺⁺. Der Vergleich der hier gefundenen Metallwirkg. mit den von ROSENBLATT u. MORDKOWITSCH (C. 1929. II. 2271) beschriebenen ergibt im allgemeinen eine vollkommene Analogie betreffs des Einflusses der untersuchten Metalle auf die alkoh. Gärung u. die Essiggärung. (Biochem. Ztschr. 226. 404—14. 10/10. 1930. Odessa, Wissenschaftl. Forschungskathedre für Chemie.)

KOBEL.

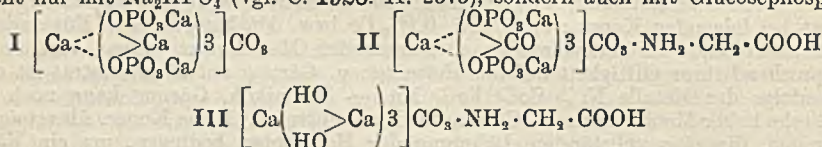
Hermann Fink, *Über die Koproporphyrin der Hefe*. Zwei Hefestämme von *Saccharomyces anamensis* wurden über 1 Jahr lang unter den zur *Koproporphyrin*-anreicherung führenden Bedingungen fortgezüchtet. Zu einem Absterben des Hefestammes ist es trotz starker Porphyrinanreicherung nicht gekommen. Bei guter Vergärung fiel das p_H im Verlauf einer Kultur vom Neutralpunkt bis ca. p_H = 4. Im Fluoreszenzmikroskop wurde bei jeder zweiten Überimpfung die Zahl der rotfluoreszierenden Koprozellen geschätzt. Sie stimmt mit der Zahl der toten, Methylenblau aufnehmenden Zellen mehr oder minder gut überein. Dem hohen *Glykogengeh.* steht ein niedrigerer *Eiweißgeh.* gegenüber. Die Atmungs- u. Gärungsleistung wurde in regelmäßigen Intervallen bestimmt. Die erhaltenen Q-Werte liegen für Koprohefe niedriger als für gewöhnliche Anamensishefe. Außer der starken Porphyrinanreicherung fällt das Auftreten u. Verschwinden intensiv roter Begleitstoffe auf, bei deren Bldg. das Licht eine Rolle spielt u. die größtenteils als ungefärbte Vorstufen in der Hefe vorhanden sind u. sich aus denselben bei Einw. von Luft bilden. Das Cytochromspektrum konnte noch bei den ältesten Kulturen erkannt werden. Der isoelekt. Punkt von Koproporphyrin liegt bei p_H = 4 u. ist gekennzeichnet durch das Minimum der Löslichkeit u. Maximum der Adsorbierbarkeit, ferner durch das opt. Verh. (Zwitter- u. Übergangsspektrum vom „sauren“ zum „alkal.“ Spektraltypus, Minimum der Fluoreszenz einer verd., wss. Porphyrinlsg.). Es wurde bewiesen, daß etwa 70—80%₀ des Porphyrins

locker an die Hefe gebunden ist u. ohne Schädigung derselben schon bei schwach alkal. oder neutraler Rk. spontan abgelöst werden kann. Dabei verschwinden die rot fluoreszierenden Koprozellen. Auch die Nährlsg. (pH = 7) wirkt als Eluens, worauf das Verschwinden von Koprozellen bei der Überimpfung in neue Nährlsg. zurückzuführen ist: Das Koproporphyrin geht in Lsg. Auch der umgehrte Vorgang, die Adsorption von Koproporphyrin an Hefe, ist gelungen; sie wird erreicht, wenn man eine porphyrinhaltige Hefesuspension durch Säurezusatz auf pH = 4 bringt. Dabei nimmt tote u. in Autolyse begriffene Hefe das Porphyrin selbst aus stark verd. Lsgg. binahe quantitativ auf unter Bldg. rotfluoreszierender Zellen, virulente Hefe nimmt das Porphyrin zwar auf, doch bleibt die Rotfluoreszenz aus. Das Verschwinden u. Auftreten von rotfluoreszierenden Koprozellen im Verlauf der Koprokultur ist demnach ein Spiel zwischen Elution u. Adsorption. (Biochem. Ztschr. 211. 65—130. 1929. München, Wiss. Inst. f. Brauerei.) SCHÖNFELD.

E₄. Tierchemie.

H. R. Chipman und G. O. Langstroth, *Einige Messungen der Wärmeinhalt von Fischmuskeln*. Vff. arbeiten adiab. u. bestimmen den „Gefrierpunkt“, die „latente Wärme“ u. die spezif. Wärmen sowie den W.- u. Fettgeh. des Fischfleisches. (Proceed. Trans. Nova Scotian Inst. Science 17. 175—84.) W. A. ROTH.

Th. Gassmann, *Über den künstlichen Aufbau der Knochen und der Zähne*. I. Mitt. Darstellung von Glykokoll-Hexozalsatz bzw. Glykokoll-Phosphatocalciumcarbonat. Der Hauptbestandteil der Knochen u. Zähne, das Phosphatocalciumcarbonat I. ließ sich nicht nur mit Na₂HPO₄ (vgl. C. 1928. II. 2373), sondern auch mit Glucosephosphor-



säure u. Orthophosphorsäure künstlich darstellen, nur mit dem Unterschied, daß der Aufbau bei 38—40° durchgeführt wurde. Mit Glykokoll verbindet sich die Ca-Verb. zu Glykokollphosphatocalciumcarbonat (II.). Ein Zwischenprod. dieser Verb. ist das Glykokollhexozalsatz III., das sich in W. in gleichem Maße unzers. l. Sowohl beim Glykokollphosphatocalciumcarbonat als auch beim Glykokollhexozalsatz kann das Glykokoll mit W. nicht ausgelaugt werden. Der Aufbau sämtlicher Verb. erfolgt durch Einw. der Komponenten CaO, H₃PO₄ bzw. organ. Phosphorsäure u. Glykokoll in Natureiswasser. Bzgl. Einzelheiten über die Bldg. dieser wenig definiert erscheinenden Verb. u. der unklaren Deutung der Bildungsvorgänge muß auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. physiol. Chem. 192. 61—69. 9/10. 1930. Zürich-Vevey.) GUGGENHEIM.

Isidor Greenwald, *Die Natur des Zuckers in vier Fällen von Pentosurie*. In vier Fällen von Pentosurie konnte Vf. aus dem Harn das *p*-Bromphenylhydrazon einer Pentose vom F. 130—131° (Zers. bei 165°) isolieren. Für den daraus regenerierten Zucker fand Vf. [α]_D²² = +34,8° in Übereinstimmung mit den Befunden von LEVENE u. LA FORGE (C. 1914. II. 654). 1 mg der Pentose, wahrscheinlich *d*-Xyloketose, entspricht nach ihrem Red.-Wert 1,25 mg Glucose nach der Methode von SUMNER, 1,22 mg Glucose nach BENEDICT, 1,45 mg Glucose nach der NaOH-Pikratmethode von BENEDICT u. OSTERBERG u. 1,18 mg Glucose nach der Na₂CO₃-Pikratmethode derselben Autoren. Phenylsazon, F. 161—163°, dreht rechts u. zeigt in Pyridin-CH₃OH ansteigende Mutarotation. (Journ. biol. Chemistry 88. 1—7. Aug. 1930. New York, Univ.) ORLE.

Randolph West und Marion Howe, *Ein kristallisiertes Derivat einer in der Leber vorkommenden Säure, die bei perniziöser Anämie wirksam ist*. Zur Darst. der Säure wird eine konz. wss. Lsg. des handelsüblichen Leberextraktes mit Pikrinsäure gesätt. u. dann wiederholt mit gleichen Teilen Butyl-A. + Ä. extrahiert, wobei die akt. Säure in der wss. Schicht bleibt. Ausfällung weiterer unwichtiger Bestandteile mit Pb(OH)₂, dann mit Pb-Acetat, schließlich mit Ba(OH)₂ oder NH₃. Der Nd. enthält viel Hypoxanthin, hauptsächlich gebunden an eine Pentose. Aus der schließlich anfallenden Lsg. wird die akt. Säure mit Phosphorwolframsäure in Ggw. von 3% H₂SO₄ gefällt. Zerlegung des Nd. in Aceton mit Ba(OH)₂ u. Isolierung der Säure als Ba-Salz durch Fällung mit absol. A. Die daraus isolierte freie Säure ist amorph, unl. in absol. A., ll. in W. u. verd. A., reagiert stark sauer gegen Lackmus u. Methylrot, enthält ca. 46,6% C, 6,9% H u.

10,6% N, keinen freien Amino-N. Nach der Hydrolyse liegt die Hälfte des N als Amino-N vor. Die Diazo- u. MOLISCH-Rkk. sind negativ, KMnO_4 wird in saurer Lsg. nicht, in alkal. Lsg. schwach reduziert. Gibt mit Pikrinsäure, Flaviansäure, HAuCl_4 keine Ndd., dagegen mit Phosphorwolframsäure u. Phosphormolybdänsäure. Die beim Erhitzen mit Na-Kalk entstehenden Dämpfe geben eine intensive Pyrrolrk. Mit β -Naphthol + H_2SO_4 starke grüne Fluorescenz. Nach der Hydrolyse mit 10%ig. H_2SO_4 entsteht β -Oxyglutaminsäure, $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_5\text{N}$, isoliert als Ag-Salz, u. eine neutrale, mit Phosphorwolframsäure fällbare Substanz. Weitere Identifizierung als *Strychninsalz* u. nach Oxydation mit Chloramin-T als *Nitrophenylosazon* vom F. 297°. — Die akt. Säure liefert in W. l. u. mit A. amorph fällbare Metallsalze, aber ein aus W. in langen Nadeln kristallisierendes *Chininsalz* vom F. 118°, $[\alpha]_D = -95^\circ$ (W.). Seine Zus. entspricht ungefähr der Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_2$. Die aus dem Chininsalz regenerierte Säure erweist sich physiolog. stark wirksam. (Journ. biol. Chemistry 88. 427—31. Aug. 1930. New York, Univ.) OHLE.

W. R. Bloor, *Verteilung der ungesättigten Fettsäuren in den Geweben*. III. *Vitalorgane des Rindes*. (II. vgl. C. 1928. I. 710.) Der Lipoidgeh. der Organe unterliegt großen Schwankungen; relativ konstant ist der Totalgeh. an Phospholipoiden. Das Verhältnis Lecithin: Cephalin in den verschiedenen Geweben deutet entweder auf ein äquimolekulares Gleichgewicht oder eine Verb. zwischen den beiden Komponenten hin. Die mittleren SZZ. von Lecithin u. Cephalin aus den einzelnen Organen unterscheiden sich wenig; obzwar die Phospholipoide aus gewissen Organen höhere JZZ. aufweisen, so muß doch geschlossen werden, daß in sämtlichen Organen u. Geweben das gleiche Phospholipoid enthalten ist. Die aus den Muskeln isolierten Fettsäuren bestanden etwa zur Hälfte aus ungesätt. u. zu $\frac{1}{4}$ aus gesätt. Säuren. Die ungesätt. Säuren enthalten relativ große Mengen vierfach ungesätt. Säuren, aber keine nennenswerten Mengen 3-fach ungesätt. Säuren. Am größten war der Geh. an vierfach ungesätt. Säuren im Gehirn, dann folgt Leber, Niere, Lunge u. Pankreas. (Journ. biol. Chemistry 80. 443—54. 1928. New York, Rochester Univ.) SCHÖNFELD.

G. C. Heringa und **S. H. van Kempe Valk**, *Über Fibrillenstrukturen in der Albuminschicht des Hühneries*. In der Albuminschicht werden nach verschiedenen Methoden Membransysteme mit Fibrillenstruktur nachgewiesen. Mikrophotographien im Original. Durch Verdauung mit Pepsin-HCl bei 37° werden die Fibrillen gel., das Albumin eines hartgekochten Eies wird dann vollständig gel. Im rohen Ei werden dagegen die Membranen schwieriger gel. als das übrige. Wird das Eiweiß in fl. Luft gefroren u. dann in Querschnitte zerlegt, so bleiben die Membranstrukturen auch nach der Verdauung ziemlich gut in Zusammenhang. Vollständige Auflösung der Membranstrukturen in alkal. Trypsinlg. Die Fibrillarstrukturen gehören weder zu den Globulinen, noch zu den Albuminen. Beim Erhitzen mit KOH gibt die Faser-membransubstanz NH_3 u. eine orangefarbene Färbung, bei nachheriger Behandlung mit HCl Bldg. einer viscosen Fl. u. Entweichen von Gasblasen; mit 1 Tropfen Pb-Acetat Schwarzfärbung, mit mehr Pb-Acetat weiße Färbung; bei starkem Erhitzen horniger Geruch; Xanthoproteinrk. stark positiv. Die Fibrillen bestehen demnach vielleicht aus einer Keratinsubstanz. (Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proceedings 33. 530—32. 1930. Amsterdam.) KRÜGER.

E₅. Tierphysiologie.

Leon Asher, *Beiträge zur Physiologie der Drüsen*. Nr. 121. **Wiktor W. Nowinski**, *Fortgesetzte Beiträge zur Funktion der Thymus. Die Wirkungen des Thymocrescins auf das Wachstum*. (120. vgl. C. 1930. II. 1717; vgl. auch C. 1930. II. 1871.) (Biochem. Ztschr. 226. 415—28. 10/10. 1930. Bern, Univ., Physiol. Inst.) WADEHN.

Leon Asher, *Beiträge zur Physiologie der Drüsen*. Nr. 122. **Rudolf Kalbermatten**, *Das Verhalten des Eisenstoffwechsels bei normalen und milzlosen Tieren in der Underdruckkammer*. (121. vgl. vorst. Ref.) Bei in der Underdruckkammer gehaltenen Meer-schweinchen ist die Fe-Ausscheidung größer als n., diese Fe-Ausscheidung steigt unter diesen Umständen nach Milzexstirpation merklich an. Die Milz ist also als ein Organ des Fe-Stoffwechsels zu betrachten. (Biochem. Ztschr. 226. 429—40. 10/10. 1930. Bern, Univ., Physiol. Inst. [Hallerianum].) WADEHN.

Leon Asher, *Beiträge zur Physiologie der Drüsen*. Nr. 123. **Werner Riesen**, *Der Elektrolytaustausch zwischen Gewebe und Blut unter dem Einfluß der spezifischen Diuretica, ein Beitrag zur Lehre von der Diurese*. (122. vgl. vorst. Ref.) In Bestätigung u. Erweiterung der von ASHER u. CURTIS (C. 1930. I. 1327) u. SHAMBAUGH (vgl.

C. 1928. I. 538) beschriebenen Befunde wird erneut festgestellt, „daß die maßgebenden Faktoren bei der Regulation der Nierentätigkeit unter physiol. Bedingungen die aus den Geweben stammenden Änderungen des Blutes u. die Reaktionsfähigkeit der Niere auf diese Änderungen sind.“ Es wurde am Froschpräparat gearbeitet, bei dem die Gesamtheit der Eingeweide im Besitz ihrer Innervation war. Das durchströmte Blut wurde jenseits der Leber aufgefangen; als Motor diente das eigene Herz des Frosches. (Biochem. Ztschr. 226. 441—56. 10/10. 1930. Bern, Univ., Physiol. Inst. [Hallerianum].)

WADEHN.

E. Glimm und F. Wadehn, *Über Sexualhormone, insbesondere das Feminin*. Der Feminingeh. des Kinderharns wurde zu 100—200 Mäuseeinheiten pro l festgestellt, er steigt bis zur Pubertät auf etwa 500 Einheiten an. Vom Manne werden täglich etwa 1000 Einheiten ausgeschieden. Dieses Feminin stammt nur zum Teil aus der Nahrung. — Kreißendenharn kann bis 150 000 Einheiten im l enthalten. — Ein Teil des Feminins ist im Harn stets in ätherunl. Form enthalten. Dieses „V-Feminin“ ist mit der durch Kochen alkal. Femininlsgg. erhaltenen ätherunl. Verb., dem Alkalisalz des Feminins, nicht ident. (Biochem. Ztschr. 219. 155—60. 1930. Danzig, Chem. Inst. Techn. Hochschule.)

WADEHN.

Carl Clauberg, *Der biologische Test für das Corpus luteum-Hormon*. Der von KNAUS (vgl. C. 1930. I. 3684; vgl. auch C. 1930. II. 2397) mitgeteilte Hypophysintest am Kaninchenuterus für das Luteohormon ist als keineswegs geeignet zu bezeichnen. Nur die Fähigkeit, die proliferierte Uterusschleimhaut des Kaninchens decidual umzuwandeln, ist als charakterist. für das Luteohormon zu bezeichnen. Junge (nicht über 600 g schwere Tiere) werden 8 Tage lang mit 10 Mäuseeinheiten Progynon behandelt, es folgt dann über 5 Tage die Injektion des zu prüfenden Extraktes. Am 14. Tag nach Beginn der Prüfung erfolgt die mkr. Unters. des Uterus. (Klin. Wchschr. 9. 2004—05. 25/10. 1930. Kiel, Univ. Frauenklin.)

WADEHN.

Guy Frederic Marrian, *Zur Chemie des Östrins*. IV. *Die chemischen Eigenschaften der kristallisierten Zubereitungen*. Die nach den früher beschriebenen Methoden dargestellten Kristallisate ließen sich besonders gut aus Essigester umkristallisieren, F. 264—266°, Zus. $C_{18}H_{24}O_3$, in Pyridinlsg. $[\alpha]_{5461} = +38^\circ$. — Die Substanz löst sich bereits langsam in Alkali, in Na_2CO_3 -Lsg. ist sie unl. Eine der 3 vorhandenen Hydroxylgruppen hat schwach sauren u. zwar phenol. Charakter. MILLONS Rk. u. Xanthoproteinrkk. waren positiv. — Die akt. Substanz war im Gegensatz zu der von BUTENANDT beschriebenen nicht destillierbar, bei 165° u. bei 0,01 mm Druck trat nur geringe Sublimation bei beginnender Zers. auf. — Das mit Essigsäureanhydrid durch 2-std. Erwärmen auf 110° dargestellte Acetat ist der Analyse u. dem Mol.-Gew. zufolge ein Triacetat, F. 120—122°. Das Acetat ist in Alkali unl. Nach Versäuen des Acetats wird die akt. Substanz mit unveränderten Eigg. wiedergewonnen. — Es ist noch nicht zu übersehen, worauf das verschiedene Verh. der von den einzelnen Autoron isolierten Kristallisate des Östrushormons zurückzuführen ist. (Biochemical Journ. 24. 1021—30. 1930. London, Dep. of Physiol. a. Biochem., Univ. Coll.)

WADEHN.

Thales Martins, *Veränderungen bei parabiologischen Tieren durch hormonale Wirkungen, Hormone des Hypophysenvorderlappens und der Testikel*. (Vgl. C. 1930. I. 1954.) Bei parabiol. Tieren bringt das vermehrt produzierte Vorderlappensexualhormon des kastrierten Tieres den Sexualapp. des verbundenen, nicht kastrierten Tieres zur Frühreife. (Compt. rend. Soc. Biol. 103. 1341—43. 1/5. 1930.)

WADEHN.

I.-I. Nitzescu und Gr. Benetato, *Die Wirkung des blutdrucksteigernden Prinzips (Pitressin) und des wehenerregenden Prinzips (Pitocin) des Hypophysenhinterlappens auf die Glykämie und den anorganischen Phosphor des Blutes*. Subcutane oder intravenöse Injektion von Pitressin führt beim Kaninchen zu Hyperglykämie u. Hyperphosphatämie. Pitocin wirkt nur auf intravenösem Wege blutzuckersteigernd. Auf den Blut-P ist es ohne Einw. (Compt. rend. Soc. Biol. 103. 1359—62. 1/5. 1930.)

WAD.

C.-I. Urechia, I. Groze und Retezeanu, *Die Wirkung von Hypophysenhinterlappensextrakt (Pitocin und Pitressin) auf den Ca- und P-Gehalt des Blutes*. Nach Injektion von Pitocin stieg der P-Geh. in der Hälfte der beobachteten Fälle, Ca blieb unverändert. — Pitressin senkte regelmäßig den Ca-Geh. des Blutes, der P-Geh. blieb unverändert. (Compt. rend. Soc. Biol. 103. 1363—64. 1/5. 1930.)

WADEHN.

I. Gavrilă und G. Mihăileanu, *Die Wirkung des blutdrucksteigernden Prinzips (Pitressin) und des wehenerregenden Prinzips (Pitocin) des Hypophysenhinterlappens auf den Blutzucker beim Menschen*. Subcutane Injektion von Pitressin erzeugt eine

Hyperglykämie, deren Maximum $\frac{1}{2}$ — $2\frac{1}{2}$ Stdn. nach der Injektion liegt. Pitocin ist ohne Einfluß auf den Blutzucker. (Compt. rend. Soc. Biol. 104. 601—02. 13/6. 1930.)

WADEHN.

Wen-Chao Ma und Jui-Wu Mu, *Cytologische Veränderungen an der Schilddrüse und dem Spinalganglion bei mit Thalliumacetat behandelten Ratten*. Einmalige Injektion von 8 mg Thalliumacetat pro kg Körpergewicht. Hauptsächlich waren Veränderungen am Golgiapparat u. den Mitochondrien zu beobachten, die sich nach 6 Wochen allmählich zurückbildeten. (Chinese Journ. Physiol. 4. 295—300. Aug. 1930. Peking, Departm. of Anat. a. Divis. of Dermatol. a. Syphil., Departm. of Med., Union Med. School.)

WADEHN.

Chiao Tsai und Fong-Yen Hsu, *Die Wirkung der intravenösen Injektion von Natriumoxalat und -citrat auf den Gehalt des Plasmas an Calcium und Phosphor*. (Vgl. vorst. Ref.) Die intravenöse Injektion von Na-Oxalat (50—100 mg pro kg) hatte bei n. u. thyreoparathyreidektomierten Hunden einen schnellen Abfall des Ca-Spiegels im Plasma zur Folge, der bei n. Tieren sich in einigen Stdn. wieder ausglich, bei den operierten Tieren nach 24 Stdn. noch fühlbar war. Na-Citrat wirkte ebenso, aber schwächer, es rief aber stets Krämpfe hervor. Der Abfall des Ca war von einer leichten Senkung des P-Geh. begleitet, in der Erholungsphase stieg der P stark (auf 160—180% der Norm) an. (Chinese Journ. Physiol. 4. 273—84. Aug. 1930. Woosung, Shanghai, Departm. of Physiol., Coll. of Med., Nat. Centr. Univ.)

WADEHN.

Christian Bomskov, *Die Bedeutung des Nebenschilddrüsenhormons für die Regulation des Kalkhaushaltes*. Erhalten Kaninchen, die durch Injektion von 10 bis 20 Einheiten COLLIP-Hormon einen erhöhten Blut-Ca-Spiegel aufweisen, subcutan Ca-Gluconat injiziert, so setzt ein schneller Abfall des Ca-Spiegels bis unter die Norm ein, der dann langsam zur n. Höhe zurückkehrt. Wird umgekehrt Kaninchen, die durch Zuführung von Ca-Salz einen hohen Blut-Ca-Spiegel haben, COLLIP-Hormon in der gleichen Menge injiziert wie bei dem ersten Vers., so verhält sich das Blut-Ca in der gleichen Weise, sinkt also sofort starb ab. Es wird daraus geschlossen, daß das Hormon nicht nur einseitig erhöhend, sondern auch erniedrigend, also regulierend auf den Blut-Ca-Geh. des Blutes wirkt. (Klin. Wchschr. 9. 2065—66. 1/11. 1930. Kiel, Univ., Kinder-Klin.)

WADEHN.

Irvine H. Page und M. Reside, *Die Wirkung von Parathyroideextrakt auf Blutphosphatase*. Ein Hund erhielt mehrere Tage hintereinander 5 Einheiten COLLIP-Hormon pro kg Körpergewicht injiziert; das Spaltungsvermögen des Blutes gegenüber Na-Glycerophosphat nahm in dieser Zeit bis zum fünffachen zu. (Biochem. Ztschr. 226. 273—77. 10/10. 1930. München, Deutsche Forschungsanst. f. Psychiatrie, Chem. Abt. [Kaiser Wilhelm-Inst.].)

WADEHN.

Heinrich Kraut, *Über Kallikrein, ein Hormon der Pankreasdrüse*. Zusammenfassende Darst. eigener Arbeiten. (Chem.-Ztg. 54. 849—51. 1/11. 1930.)

WADEHN.

E. M. K. Geiling und A. M. de Lawder, *Versuche über kristallisiertes Insulin*. XI. *Verursacht Insulin eine initiale Hyperglykämie?* (Vgl. auch C. 1930. I. 1958.) Die intravenöse Injektion von kristallisiertem Insulin ist nicht von einer initialen Hyperglykämie gefolgt. Es gelingt, aus den initial hyperglykäm. wirkenden Insulinpräparaten das Insulin von den hyperglykäm. wirkenden Stoffen zu trennen. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 39. 369—85. Juli 1930. Johns Hopkins Univ., Pharmacol. Lab.)

WADEHN.

H. Kraut, E. K. Frey und E. Werle, *Über die Inaktivierung des Kallikreins*. VI. Mitt. *über dieses Kreislaufhormon*. Der Inaktivator des Kallikreins findet sich nicht nur im Blut, sondern auch in den Lymphdrüsen, Ohrspeicheldrüsen, der Milz, Leber u. Rückenmark vom Rind, in der Milz von Schafen u. Ziegen u. in der menschlichen Lymphe. In allen übrigen Organen dieser u. anderer Tiere war der Inaktivator nicht nachzuweisen. Der Inaktivator läßt sich aus dem mit Aceton u. Aceton + Ä. getrockneten Gewebe durch Ausziehen mit $\frac{1}{50}$ -n. Essigsäure gewinnen. Durch kinasefreies Trypsin wird der Inaktivator zerstört, er ist also ein Polypeptid. Die Extrakte aus tier. Organen enthalten den Inaktivator in wesentlich höherem Reinheitsgrad als Blut, z. B. ließen sich aus Ohrspeicheldrüsen der Rinder durch direkte Extraktion Auszüge herstellen, die in 0,012 mg Trockensubstanz 1 Inaktivatoreinheit enthielten, durch A.-Fällung wurden Präparate erhalten mit 6 γ Trockensubstanz in einer Einheit. Eine Inaktivatoreinheit ist diejenige Menge, welche eben imstande ist, die Wrkg. einer Kallikreineinheit auf die Carotisdrukckurve eines Hundes nach 1-std. Stehen bei Ggw. von Bicarbonatpuffer völlig aufzuheben.

Die Wirksamkeit des Inaktivators ist sehr abhängig von der p_H -Zahl. Bei $p_H = 8-11$ erreicht sie ein Maximum, bei $p_H = 5$ ist sie fast 0. Die Verbindung des Inaktivators mit dem Kallikrein ist leicht auflösbar; man braucht nur die im alkal. oder neutralen Milieu bestehende Verbindung auf $p_H = 5$ anzusäuern, um die Wrkg. des Kallikreins zurückzurufen. Es tritt dabei keine Zerstörung des Inaktivators ein, erst bei $p_H < 2$ beginnt die Vernichtung des Inaktivators. Auch bei optimalem p_H ist die Rk. zwischen Kallikrein u. Inaktivator nicht ganz vollständig nach der Seite der Additionsverb. verschoben, es läßt sich, außer bei Verwendung sehr großer Inaktivator-mengen, immer noch ein kleiner Bruchteil von freiem Kallikrein nachweisen. Die Inaktivierung ist eine Zeitreaktion, deren Geschwindigkeit von der Menge des Inaktivators abhängt. (Ztschr. physiol. Chem. 192. 1—21. 9/10. 1930. Dortmund-Münster, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Arbeitsphysiol., Berlin, Chirurg. Univ.-Klin.) WADEHN.

C.-I. Urechia, Ciocaneli und Retezeanu, *Über einige Wirkungen von Extrakten der Speicheldrüsen*. Nach nicht beschriebenen Verff. dargestellte Extrakte aus den Submaxillardrüsen u. der Parotis hatten eine ausgesprochene blutzuckersenkende Wrkg., diese Extrakte hatten keine deutliche Wrkg. auf Blut-Ca u. -P, setzten aber den Cholesterinspiegel im Blut herab. (Compt. rend. Soc. Biol. 104. 595—98. 13/6. 1930.) WADEHN.

Shigeru Nakajima, *Über die Veränderungen der Konzentrationen der Blutbestandteile der Seidenraupen, die mit Maulbeerbaumblättern verschiedenen Alters gefüttert werden*. Genaue Analyse der Maulbeerbaumblätter. Anschließend Bestst. des Gesamt- u. Protein-N, des Gesamt- u. organ. P, des Ca, Mg u. Cl im Blut. Die Veränderungen im Blut gehen parallel mit den Veränderungen in der Zus. der Blätter. (Bull. agricult. chem. Soc. Japan 5. 16—21. Jan./Mai 1929.) OPPENHEIMER.

Alfred C. Redfield, *Spektrophotometrische Bestimmung des Gleichgewichts zwischen Sauerstoff und dem Hämocyanin von Limulus polyphemus*. Das Gleichgewicht zwischen O_2 u. gereinigten Hämocyaninlgg. von Limulus polyphemus gehorcht dem Massenwirkungsgesetz, sofern die verschiedenen O-bindenden Gruppen unabhängig voneinander mit O reagieren. Der Wert der Gleichgewichtskonstanten dieser Rk. sinkt von $K = 0,500$ auf $K = 0,178$, wenn das p_H von 4,52 auf 10,42 steigt. (Biol. Bull. Marine biol. lab. 58. 238—55. Juni 1930. Boston, Harvard Medical School, Department of Physiology, and Woods Hole, Marine Biological Laboratory.) ENGEL.

Leonore Brecher, *Die anorganischen Bestandteile des Schmetterlingspuppenblutes Sphynx pinastri, Pieris brassicae*. Veränderungen im Gehalt an anorganischen Bestandteilen bei der Verpuppung (Pieris brassicae). (Biochem. Ztschr. 211 40—64. 1929. Berlin, Univ., Patholog. Inst.) SCHÖNFELD.

Zoltan Aszódi, *Über den Schwefelgehalt des Fibrins verschiedener Säugetiere*. (Vgl. C. 1930. I. 87.) Es wurde der S-Geh. des Fibrins u. des Serumglobulins des Menschen u. verschiedener Tiere bestimmt: Fibrin-S-Geh. von: Mensch 1,28—1,44%; Schwein: 1,07—1,09%; Rind: 1,20—1,27%; Pferd: 1,16—1,20%; Hund: 1,24—1,42%. Ein Zusammenhang zwischen S-Geh. von Fibrin u. Globulin scheint nicht zu bestehen. (Biochem. Ztschr. 212. 158—61. 1929. Budapest, Univ.) SCHÖNFELD.

W. Brednow, *Beeinflussung der zirkulierenden Blutmenge und der Blutverteilung durch physikalische und pharmakologische Maßnahmen*. I. Mitt. Einfluß der Kohlen-säureeinatmung. (Ztschr. ges. exp. Medizin 73. 557—72. 14/10. 1930. Göttingen, Univ., Med. Klinik.) H. WOLFF.

Lutowski, *Die Bindung von Thymol durch die Stromasubstanz der roten Blutkörperchen*. Nachprüfung der unter Leitung von O. WARBURG von R. USUI (Ztschr. physiol. Chem. 81 [1912]. 175) vorgenommenen Verss., denen zufolge die entfetteten Erythrocytenstromata ebensoviel Thymol binden wie die nicht entfetteten Stromata. — Es wurde gezeigt, daß eine vollständige Stromarentfettung nicht erreicht wird u. daß bei genügend langer Einw. der Stromata auf das Thymol die Unterschiede zwischen dem Verh. der unveränderten u. der entfetteten Stromata beträchtlich sind; die Form der die Thymolbindung darstellenden Kurve spricht für die Richtigkeit der Lipidtheorie der Narkose u. gegen einen Adsorptionsvorgang im Sinne WARBURGS. Auch Modellverss. mit Kohle-Ölgemischen werden in gleichem Sinne gedeutet. (Schmerz Narkose, Anaesthesie 3. 233—47. Okt. 1930.) H. WOLFF.

G. Viale, L. Napoleoni und D. Rosselli, *Ausscheidung von Oxalsäure bei Phlorrhizinglykosurie*. (Arch. Scienze biol. 13. 206—10. 1929. Rosario. — C. 1929. I. 1708.) GRIMME.

A. Saitschenko, *Altersveränderungen der Oberflächenspannung des Blutserums.* (Ein Beitrag zur Frage der Altersdisposition für Krebs.) Best. der Oberflächenspannung σ des Blutserums an einer großen Anzahl von Menschen verschiedener Altersgruppen ergibt eine ausgesprochene Tendenz von σ zur Abnahme nach Überschreitung des 50. Lebensjahres. Vgl. erblickt darin eine Bestätigung der Theorie von BAUER, wonach die Verminderung der Oberflächenspannung die Krebsentstehung begünstigt. (Biochem. Ztschr. 219. 447—51. 1930. Moskau, Obuch-Inst. zur Erforschung der Berufskrankheiten.) KRÜGER.

Paul Fleury und Pierre Ambert, *Beitrag zum Studium des Restkohlenstoffs und des Kohlehydratkohlenstoffs des normalen Urins.* Von der Annahme ausgehend, daß im Liter n. Urins 2—3 g C bisher noch nicht näher bestimmten, N-freien Verb. entstammen, zeigte sich, daß nur 0,7 g im Liter auf Kohlehydrat-C entfallen; hierbei wurden als Kohlehydrate die Stoffe gerechnet, die sowohl als Cu-Ba-Nd. gefällt werden, als auch Mercuriverbb. reduzieren. Von diesem C-Anteil gehört nur ungefähr die Hälfte zu Cu-reduzierenden Verb. — Aus der Cu-Ba-Fällung konnte keine die Ebene des polarisierten Lichtes drehende Substanz gewonnen werden. Die daraus isolierten Stoffe mit Cu-Red.-Vermögen waren ausschließlich Aldosen, die mit Phenylhydrazin Krystalle bildeten, die mit Ausnahme des abweichenden Kp. dem von GRIMBERT u. BERNIER (Journ. Pharmac. Chim. 30 [1909]. 529) beschriebenen Osazon der Glucuronsäure entsprechen. (Journ. Pharmac. Chim. [8]. 12. 350—64. 16/10. 1930.) H. Wo.

Jessie R. Beadles, Winfred W. Braman und H. H. Mitchell, *Über den Zusammenhang zwischen Cystinmangel im Futter und dem Haarwachstum bei der weißen Ratte.* Nach Fütterungsverss. wurden die Versuchstiere getötet, abgabalgt u. die Haare durch Enzymbehandlung der Haut gewonnen. Es zeigte sich, daß nach Cystinzulage zu dem Versuchsfutter das Haarwachstum der Albinoratte gesteigert wird, nicht nur, daß das Gesamthaarkleid schwerer wird, sondern auch bezogen auf die gleiche Körperoberfläche. Es ist das Haarwachstum noch stärker gefördert worden als das Wachstum aller Gewebe, gemessen an der Zunahme der Körperoberfläche. (Journ. biol. Chemistry 88. 623—27. Sept. 1930.) SCHWAIBOLD.

Walter Obst, *Über das Jodproblem in seiner Bedeutung als Ernährungsfaktor.* Zusammenhängende Schilderung der vielfach beobachteten günstigen Wrkg. einer Jodzufuhr, besonders auch in der Tierzucht. (Kunstdünger- u. Leim-Ind. 27. 83—85. 20/3. 1930.) GROSZELD.

Z. Horn und G. Onody, *Über die sogenannte spezifisch-dynamische Wirkung der Nahrungstoffe.* II. Mitt. *Wirkung von Kohlenhydraten auf den Sauerstoffverbrauch von isolierten Zellen.* (I. vgl. C. 1930. I. 3073.) Die Atmung in FLEISCHScher Lsg. suspendierter Gänseerythrocyten wurde durch Zusatz von Glucose, Fructose oder Galaktose (0,4—10‰) gesteigert; diese Steigerung war aber nicht proportional der Konz. des zugesetzten Zuckers. (Biochem. Ztschr. 226. 286—96. 10/10. 1930. Pecs, Univ., Pharmakol. Inst.) WADEHN.

Z. Horn, *Über die sogenannte spezifisch-dynamische Wirkung der Nahrungstoffe.* III. Mitt. *Wirkung des Blutserums auf die Oxydation der Erythrocyten.* (II. vgl. vorst. Ref.) Der O_2 -Verbrauch in FLEISCHScher Lsg. suspendierter Gänseerythrocyten wird durch Zugabe minimaler Mengen Serum (von 0,01 ccm ab) erheblich gesteigert, u. zwar braucht das Serum nicht artspezif. zu sein. Zwischen der Menge des zugesetzten Serums u. der Umsatzsteigerung besteht Proportionalität. Das im Serum enthaltene umsatzsteigernde Prinzip ist thermostabil u. dürfte sich aus mehreren akt. Stoffen zusammensetzen, da sowohl Dialysat als Rückstand sich als wirksam erwiesen. (Biochem. Ztschr. 226. 297—307. 10/10. 1930. Pecs, Univ., Pharmakol. Inst.) WADEHN.

Z. Horn, *Über die sogenannte spezifisch-dynamische Wirkung der Nahrungstoffe.* IV. Mitt. *Wirkung von Hormonen auf die Zellatmung.* (III. vgl. vorst. Ref.) Thyroxin u. Insulin waren auf die Atmung von Gänseerythrocyten ohne Einw. Das Serum thyreopraver oder diabet. Tiere hatte denselben Einfluß wie n. Serum. (Biochem. Ztschr. 226. 308—14. 10/10. 1930. Pecs, Univ., Pharmakol. Inst.) WADEHN.

Josef Špinka, *Bemerkungen zu dem Artikel des Herrn Dozenten Dr. Ing. J. Schneider „Neue Grundlagen zur Bewertung des Calcium- und Phosphorgehaltes der Nahrungsmittel“.* (Vgl. C. 1930. I. 3073.) Ein optimales Verhältnis von Ca: P in der Nahrung soll nicht allein für richtige Ernährung maßgebend sein. (Chemické Listy 24. 345—46. 15/9. 1930.) MAUTNER.

J. Schneider, *Entgegnung auf die Bemerkung des Herrn J. Špinka.* (Chemické Listy 24. 346—47. 15/9. 1930.) MAUTNER.

Mario Rigoni, *Die Vitaminbeständigkeit in Pflanzenteilen in Beziehung zur Austrocknung und ihrer Konservierung*. Abwechselndes Erhitzen auf 45—65° unter Überleiten eines Luftstromes von 2—4 m Sekundengeschwindigkeit u. Evakuieren auf 3 mm Hg führt zu schnellstem Trocknen von grünen Pflanzenteilen unter größter Vitaminschonung. (Arch. Fisiologia 26. 328—44. 1928. Padua. Sep.) GRIMME.

Hsiang-Ch'uan Hou, *Die Rolle der Haut bei der Heilung der Rachitis durch Bestrahlung*. II. *Die Stelle der Aktivierung des Provitamins*. Es genügt, eine rasierte Stelle von 1,5 qcm des Rückens oder eine nicht rasierte Stelle des äußeren Ohres von Kaninchen einige Male wöchentlich für je 4 Min. der Quarzlampe aus 7 cm Entfernung auszusetzen, um Rachitis völlig zur Ausheilung zu bringen. Wurden diese Stellen vor der Behandlung mit Ultraviolettlicht mit Ä. sorgfältig gewaschen, so war die Heilung wesentlich gehemmt. Die n. Rückenbehaarung ist so dicht, daß eine Bestrahlung des nicht geschorenen Tieres nur eine sehr geringe Heilwrkg. erzielte. (Chinese Journ. Physiol. 4. 345—56. Aug. 1930. Peking, Dep. of Physiol, Union Med. Coll.) WADEHN.

Katharine Hope Coward, *Mindest-Vitamin-D-Betrag, der für eine positive antirachitische Wirkung erforderlich ist*. Verss. mit bestrahltem Ergosterin haben zu einer vollen Bestätigung der Angaben von FOSSBINDER (vgl. C. 1928. I. 2420) geführt. (Biochemical Journ. 22. 1221—22. 1928. London.) SCHÖNFELD.

Bengt Hamilton, Laslo Kajdi und Dorothy Meeker, *Über den Zusammenhang zwischen Phosphor, Chlor und Dicarbonat im Serum von rachitischen und normalen Kaninchen*. Im Alter von 3—4 Wochen wurden die Versuchstiere auf rachitogene Diät gesetzt u. nach 20—40 Tagen Blutproben genommen. Zu diesem Zeitpunkt wurde durchwegs Rachitis festgestellt (Knochen), der Phosphor des Serums war vermindert, der Calciumgeh. unverändert. Die Schwankung der Summe des Chlors u. Dicarbonats war etwa 25-mal so groß (absolut) als diejenige des Phosphors. Die Beziehung kann also nicht auf osmot. Grundlage erklärt werden. Eine andere Erklärung kann noch nicht gegeben werden. Jedenfalls ändern sich Phosphor bzw. die Summe des Chlors u. Dicarbonats im umgekehrten Sinn. (Bull. Johns Hopkins Univ. 47. 215—20. Okt. 1930. Johns Hopkins Med. School, Dep. Pediatrics.) SCHWAIB.

T. S. Hamilton und C. H. Kick, *Der Wert von Kaliumjodid als Ergänzung der Futtermittel für wachsende Hühner*. Bei den Verss. ergab die Beifütterung von KJ prakt. keine merkbare Wachstumssteigerung. (Journ. agricult. Res. 41. 135—37. 15/7. 1930.) GRIMME.

Ludwig Pincussen, *Über Veränderung des Stoffwechsels unter Bestrahlung*. VII. **T. Takuma**, *Über den Einfluß des Lichtes auf die Butyrase der Leber und des Herzens*. Kaninchen wurden $\frac{1}{2}$ —2 Stdn. mit einer Osramlampe (1500 Kerzen) in 50 cm Entfernung, andere Tiere mit einer Quecksilberamalgamquarzlampe 30 Min. bis mehrfach am Tage mehrere Stunden in gleicher Entfernung bestrahlt u. die Butyrase in Leber u. Herz kurz nach der Bestrahlung bestimmt. Bei beiden Bestrahlungsarten war die Leberbutyrase stark geschwächt worden, während die Herzbutyrase nur nach der Bestrahlung mit der Osramlampe geschädigt war. Es ist die Möglichkeit vorhanden, daß diese Beeinflussungen des Fermentes auf reiner Wärmewrkg. der Bestrahlung beruhen. (Biochem. Ztschr. 223. 341—46. 15/7. 1930. Berlin, Biol.-chem. Inst. städt. Krankenh.) WADEHN.

Russell E. Davis, *Der Stoffwechsel des Tributyrins*. Die Verdaulichkeit des Tributyrins beträgt bei Hühnern ca. 90%. Die Giftigkeit dieses Esters scheint bei wiederholten Verss. an demselben Tier die Verdaulichkeit herabzusetzen. Bei subcutaner oder intraperitonealer Injektion wird das Tributyrin im Depotfett gespeichert, aber nicht bei oraler Verabreichung (Ratten). Bei Kohlehydratmangel in der Nahrung steigt die Ausscheidung von Acetonkörpern im Harn (Ratten), wenn Tributyrin verfüttert wird. (Journ. biol. Chemistry 88. 67—75. Aug. 1930. Columbus, Univ.) OHLE.

S. D. Kaminsky, *Die viscerale Asymmetrie als Grundlage der chemischen Asymmetrie*. In einer Reihe von Fällen von Syringomyelie, bei denen sich asymm. troph. Störungen u. Funktionsstörungen des visceralen Nervensystems nachweisen ließen, konnte Vf. eine der „visceralen“ parallel gehende chem. Asymmetrie aufzeigen, indem bei Unters. des aus beiden Obextremitäten abfließenden Blutes sich auf der Seite der Funktionsstörung höhere Ca-Werte u. niedrigere K-Werte fanden. Auch fand sich auf der visceral im Sinne der erhöhten Sympathicusfunktion gestörten Seite eine Erniedrigung des Zucker- u. Fettgeh. des Blutes. (Ztschr. ges. exp. Medizin 73. 573—85. 14/10. 1930. Charkow, Ukrain. Psychoneurolog. Inst.) H. WOLFF.

Emil Abderhalden und Severian Buadze, *Untersuchungen über die Herkunft des Kreatins bzw. Kreatinins im tierischen Organismus*. Ausführliche Beschreibung der früher (vgl. C. 1929. I. 2897) kurz mitgeteilten Versuchsergebnisse. (Ztschr. ges. exp. Medizin 65. 1—26. 1929. Halle, Univ.) SCHÖNFELD.

Emil Abderhalden und Severian Buadze, *Weitere Studien über die Herkunft des Kreatins bzw. Kreatinins im tierischen Organismus*. II. Mitt. (I. vgl. vorst. Ref.) Es wurde eine Reihe von Geweben auf ihre Fähigkeit, aus Nucleinsäure bzw. aus Guanin u. Adenin Kreatin-Kreatinin zu bilden, geprüft. Ein positives Ergebnis wurde bei Anwendung von Niere, Gehirn, Schilddrüse, Thymus, Pankreas, Hoden u. Lunge erhalten. Bei Anwendung von Leber wird die Kreatin-Kreatininbildung durch Abbau verdeckt. Auch Milzgewebe verwandelt sie in weitem Umfang. Der Gewebsbrei verliert seine Wrkg., wenn er gekocht wird; an Stelle von frischem Gewebsbrei kann aus diesem gewonnenes Trockenpulver verwendet werden; er verliert nach Erhitzen auf 80° seine Wrkg. Mit Allantoin, mit u. ohne Zusatz von Cholin fand keine Kreatinbildung, statt, auch entsteht kein Harnstoff aus Allantoin. Negative Ergebnisse wurden auch mit Carbonyldiharnstoff u. Methylimidazol erhalten. Im Stadium des Gichtanfalles wurde ein verminderter Gehalt des Harns und Bluts an Gesamtkreatinin festgestellt. In einem Versuch: Muskelbrei + Guanidin + COLLIPsches Epithelkörperchenpräparat wurde eine Zunahme an Gesamtkreatinin festgestellt. (Ztschr. ges. exp. Medizin 66. 635—52. 1929. Halle, Univ., Physiol. Inst.) SCHÖNFELD.

Emil Abderhalden und Severian Buadze, *Fortgesetzte Studien über die Herkunft des Kreatins bzw. Kreatinins im tierischen Organismus, zugleich ein Beitrag zum Problem des Purinstoffwechsels*. III. Mitt. (II. vgl. vorst. Ref.) Allantoin, Harnsäure, Uracil, Methylimidazol u. Coffein vermochten beim erwachsenen Hund die Ausscheidung von Gesamtkreatinin nicht zu vermehren. Zugabe von Placentapulver zur Grundkost bedingte eine Erhöhung der Gesamtkreatininausscheidung, ebenso subcutane Zufuhr von *Menformon*. Im Zusammenhang mit diesen Ergebnissen wird der Beobachtung der vermehrten Kreatin-Kreatininausscheidung bei Schwangerschaft, im Puerperium u. bei Menstruation gedacht, für die mehrere Erklärungsmöglichkeiten erörtert werden. Verabreichung von *Hämoglobin* erhöht die Ausscheidung des Gesamtkreatins sehr stark, bei gleichzeitiger Erhöhung der Harnsäure- u. Allantoinmenge im Harn. Der Geh. des Harns an den genannten Verb. stieg parallel mit der verfütterten Hämoglobinmenge. Das gleiche Ergebnis wurde mit *Globin* an Stelle von Hämoglobin erzielt. Diese Befunde sind eine Stütze für die Auffassung, wonach *Purin- u. Kreatin- u. Kreatininstoffwechsel* in engen Beziehungen zueinander stehen. Vollständig hydrolysiertes Globin, dem *Arginin* u. *Histidin* entzogen wurden, erwies sich in bezug auf gesteigerte Ausscheidung von Kreatin-Kreatinin, Allantoin u. Harnsäure als wirkungslos. Zusatz von Arginin zum erwähnten Präparat hatte keinen eindeutigen Erfolg, wohl aber eine Histidinzulage. Am wirksamsten war Zugabe von Arginin + Histidin zum Globinhydrolysat. (Ztschr. ges. exp. Medizin 69. 561—76. 1930. Halle, Univ.) SCHÖNFELD.

G. Ferraloro, *Untersuchungen über die Kohlenhydrataufnahme im Hochgebirge*. Im Hochgebirge beobachtet man als Wrkg. der Luftverdünnung, der intensiven Sonnenbestrahlung u. der Hyperadrenalinämie ein Ansteigen der Glykämie u. eine Erhöhung der Tolleranz für Glucose infolge der verringerten Nierentätigkeit. (Arch. Science biol. 13. 109—26. Jan. 1929. Turin.) GRIMME.

N. A. Podkaminsky, *Über die sensibilisierende Wirkung des Hämatoporphyrins gegenüber den Röntgenstrahlen*. Vf. bestrahlt weiße Mäuse, denen subcutan Hämatoporphyrin injiziert ist, mit Röntgenstrahlen u. beobachtet Erkrankungserscheinungen, die denen der Lichtkrankheit völlig entsprechen, jedoch noch schärfer ausgeprägt sind; es wird eine chron. u. eine subakute Röntgenkrankheit konstatiert. (Strahlentherapie 38. 98—102. 27/9. 1930. Charkow.) TREIBS.

Alberto Cabitto, *Über Kalk-Magnesiumsynergie*. Die Existenz einer Ca-Mg-Synergie wurde experimentell bewiesen. Mg-Ionen können unter speziellen Bedingungen Ca-Ionen ersetzen, ihre Auswrkg. auf das Froschherz ist aber verschieden. Die in der Nährlsg. notwendige Menge Mg ist gegenüber Ca sehr gering. (Rassegna Clin., Terap. Science aff. 29. 57—62. März/April 1930. Genua.) GRIMME.

H. Koller-Aeby, *Niederschläge des kolloiden Silbers im entzündeten Gewebe*. An einer Mikrophotographie wird gezeigt, daß kolloides Ag, das zu Heilzwecken bei schweren tödlich verlaufenden Fällen von Sepsis intravenös gegeben worden war, sich nicht einfach im Körper verteilt, sondern ausgesprochen elektiv im entzündeten Gewebe in

Form feiner schwarzer Körnchen zur Ausfällung kommt. Es besteht ein wesentlicher Unterschied zwischen den Ag-Ndd. im gesunden u. entzündeten Gewebe. Als Ursache der elektiven Ag-Ablagerung kommt in erster Linie die lokale Acidose der entzündeten Stelle in Frage (SCHADE). Die Ag-Abscheidung aus dem kreisenden Blut würde danach den Charakter einer Säurefällung haben. Eine andere Photographie zeigt ganz gleich aussehende Ag-Körnchen im Unterhautzellgewebe der Rückenhaut eines Kaninchens, die dem Tier als anscheinend freie Kationen von einer akt. Anode aus im galvan. Strom eingeführt wurden. Der Vers. zeigt, daß Ag-Ionen im Gewebe frei wandern können u. sich dabei zu groben Konglomeraten zusammenlagern. Eine Schädigung des lebenden Gewebes durch die Metallionen ist nicht zu erkennen. (Kolloid-Ztschr. 53. 101—02. Okt. 1930. Winterthur.) WRESCHNER.

Sandford M. Rosenthal, *Einige Wirkungen von Alkohol auf die normale und geschädigte Leber*. A., in Dosen von 2 cem pro kg Körpergewicht n. Hunden oral verabreicht, erhöht weder den Urobiliningeh. des Urins, noch den Bilirubingeh. des Blutes. Wohl aber zeigt die Bromsulphthaleinprobe, daß eine leichte Einw. stattfindet, die jedoch nach 24 Stdn. abgeklungen ist. Die Störung der Leberfunktion durch den A. ist auch bei Tieren, die mit Chlf. oder CCl₄ vergiftet sind, nicht größer als bei n. Tieren. Dagegen vergrößern diese A.-Dosen sogar nach dem Aufhören der sichtbaren A.-Wrkgg. die Empfindlichkeit gegen Chlf. recht beträchtlich; so starben im Gegensatz zu den Kontrollvers. bei einer 2-std. Chlf.-Narkose von 10 Hunden 6, wenn die Tiere 3 bis 4 Stdn. vor der Anästhesie 2 cem A. pro kg erhalten hatten. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 38. 291—301. März 1930. Washington, Div. of Pharmacol., Hygienic Lab.) MAHN.

Elisabeth Dingemane und **J. P. Wibaut**, *Nachtrag zu unserer Mitteilung: Zur Pharmakologie von einigen Pyridylpyrrolen und einigen Abkömmlingen des α -Aminopyridins*. Einige der von Vf. (vgl. C. 1928. II. 1353) untersuchten Pyridinderivv. wurden bereits früher von DOHRN besprochen. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 138. 379.) SCHÖNFELD.

Otto Gessner und **Hermann Schröter**, *Über Uzara*. III. Mitt. *Die Krampfwirkung einiger Uzarastoffe am Frosch*. (II. vgl. C. 1930. I. 3326.) Prüfung von *Uzarin*, *Anhydrouzarin*, *Trianhidrouzarin* (vgl. WINDAUS u. HAACK, C. 1930. II. 743) *Uzarin*, *Uzaren*, *Uzarenin* auf Krampfwrkg. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 152. 238—49. Aug. 1930. Marburg, Pharmakol. Inst. d. Univ.) OPENHEIMER.

J. Pal, *Papaverin und Eupaverin*. *Eupaverin* wirkt qualitativ ebenso wie *Papaverin*, ist aber vielleicht etwas weniger tox. (Dtsch. med. Wchschr. 56. 1702—03. 3/10. 1930. Wien, Allgem. Krankenh., Med. Abt.) WADEHN.

R. Schönheimer, **H. v. Behring**, **R. Hummel** und **L. Schindel**, *Über die Bedeutung gesättigter Sterine im Organismus*. I. Mitt. (Vgl. C. 1930. I. 2270.) Um über die Entstehung der in den Exkreten ausgeschiedenen Hydrierungsprodd. des Cholesterins, des Koprosterins u. des Dihydrocholesterins (vgl. WINDAUS u. UBRIG, C. 1915. II. 175) Aufschluß zu erhalten, wurden cholesterinhaltige Organe — Eier, Gehirn — der anäroben u. äroben Fäulnis ausgesetzt. Während einer 2-monatigen Fäulnisperiode konnte keine Bldg. von Hydrierungsprodd. festgestellt werden. Mit der in nachstehendem Ref. beschriebenen Methode ließ sich nachweisen, daß die aus tier. u. pflanzlichen Organen isolierten ungesätt. Sterine stets eine Beimengung hydrierter Prodd. enthalten. Das aus einigen menschlichen Organen isolierte hydrierte Sterin erwies sich ident. mit Dihydrocholesterin. Koprosterin ließ sich dagegen in den Organen nicht feststellen. Da Dihydrocholesterin ebenso wie Koprosterin nicht resorbierbar ist, wird angenommen, daß seine Bldg. innerhalb der Organe stattfindet. An Hunden mit Darmfisteln ließ sich beweisen, daß das Dihydrocholesterin zugleich mit Cholesterin durch die Darmschleimhaut sezerniert wird u. im Darmlumen angereichert bleibt, während der größte Teil des Cholesterins rückresorbiert wird. Ein anderer Teil gelangt mit dem Cholesterin der Galle in den Darm. Das Dihydrocholesterin wird daher als intermediäres Umwandlungsprod. des Cholesterins aufgefaßt. Die in den Fäzes täglich ausgeschiedene Menge beträgt im Maximum $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{4}$ des Koprosterins. Bisweilen sinkt seine Menge auch unter die nachweisbare Grenze. Die Bldg. des Dihydrocholesterins hängt möglicherweise mit der Entstehung stark ungesätt. Ä.-I. Substanzen zusammen. (Ztschr. physiol. Chem. 192. 73—76. 9/10. 1930. Freiburg i. Br., Pathol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

R. Schönheimer, *Über die Bedeutung gesättigter Sterine im Organismus*. 2. Mitt. *Methodik zur quantitativen Trennung von ungesättigten und gesättigten Sterinen*. (1. vgl.

vorst. Ref.) Die Anwesenheit von Cholesterin neben hydrierten Sterinen läßt sich mit Hilfe der Rkk. von SALKOWSKI u. LIFSCHÜTZ (C. 1927. II. 1168), welche nur mit ersterem eine positive Farbrk. geben, nicht quantitativ verfolgen. Bei der SALKOWSKI-Rk. zeigt die Farbtiefe in der Chlf.-Schicht keine völlig proportionale Abhängigkeit von der Konz., bei der LIFSCHÜTZschen wird das Cholesterin durch Kochen mit $(C_6H_5CO)_2O_2$ zum Teil nicht vollständig in Oxycholesterin übergeführt, zum Teil geht die Oxydation zu weit. Beide Rkk. eignen sich aber zur Abschätzung des Cholesteringeh. Von den Verff. zur Ermittlung der J-Zahlen der ungesätt. Sterine erwies sich die Methode von BÜRGER u. Mitarbeiter (C. 1929. II. 1019 u. 2904) ungeeignet, dagegen lieferte die Methode von DAM (C. 1925. II. 675) mit Pyridinsulfatdibromid u. Br-Lsg. in CH_3OH befriedigende Werte. Eine Verwendung kommt jedoch nur in Betracht für Gemische, welche größere Mengen gesätt. Sterine enthalten. Die von dem Vf. ausgearbeitete neue Methode verwertete die Tatsache, daß die bromierten ungesätt. Sterine im Gegensatz zu den gesätt., mit Digitonin nicht fällbar sind. Zur Unters. werden 300 mg Organsterine oder 30—35 mg Kotsterine in der 100—120-fachen Menge C_2H_5OH w. gel., auf 0° abgekühlt u. unter Eiskühlung mit einer n., frisch bereiteten alkoh. Br-Lsg. so lange versetzt, bis die über den ausgefallenen Bromiden stehende Fl. leicht gelb gefärbt ist. Die alkoh. Br-Lsg. erweist sich etwas haltbarer, wenn der A. etwa 30% LiBr enthält. Ein größerer Überschuß der LiBr-Lsg. muß vermieden werden, da sonst auch die gesätt. Sterine angegriffen werden. Die ausgefallenen Bromide werden abgesaugt, das alkoh. Filtrat nach $1\frac{1}{2}$ —2 Stdn. mit alkoh. Digitoninlsgg. versetzt, nach 24—48 Stdn. der Nd. abfiltriert, mit W., A. u. Ä. gewaschen u. getrocknet. Wenn das Digitonid nicht völlig von anhaftendem Dibromid befreit ist, so erfolgt beim Trocknen Dunkelfärbung. Wenn größere Mengen Dibromid vorhanden sind, fällt das Digitonid erst später aus, bei Vorhandensein größerer Mengen hydrierter Sterine sofort. Die Methode hat 3 Fehlerquellen: Das ausfallende Dibromid nimmt geringe Mengen gesätt. Sterine mit sich, die sich nicht vollständig auswaschen lassen. Ein kleiner Teil des hydrierten Sterins wird durch die überschüssige Br-Lsg. angegriffen u. verliert dadurch seine Fällbarkeit. Der größte Fehler liegt in der notwendigen Verwendung größerer Mengen von A. bei der Digitonidfällung, welche beträchtliche Mengen des Digitonids in Lsg. hält. Trotzdem läßt sich mit der Methode noch eine Beimengung von 1% Dihydrocholesterin im Cholesterin nachweisen. Bis zu einer Höhe von 4% zeigen die quantitativen Werte eine Fehlergrenze von etwa 20—30%. Oberhalb dieser Menge wird die Genauigkeit bedeutend größer. Die Methode eignet sich besonders zum Nachweis u. zur Abschätzung sehr kleiner Beimengungen von gesätt. Sterinen in Organextrakten. In Gemischen, in denen die gesätt. Sterine überwiegen, wie z. B. in den Fäzes, gibt sie fast theoret. Werte. Eine vorherige Abtrennung der Gesamtsterine vom übrigen Unverseifbaren über die Digitonide ist nur in den Fällen nötig, wo wie beim Wollfett u. beim Hautsekret die nicht sterinartigen, unverseifbaren Anteile in sehr großer Menge vorhanden sind. Bei der Darst. des Unverseifbaren ist O zur Vermeidung von Farbstoffbildg. möglichst auszuschließen. (Ztschr. physiol. Chem. 192. 77—86. 9/10. 1930.)

GÜGGENHEIM.

R. Schönheimer, *Über die Bedeutung gesättigter Sterine im Organismus*. 3. Mitt. *Über Nachweis und Identifizierung von Dihydrocholesterin als Beimengung zum Körpercholesterin. Zugleich ein Verfahren zur Reinigung des Cholesterins von gesättigten Sterinen*. (2. vgl. vorst. Ref.) Um käufliches Cholesterin von einer stets vorhandenen, durch Kristallisation nicht abtrennbaren Beimengung von gesätt. Sterin zu befreien, wird dieses in das Br-Deriv. übergeführt, aus welchem sich durch Debromierung reines Cholesterin regenerieren läßt. Wiederholung dieser Prozedur führt zu einem völlig reinen Prod. 50 g Cholesterin werden in 500 cem Ä. gel., mit 16 cem Br in 50 cem Ä. unter Eiskühlung, nach einer halben Stde. mit 250 cem Eg. versetzt, das ausgefallene Dibromid abgesaugt, mit einer gekühlten Mischung von Ä.-Eg. (2:1), dann mit Eg. u. schließlich mit A. gewaschen, aus A. umkrystallisiert, mit dem halben Gewicht NaJ in A. gekocht, gekühlt u. in eine Leg. von Na_2SO_4 gegossen. Das ausgeschiedene Cholesterin wird abfiltriert, in einer entsprechenden Menge Ä.-Eg. nochmals bromiert, mit NaJ nochmals debromiert u. wiederholt aus A. umkrystallisiert. Ausbeute 10—15%. Durch wiederholtes Umkrystallisieren lassen sich die hydrosterinhaltigen Gemische von Cholesterin nicht trennen. Versetzt man Cholesterin mit etwa 5%, Dihydrocholesterin, so läßt sich dieses durch Umkrystallisieren mit A. ebenfalls nicht abtrennen, wohl aber Koprosterin, das in der alkoh. Leg. verbleibt. Werden 30 g Gallensteincholesterin in einer alkoh. Br-Leg. bromiert, so lassen sich aus der alkoh. Mutterlange

des abgeschiedenen Dibromids mit einer 1⁰/₁₀ig. alkoh. Digitoninlg. 5,3 g Digitonid abscheiden, aus der mit h. Xylol 1 g gesätt. Sterin isoliert werden konnte. Dieses gibt eine negative SALKOWSKISCHE Rk., (H₂SO₄ leicht gelb fluoreszierend), keine Oxycholesterin-Rk. u. kein Br-Additionsprod., F. 116°. Durch Kochen mit Na in Xylol, Überführung des Rk.-Prod. in das Digitonin u. Zerlegung desselben mit h. Xylol wurde reines *Dihydrocholesterin* C₂₇H₄₈O vom F. 140,5° erhalten. $[\alpha]_D^{22}$ in Chlf. = + 33,54. In der Mutterlauge fand sich ϵ -*Cholestanol* vom F. 168°, das aus dem Dihydrocholesterin durch Umlagerung hervorgegangen war. Anhaltspunkte für das Vorhandensein von Koprosterin fanden sich nicht. Käufliches Cholesterin MERCK vom F. 145° zeigte einen Geh. von 1,2⁰/₁₀ gesätt. Sterin, Unverseifbares aus Rinderovarien ca. 2,1⁰/₁₀. (Ztschr. physiol. Chem. 192. 86—93. 9/10. 1930.) GUGGENHEIM.

R. Schönheimer, H. v. Behring und R. Hummel, Über die Bedeutung gesättigter Sterine im Organismus. 4. Mitt. *Untersuchung der Sterine aus verschiedenen Organen auf ihren Gehalt an gesättigten Sterinen.* (3. vgl. vorst. Ref.) Zur Darst. des Unverseifbaren aus Organen werden diese zerkleinert, mit 15⁰/₁₀ HCl unter Einleiten von CO₂ oder N bis zur Lsg. gekocht, mit Ä. erschöpft u. aus dem Ä.-Extrakt das Unverseifbare abgetrennt, wobei zur Vermeidung der Pigmentblg. in die erwärmten Lsgg. stets N oder CO₂ eingeleitet wurde. Bei Verarbeitung größerer Organmengen wurden diese im Vakuum getrocknet u. im Soxhlet mit A.-Ä. extrahiert. Fl., wie Galle, Blut usw., wurden anstatt mit HCl mit KOH oder NaOH aufgeschlossen. In einem gemessenen Anteil des Unverseifbaren wird mit Digitonin der Geh. an Gesamtcholesterin bestimmt. Die Best. der gesätt. Sterine erfolgt gemäß der 3. Mitt. (siehe vorst. Ref.). An Gesamtcholesterin (I) u. gesätt. Sterin (II) wurden folgende Werte ermittelt: Käufliches Cholesterin MERCK: I 98—99, II 0,87—1,12⁰/₁₀; Ä.-Extrakt aus Gallensteinen: I ca. 96, II 1,2—1,9⁰/₁₀; Gehirn: I 80,6, II 1,2⁰/₁₀; Leber: I 72,4, II 1,6—1,8⁰/₁₀; Nebenniere: I 45,5, II 3,9⁰/₁₀; Blasengalle: I 90,9, II 1,7—3,1⁰/₁₀; Fistelgalle: I 69,7, II 2,6⁰/₁₀; Niere: I 87,6, II 3,8⁰/₁₀; atherosklerot. Aorta: I 76,1, II 5,1—5,3⁰/₁₀; Dünndarmwand: I 79,3, II 1,6⁰/₁₀; Dickdarmwand: I 75,1, II 2,9⁰/₁₀; Hundebhut: I 98,6, II 0,8—1,3⁰/₁₀; Lymphdrüsen (Rind): II 1,5⁰/₁₀; Schafwolle: I 43,9, II 18,9—14,3⁰/₁₀; Dünndarmwand (Rind): I 76,4, II 2,1⁰/₁₀; Herz (Rind): I 74,3, II 0,7⁰/₁₀. Die hohen Werte bei atherosklerot. Aorten erklären sich durch die Tatsache, daß hier die Sterine lange Zeit außerhalb des Gesamtstoffwechsels deponiert bleiben. Auch in den Pflanzen sind die Sitosterine ebenfalls mit gesätt. Sterinen vergesellschaftet (vgl. hierzu ANDERSON, C. 1927. I. 1600), deren Anwesenheit nach der in der 3. Mitt. (vgl. vorst. Ref.) beschriebenen Methode festgestellt wurde. Bei der Bromierung der Pflanzensterine bildet sich kein schwer l. Dibromid. Der Geh. an gesätt. Sterinen betrug beim Sitosterin 8,5—10,8⁰/₁₀, Sterin aus Kalabarbohnen 9,8⁰/₁₀, aus Erbsen ca. 16⁰/₁₀, aus Reis ca. 6—9⁰/₁₀, aus Kaninchennahrung (Heu u. Rüben) 25,8⁰/₁₀. Der Geh. an gesätt. Sterinen ist also beträchtlich größer als beim Tier. (Ztschr. physiol. Chem. 192. 93—96. 9/10. 1930.) GU.

H. v. Behring und R. Schönheimer, Über die Bedeutung gesättigter Sterine im Organismus. 5. Mitt. *Sind gesättigte Sterine resorbierbar? (Mit Bemerkungen über das Verhalten der Lymphe des Ductus thoracicus während der Fett- und Sterinresorption.)* (4. vgl. vorst. Ref.) Mäuse wurden mit Koprosterin bzw. Dihydrocholesterin gefüttert, das Unverseifbare aus den Tieren hergestellt u. dessen Geh. an gesätt. Sterinen ermittelt. Eine Anreicherung von gesätt. Sterinen ließ sich dabei nicht feststellen. Aus der Fistelhunden entnommenen Lymphe des Ductus thoracicus ließ sich fast kein gesätt. Sterin isolieren, auch wenn die Hunde Zulagen von Dihydrocholesterin u. Koprosterin erhielten. (Ztschr. physiol. Chem. 192. 97—102. 9/10. 1930.) GU.

R. Schönheimer und H. v. Behring, Über die Bedeutung gesättigter Sterine im Organismus. 6. Mitt. *Über die Exkretion gesättigter Sterine.* (5. vgl. vorst. Ref.) Das Unverseifbare der Fäzes von gesunden Personen enthielt 56,5—68,4⁰/₁₀ Gesamtsterine, von denen 89,4—97,8⁰/₁₀ auf die gesätt. Sterine entfielen. Die Angaben von BÜRGER u. Mitarbeiter (C. 1929. II. 2904), wonach in den Fäzes immer mindestens die Hälfte Cholesterin ausgeschieden werde, ließ sich also nicht bestätigen. Bei bestimmten Kostformen können größere Mengen von ungesätt. Sterinen im Kot auftreten. Ungesätt. Pflanzensterine werden fast unverändert ausgeschieden. Die Ausscheidung des im Körper als intermediäres Stoffwechselprod. entstehenden hydrierten Sterins erfolgt nur zum unwesentlichen Teil durch die Galle, da auch bei Gallenfisteltieren u. bei Choledochusverschluß gesätt. Sterine im Kot auftreten. Wahrscheinlich ist das Dihydrocholesterin ein Sekretionsprod. der Darmschleimhaut. Die aus Dickdarmspülungen an Hunden mit einem Anus praeternalis gewonnenen Sterine waren zum

erheblichen Teil gesätt. Das nach Abschluß des Afters im Dickdarm derartiger Hunde angesammelte Sekretionsprod. bestand zu etwa 80% aus Unverseifbarem, welches zu etwa 60% aus Sterinen bestand, 52% der Gesamtsterine erwiesen sich als Dihydrocholesterin. Koprosterin war nicht nachweisbar. Das mit dem Dihydrocholesterin in den Darm ausgeschiedene Cholesterin wird wahrscheinlich zum größten Teil zurückresorbiert. Aus sterilem Mekonium konnten etwa 0,8—2,1% des Frischgewichts an Gesamtsterin isoliert werden. Davon waren 6,7—8,4% gesätt. Für das Auftreten von Koprosterin im Kot wurde noch keine sichere Erklärung gefunden. Möglicherweise ist es ein bakterielles Hydrierungsprod. des mit der Galle in den Darm gelangenden Cholesterins. Dermoidcysten von Ovarien enthielten 3,96—10,59% des Unverseifbaren an Sterinen, welche einen Geh. von 7,0 bis 77,2% an gesätt. Sterinen aufwiesen, also erheblich mehr als die übrigen Organe. Demnach wird auch in die Dermoidcysten gesätt. Sterin abgegeben. (Ztschr. physiol. Chem. 192. 102—11. 9/10. 1930.) Gu.

H. v. Behring, *Enthalten Bakterien Sterine?* (Vgl. vorst. Reff.) Je 10 g Trockensubstanz von reinen Kulturen von *Bac. coli* u. *Diphtheriebazillen*, welche auf sterinfreiem Peptonagar gezüchtet worden waren, wurden mit H_2SO_4 hydrolysiert u. mit Ä. extrahiert. In den Ä.-Extrakten ließ sich kein Sterin nachweisen. Danach sind die Sterine nicht für alle Organismen lebenswichtig. (Ztschr. physiol. Chem. 192. 112—13. 9/10. 1930. Freiburg i. Br., Pathol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Rudolf Schönheimer und **Rudolf Hummel**, *Beitrag zur Frage nach der Esterresorption.* (Vgl. C. 1930. II. 1874 u. vorst. Reff.) Mäuse erhielten mit einer Nahrung aus Brot u. Pflanzenmargarine eine tägliche Zuzug von je 10 mg des neutralen Cholesterinoxalsäureesters u. zur Resorptionsförderung 5 mg Desoxycholsäure. In den Lebern, die statt des n. Cholesteringeh. von 0,52 bis 0,67% 5,34% Cholesterin enthielten, ließ sich die Anwesenheit von Cholesterinoxalat nicht feststellen. Dagegen fand sich freie Oxalsäure im Harn. Der Cholesterinoxalsäureester wird also nicht ungespalten in der Leber abgelagert. (Ztschr. physiol. Chem. 192. 114—16. 9/10. 1930. Freiburg i. Br., Pathol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

R. Schönheimer, **H. v. Behring** und **R. Hummel**, *Über die Spezifität der Resorption von Sterinen, abhängig von ihrer Konstitution.* (Vgl. vorst. Reff.) Nach Verfüterung von Sitosterin, Dihydroditosterin (ANDERSON, C. 1927. I. 1600), Stigmasterin, Brassicasterin u. Isocholesterin (WINDAUS u. TSCHESCHE, C. 1930. II. 2656) mit Gallensäuren an Mäuse konnte keine vermehrte Sterinablagerung in der Leber nachgewiesen werden. Bei Allocholesterin war eine geringe Ablagerung nachweisbar, doch erscheint eine der Resorption vorangehende Umlagerung zu Cholesterin nicht ausgeschlossen. Bei den hydrierten Sterinen — Dihydrocholesterin u. Koprosterin — ist die Resorptionsfähigkeit vollständig aufgehoben, ebenso bei ϵ -Cholestanol u. Pseudokoprosterin. (Ztschr. physiol. Chem. 192. 117—23. 9/10. 1930. Freiburg i. Br., Pathol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Carl Moncorps und **Rudolf Bohnstedt**, *Untersuchungen über die Pharmakologie und Pharmakodynamik der Salben und salbeninkorporierten Medikamente.* V. Mitt. *Über den Sulfatgehalt und Transmineralisationsvorgänge im Blut beim Menschen nach Schwefelsalbenanwendung.* (IV. vgl. C. 1929. II. 597.) Der durchschnittliche Geh. des Serums an Krystalloidschwefel beträgt 0,696 mg-%; er schwankt zwischen 0,4 u. 1,2 mg-%. Bei gleichbleibender Kost sind beim Einzelindividuum die Schwankungen so gering, daß sie innerhalb der Fehler der angewandten nephelometr. Methode liegen. Nach Applikation von 10 g Sulf. praecip. enthaltenden Salbenverbänden für die Dauer von 12 Stdn. findet sich im Serum eine Steigerung des Geh. an Krystalloidschwefel um durchschnittlich 87%. Nach der percutanen S-Zufuhr findet sich im Serum bzw. Gesamtblut eine starke, wenn auch regellose Verschiebung im Bestand an K, Na, Ca, Mg u. Fe im Sinne einer „Transmineralisation“. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 152. 57—67. Juli 1930. München, Univ.-Klin. u. Poliklin. f. Hautkrankheiten.) H. WOLFF.

A. Pohl, *Die Behandlung von Heuserscheinungen mit Bellafolin-Sandoz.* Gute Erfolge. (Fortschr. Therapie 6. 640. 25/10. 1930. Bremen, Städt. Krankenanstalten.) H. W.

Samson Wright und **J. H. Thompson**, *Wirkungen reiner Sticksoxydulanästhesie auf den menschlichen Blutdruck.* Die Mehrzahl der Verss. über die Blutdruckveränderung bei der Sticksoxydulanästhesie an jungen, gesunden Studenten durchgeführt, zeigte folgendes: zunächst leichter Anstieg, dem Abnahme folgt, die in einen deutlichen Abfall bzw. Nachabfall übergehen kann. Die Analyse über die Abhängigkeit dieser Blutdruckkrk. ergab folgendes: a) Emotionale Stimulation des vasomotor. Zentrums,

b) Rk. dieses Zentrums auf die akute Anoxämie, c) Ausdehnung der Adrenalinsekretion, d) Zeit des Angriffs u. Ausdehnung der Herzmuskelschwäche. Gleichzeitige respirator. Veränderungen sind von geringer Bedeutung. Die Kreislaufwrkgg. sind wahrscheinlich völlig durch die begleitende Anoxämie verursacht. Ein Teil der Verss. zur Klärung der Beziehung zwischen Anästhesie, Blutdruckwrkg. u. Anoxämie wurde an Katzen durchgeführt. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 38. 247—59. März 1930. Dep. of Physiol., Middlesec Hosp., Med. School.) MAHN.

John S. Lundy, *Intravenöse Anästhesie: besonders hypnotische, anästhetische und toxische Wirkungen einiger neuer Derivate der Barbitursäure*. Vfl. berichtet über die Wrkgg. verschiedener Barbitursäurederiv. (z. B. *Diallylbarbitursäure* [Dial], *β-Brompropenylisobutylbarbitursäure* [Pernoclon], *Äthylbutylbarbitursäure* [Neonal], *Na-Isoamyläthylbarbiturat* [Amytal] u. *Na-Äthyl-1-methylbutylbarbiturat* [Embutal]) bei einer sehr großen Reihe der verschiedensten Fälle. Er berichtet ferner über die Höhe der Dosierung, über die Beziehung zwischen Dose u. den verschiedenen Stadien der Barbitursäurewrkg. nach intravenöser Injektion: Hypnot., Rausch-, anästhet. u. prä-mortales Stadium, über die Dauer der Wrkg., über die Anwendungsweise, über Vorteile u. Nachteile der Anwendung der Barbitursäurederiv. Nach den Ergebnissen dieser Untersuchungen sind Amytal u. Embutal die brauchbarsten Barbitursäureverb. Während nun Amytal im wesentlichen antispasmod. u. hypnot. wirkt, zeigt Embutal eine antispasmod. u. sedative Wrkg., so daß die beiden Verb. bei verschiedenen Indicationen anzuwenden sind. (Current Res. Anesthesia Analgesia 9. 210—17. Sept.-Okt. 1930. Rochester, Minn.) MAHN.

Walter Stark, *Beiträge zur Avertinentgiftung durch Glucuronsäure*. Zur Beurteilung der Geschwindigkeit, mit der Avertin entgiftet wird, wurde in Tierverss. der Verlauf der *Glucuronsäure*ausscheidung im Harn untersucht. Nach einer Hungerperiode zeigte sich eine zeitliche Verzögerung der Ausscheidung u. eine Herabsetzung der Gesamtmenge der ausgeschiedenen Glucuronsäure in den ersten 6 Stdn. nach der Avertinverleibung. Für die Stärke der Giftwrkg. ist nicht die absol. Ausscheidungsfähigkeit innerhalb von 24 Stdn., sondern das Tempo der Entgiftung durch Paarung mit Glucuronsäure maßgebend. Zufuhr mäßiger *Thyroxindosen* beschleunigt die Entgiftung, während ausgesprochener Hyperthyreoidismus durch Zufuhr großer Thyroxindosen die Giftwrkg. des Avertins in gefährlicher Weise steigert. (Schmerz, Narkose, Anaesthesie 3. 247—61. Okt. 1930. Münsteri. W., Pharmakolog. Inst.) H. WO.

Otto Geßner und **F. J. Schlenkert**, *Über Neodorm*. In Verss. an der weißen Maus erwies sich Neodorm als 1,6-mal wirksamer als Chloralhydrat u. 30,6-mal wirksamer als A. In Unterss. an Salamanderlarven zeigte sich, daß die therapeut. Breite, d. h. der Quotient lähmende: tödliche Schwellenkonz. sowie die „gesamte Wirkungsbreite“, d. h. der Quotient eben wirksame: tödliche Schwellenkonz. erheblich größer sind als bei Chloralhydrat u. A. — Im Vergleich zur zentralnarkot. Wirksamkeit zeigte sich Neodorm am isolierten Organ (Herz, Nerv, Muskel) so wenig wirksam, daß mit Nebenwrkgg. prakt. nicht zu rechnen ist. (Ztschr. ges. exp. Medizin 73. 586—98. 14/10. 1930. Marburg, Pharmakolog. Inst.) H. WOLFF.

J. Jarzab, *Der Einfluß des pH-Wertes auf das Anästhesievermögen von Novocainzubereitungen*. Novocain + Adrenalin in 1% KCl gel. hatten ein $pH = 7,4$. Die Wirksamkeit war größer als Lsgg. mit NaCl. Die Injektion hatte keine schädigende Wrkgg. auf das Gewebe. (Compt. rend. Soc. Biol. 104. 618. 13/6. 1930.) WADEHN.

P. K. Knoefel, **R. P. Herwick** und **A. S. Loevenhart**, *Die Verhinderung der akuten Intoxikation durch Lokalanästhetica*. Die Vergiftungserscheinungen nach Cocain, Procain u. ähnlichen Mitteln treten entweder akut unter Herzstörungen auf oder erst nach einiger Zeit unter langdauernden Atemstörungen u. Erregung des Nervensystems. Zur Bekämpfung der letzteren Intoxikationsart haben sich Chloralhydrat, Paraldehyd, die Barbiturderiv., davon besonders Amytal, bewährt; Urethan u. Ä. haben sich als ziemlich wertlos erwiesen. Bei der akuten Art der Cocainvergiftung waren die Hypnotica, weiter Ephedrin, Adrenalin, Pituitrin, Ouabain ohne Einfluß. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 39. 397—411. Aug. 1930.) WADEHN.

Heinz Brühl, *Untersuchungen zur Membran- und Eiweißwirkung des Coffeins*. Filtrationsverss. an eiweißbeladenen Kolloidmembranen ergeben eine reversible Durchlässigkeitssteigerung bei Ggw. von Coffein u. bei Rk.-Verschiebung zum isoelekt. Punkt des Eiweißkörpers. Der Einfluß der Rk.-Verschiebung wird auf Veränderung des Quellungszustandes, die Coffeinwrkg. auf eine Veränderung des Dispersitätsgrades der die Porenwandung bekleidenden Eiweißschicht zurückgeführt.

Coffein erhöht den Dispersitätsgrad hydrophiler u. hydrophober Kolloide u. erhöht die Löslichkeit der Aminosäuren, wahrscheinlich infolge der Bldg. einer Komplexverb., die eine höhere Löslichkeit besitzt. Durch Gefrierpunktsbest. konnte die Existenz der angenommenen Komplexverb. zwischen Aminosäure u. Coffein an Glykoll u. Phenylalanin nachgewiesen werden. Die diuret. Wrkg. des Coffeins wird mit den Ergebnissen der Filtrationsverss. in Zusammenhang gebracht. (Biochem. Ztschr. 212. 291—317. 1929. Kiel, Univ., Physiol. Inst.)

George C. Cleary, Die Zweckmäßigkeit der konservativen Zahnbehandlung durch die Anwendung von mit Formalin reduziertem Silbernitrat. (Dental Cosmos 72. 1073—83. Okt. 1930.)

SCHÖNFELD.

H. WOLFF.

S. F. Gomes da Costa, Über die Wirkung der Arsenobenzole auf Eingeweidewürmer. (Vgl. C. 1930. I. 2759.) Wie die 5-wertigen Verbb. des Arsens sind auch die 3-wertigen Verbb. des Arsens per os wirksam erst durch die Veränderungen, die sie im Verdauungstrakt erleiden. (Compt. rend. Soc. Biol. 103. 1257—59. 1/5. 1930.)

WADEHN.

S. F. Gomes da Costa, Über die antihelminthische Wirkung von Derivaten der Oxyacetylamino-phenylarsensäure und von Arsenobenzolen, die durch intravenöse Injektion dieser Verbindungen entstehen. (Vgl. vorst. Ref.) Das Hundem 1—2 Stdn. nach der intravenösen Injektion von Stovarsol oder Neosalvarsan entnommene Blut wirkt paralyisierend auf Eingeweidewürmer; einige Stdn. später entnommenes Blut wirkt nicht mehr so. Offenbar werden also die antihelminth. wirkenden Umsetzungsprodd. der Arsenverb. allmählich im Blut noch weiter verändert. (Compt. rend. Soc. Biol. 103. 1260—61. 1/5. 1930.)

WADEHN.

S. F. Gomes da Costa, Die Wirkung der Oxyacetylamino-phenylarsensäure und der Arsenobenzole auf die Würmerkrankheit des Hundes. (Vgl. vorst. Ref.) (Compt. rend. Soc. Biol. 103. 1262—63. 1/5. 1930.)

WADEHN.

G. Eismayer und H. Quincke, Die Beeinflussung der Diastole des Herzens durch Ermüdung, Ioneneutzug und Strophantihin. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 141. 164—82. 1929. Heidelberg, Med. Klinik.)

SCHÖNFELD.

Antonio-Augusto Xavier, Der Einfluß des Novirudins auf den anaphylaktischen Shock und den Peptonshock des Kaninchens. In der angewandten Dose (0,075 g pro kg Körpergewicht) hatte das Novirudin keinen Einfluß auf Absturz des Blutdruckes während des Shocks. (Compt. rend. Soc. Biol. 103. 1348—50. 1/5. 1930.)

WADEHN.

M. Loeper, A. Lemaire und J. Patel, Die Wirkung des Histamins und des Yohimbins auf den Druck der Rückenmarksflüssigkeit. (Vgl. C. 1930. I. 2752.) Der nach intravenöser Injektion von Histamin u. Yohimbins einsetzende Abfall im Druck der Rückenmarksfl. ist im wesentlichen eine Folge der Einw. auf die Gehirnenen. (Compt. rend. Soc. Biol. 103. 1187—89. 1/5. 1930.)

WADEHN.

John A. Kolmer, Trypanocide und spirohätocide Wirkung von „Bayer 205“ (Germanin). Germanin besitzt eine hohe trypanocide Wrkg., die an der mit *Tryp. equiperdum* infizierten Ratte ermittelt wurde. Der chemotherapeut. Index ist 190. Auf Spirochäten wurde keine Wrkg. nachgewiesen. (Am. Journ. Syphilis 14. 320 bis 325. Juli 1930. Philadelphia, Inst. of cutan. med. Sep.)

SCHNITZER.

Giuseppe Francioni, Der Mechanismus des Kampfes gegen Vergiftung durch Quecksilberdämpfe. Experimentelle Versuche. Kolloidales Au erwies sich bei Kaninchen als wirksames Schutzmittel gegen Hg-Dampfvergiftung. (Biochimica Terapia speriment. 16. 545—55. 30/11. 1929. Siena.)

GRIMME.

A. Sliosberg, Contribution à l'étude des protéines du sérum au cours de la tuberculose pulmonaire chronique. Paris: A. Legrand 1930. (88 S.) Br.: 14 fr.

C. P. Stewart and D. M. Dunlop, Clinical chemistry in practical medicine. London: Livingstone 1930. (246 S.) 8°. 7 s. 6 d. net.

F. Pharmazie. Desinfektion.

Ch. Béguin, Versuch der Stabilisierung von Enzianwurzeln durch Alkoholdämpfe. (Vgl. C. 1930. II. 2010.) Die Stabilisierung von Enzianwurzel mit A.-Dämpfen von Atmosphärendruck liefert eine Droge, die noch ziemlich viel von den Inhaltsstoffen der frischen Wurzel enthält. Ein merklicher Teil wird allerdings durch den Alkohol extrahiert. Besonders stark ist diese Extraktion, wenn die Wurzeln der Länge nach durchschnitten waren (Abnahme des anfangs vorhandenen reduzierenden Zuckers um 31,21% gegenüber 8,32% bei ganzen Wurzeln; der Saccharose um 8,67% (6,17%);

der Gentianose um 20,93% (6,34%) u. des Gentiopicrosids um 25,94% (7,63%). Bei empfindlicheren Organen als der festen Wurzel dürften die Verluste noch größer sein. Bei vermindertem Druck werden sie möglicherweise geringer, ohne sich voraussichtlich ganz vermeiden zu lassen. (Journ. Pharmac. Chim. [8] 12. 49—63. 16/7. 1930. Le Locle.)

HARMS.

C. Griebel, *Ergebnisse der Untersuchung von Heilmitteln, Geheimmitteln, kosmetischen und ähnlichen Mitteln*. 23. Aropol Nr. 7 (DR. MED. FÖRSTER U. CO., Leipzig) gegen Nervenleiden u. Schlaflosigkeit: Pflanzenpulvergemenge. Nachweisbar: Blasantang, Achillea-Art (?), ein Labiatenpulver u. wenig Baldrianwurzel. Andere Probe enthielt große Mengen Sennafrüchte, wesentliche Mengen einer Composite (Schafgarbe?), wenig Lindenblüten u. a. Drogenpulver. — *Oleandrol*, gegen Krebs, Pflanzenpulver aus Blättern einer Labiate (Teucrium?). — *Gesundheits-Lebenselixier* („HATOR“ PHARM. PRÄPP. G. M. B. H., Berlin). Nach Angabe: Menth. crisp., Cass. acutifol., Car. carv., Cnic. ben., Rub. fruct., Rheum palm., Geum, Inul., Marub., Agrimon, Hyperic. perf., Glycerin, Spirit., Sacch. Gefunden: vorwiegend nach Krauseminze, Kümmel u. Rhabarber riechender, mit Glycerin u. Zucker gesüßter A.-haltiger Auszug aus Drogen, besonders Rhabarber u. Senna. Verdunstungsrückstand 12,6%; Asche (meist K_2CO_3) 0,39%. — *Reichel's Asthma-Tee* (OTTO REICHEL, Berlin): gemäß Deklaration geschnittenes Kraut von Grindelia robusta. — *Reichel's Lungenkräuter*: geschnittene Galeopsis ochroleuca. — *Santa Hustentee Marke Medico* (Herst. ders.): geschnittene Huflattichblätter. — *Baldrament* (Herst. ders.): mit schwachem A. hergestellter Auszug aus Baldrianwurzel. A.-Geh.: ca. 19 Vol.-%, Verdunstungsrückstand 3,7%. — *Teepulvina Nr. 1*, fermentiertes Heilkrautpulver“ (DR. MADAUS U. CO., Radeburg Bez. Dresden): anscheinend besonders behandelte Sennesblätter. — *Liliput Taschen-Inhalator*: Galalithkapsel mit dochtartigem Kern, getränkt mit Pfefferminzöl, Menthol u. a. — *Niespulver Cachoo* (hell): Quillajarindenpulver u. etwas Kohle. — *Niespulver Cachoo* (dunkel): mit Lsg. eines amidophenolartigen Stoffes getränktes u. mit Kohle dunkel gefärbtes Nadelholzmehl. — *Dr. Müller's Haarwuchs-Elixier* (DR. MÜLLER U. CO., Berlin-Lichterfelde): alkoh. Fl. mit 2,97% Verdunstungsrückstand u. 0,003% Asche. Enthält Glycerin, etwas Chinin u. anscheinend Allium-Auszug. — *Somnervin, Schlaf-* u. *Nerventee* (VIKTORIA-APOTHEKE, Magdeburg): Orangenblätter, Hagebutten, Hopfen, Bitterklee, Melisse, Ehrenpreis, wenig Baldrianwurzel u. Hollunderblüten. Wie Deklaration. — *Somnervin, Schlaf-* u. *Nerventee* (DR. OEHLMANN NACHF., FABR. PHARM. PRÄPP., Magdeburg): überwiegend Orangenblätterteilchen, sonst anscheinend wie vorige. Hypnotica u. Narcotica nicht nachweisbar. — *Rheuma-Sensit-Gesundheits-Tee* (SENSIT G. M. B. H., Berlin): Gefunden: Schachtelhalm, Brennessel, Ringelblumen, Kornblumen, Birkenblätter, Himbeerblätter, Hauhechelwurzel, Süßholz-, Seggenwurzel, Faulbaumrinde, Wacholderbeeren, Senneschoten u. rotes Sandelholz, davon sind Flor. Calend. u. Himbeerblätter nicht deklariert. Von den deklarierten Bestandteilen wurden nicht gefunden: Herb. Spir. Ulm., Flor. Primul., Fol. Boldo, Fol. Fraxin. Rad. Pimpin., Cort. sal. — *Ruilos Knoblauchsafte* (RUILOS KNOBLAUCH-VERWERTUNGS-G. M. B. H., Berlin-Cöpenick) hat den Charakter eines Preßsaftes aus Knoblauchzwiebeln. Verdunstungsrückstand 18,1%. — *Allium venenum*: wss. Auszug aus Knoblauch. Verdunstungsrückstand 3,24%. — *Albin Krieger's Knoblauchsafte* (ALBIN KRIEGER'S KNOBLAUCHVERWERTUNG, Berlin): mit A. versetzter Preßsaft aus Knoblauch. Verdunstungsrückstand 10,16%. — *Ringelheimer Knoblauchsafte* (SCHAFER u. BRÜMMER, Ringelheim a. S.): mit A. versetzter Auszug aus Knoblauch. Verdunstungsrückstand: 2,32%. — *Bakanasan Marke Sanhelios* (ident. mit Balkanisan Marke Sanhelios, C. 1929. I. 1374, Ref.): wss. Knoblauchauszug. Verdunstungsrückstand 4,8%. — *Sungarol* (A. JENTSCH, Berlin): dasselbe. Verdunstungsrückstand 3,7%. — *Balkania* (früher *Sanitas-Tropfen*) (SANITÄTSDÉPOT Charlottenburg 5 CARL WEBER): mit A. versetzter Auszug aus Knoblauch. Verdunstungsrückstand 7,46%. — *Balkanzwiebeltropfen* (Marke Sanitas): dasselbe. Verdunstungsrückstand 4,5%. — *Entfettungstee* (B. LAUER G. M. B. H., Berlin): hauptsächlich Sennesblätter, Huflattich, Schachtelhalm, Bohnenschalen, Faulbaumrinde, Waldmeister u. Mistelstengel. — *Leber-* u. *Gallentee* (Herst. ders.): hauptsächlich Sennesblätter, Bärentraubenblätter, Boldoblätter, Leberblumenkraut, Salbeiblätter, Tausendgoldkraut, Cardobenediktenkraut, Rhabarberwurzel u. Faulbaumrinde. — *Wurm-Tee* (Herst. ders.): Sennesblätter, Waldmeister, Thymian, Apfelsinenschalen, Süßholzwurzel, Rainfarnblüten, Pfefferminze u. Mistel. — *Menstruationstee* (Herst. ders.): Sennesblätter, Rosmarinblätter u. Röm. Kamillen. — *Henne Hispania* „Schwarz“

(Generalvertreter: ADOLF WEICKERT, Berlin): 2 vor Gebrauch zu mischende Pulver (je ca. 28 g). I. Getreidekleie mit relativ viel CuCl_2 u. Cu_2Cl_2 , II. leicht geröstete Kleie + Pyrogallol. Beigegeben: ca. 4,5 g Na-Perborat als Entwickler. — *Antisperma Sauerstoff-Tabletten*: NaHCO_3 , Weinstein, Traganth u. etwas Stärke. Wirksam ein HOCl absaltender Körper von Pantosept-Charakter. — *Taurusol*, Sexualkräftigungsmittel: Stearin, äth. Öle (Anethol u. Safrol?) u. etwas NH_3 -Fl. — *Heigro*, Haarfarbe von HEINRICH GROSZMANN, Berlin. Fläschchen I: mit p-Phenylendiaminverb. u. amidophenolartigem Stoff in schwach saurer Lsg. Fläschchen II: H_2O_2 -Harnstoffverb. in Stäbchenform (1 g). — *Ligaform*, Anticoncipiens: NaHCO_3 , Weinstein, Alaun, B(OH)_3 , Kartoffelstärke in Tabletten von 1 g. — *Reichel's Blaue Kamille* (OTTO REICHEL, Berlin) gegen dysmenorrh. Beschwerden: A.-haltiges Destillat aus aromat. Drogen. — *Kwiel's Pflaster*: Campher u. Alaun enthaltend, dem Mutterpflaster ähnelnde Zubereitung. — *Frostikon-Frostsalbe* (Herst. ders.): Lanolin, Vaseline, Glycerin, W. u. etwas Na-Perborat. — *Indischer Balsam* von D. I. AWRACHOW, gegen Lupus, Ekzeme usw.: gesüßter Auszug aus pflanzlichen Drogen (z. B. Rhabarber). — *Universal Frauen-Tee „Gloriosa“* (LABOR. „HELIOS“, Dresden): Süßholzwurzel, Faulbaumrinde, Schafgarbe u. Liebstöckelwurzel. — *Gloriosa Kräuter-Pulver* (Herst. ders.): Kamillenblütenpulver. — *Universal-Kräuter-Tropfen Marke „Gloriosa“* (Herst. ders.): mit verd. A. hergestellter Auszug aus bitteren Drogen (Extraktgeh. 1,14%). Angeblich Destillat aus Rhiz. Zedoariae, Rhiz. Calami, Rhiz. Galangae, Flor. Cham. Rom., Folia Lauri, Caryophylli, Macis, Cort. Aurant. u. Fol. Menth. pip. — *Reichel's Electrum* (OTTO REICHEL, Berlin) gegen Gicht usw.: Fichtennadelöl. — *Saneta Florina* (BI-BAUWERK Stettin) gegen Lungenerkrankungen: gemahlene Galeopsis ochroleuca. — *Sangsan* (Herst. ders.): Fl. nach Art des Wiener Tranks (neben Senesblättern anscheinend auch Tamarindenmus u. Cassia fistula u. bitter schmeckende Drogen). Verdunstungsrückstand (vorwiegend reduzierender Zucker u. Weinsäure): 5,23% Asche 0,7%. — *Anker-Nährsalz-Gesundheits-Kräuterpulver* gegen Lungenleiden usw. Gefunden: Eibischwurzel, Faulbaumrinde, Schachtelhalm, Schafgarbe, Süßholz u. Wacholderbeeren. — *D. D. D.-Heilmittel* (SCHÄFER'S APOTHEKE, Berlin) gegen Ekzem usw.: wss.-alkoh. Lsg. von ca. 0,5% Salicylsäure, ca. 2% Salicylsäuremethylester, ca. 1,5% Glycerin, wenig Phenol u. etwas gelbem Teerfarbstoff. — *Dr. med. Kundmüller's verbesserte Sauerstoffkur* (ALBERT BLEICHRÖDER U. CO., Berlin): MgO_2 . — *Lithotrit* (DR. MED. JOERRENS G. M. B. H., Berlin-Treptow): Gelatinekapseln mit je ca. 0,1 g einer dünnbreiigen Anreibung von 53% Salzen (Mg-Carbonat , Na- u. K-Carbonat u. Sulfat, wenig NaCl u. Na-Borat) u. Zucker mit äth. (31%) u. fettem Öl (16%). Flüchtige Anteile hauptsächlich Pfefferminz- u. Latschenkiefernöl. — *Urinus-Tee* (APOTHE. NAAGER, Göllheim [Pfalz]) gegen Diabetes): Gemenge von zerkleinerten Bärentraubenblättern, Heidelbeerblättern, Bruchkraut, Nußblättern, Mate, Pomeranzenschalen, unreifen Pomeranzen, Früchten u. Javatee (von Orthosiphon stamineus). — *Tätoversan* (ROMA-MANUFAKTUR, Fabr. pharm.-kosmet. Präpp., Berlin): Gläschen I: unter 0,5 ccm einer HNO_3 -haltigen, stark nach Benzaldehyd riechenden Fl. Gläschen II (2 ccm): durch Eosin gelb gefärbte konz. Essigsäure. Gläschen III (0,5 ccm): AgNO_3 -Lsg. Daneben Pellidol-Salbe in Tube u. Kautschukheftpflaster. — *Hindusta* (WALTER I. LEWINSKI, Rauen i. M.: Abführmittel aus Senesblätternpulver. — *Teeproben Lebensfroh* (Herst. ders.): L. Nr. 1, Nierenreinigungstee: Orthosiphon stamineus u. wenig Birkenblätter. — L. Nr. 2: Lavendelblüten (gegen Schlaflosigkeit). — L. Nr. 3 für Magenranke: geschnittenes Hirtentäschelkraut. — L. Nr. 4: Orthosiphon stamineus — u. ziemlich viel Birkenblätter (bei harnsaurer Diathese). — L. Nr. 5 gegen Husten: geschnittene Alantwurzel. — L. Nr. 6, gegen Sodbrennen: Bitterklee. — L. Nr. 7, gegen Herzklopfen: Ruta graveolens. — L. Nr. 8, gegen Ausschlag usw.: Fumaria officinalis. — L. Nr. 9, gegen Asthma: Ehrenpreis. — L. Nr. 10, gegen Hämorrhoiden: Brennesselkraut. — L. Nr. 11, gegen Diabetes: Boldoblätter. — L. Nr. 12, zum Gurgeln: grob gepulverter Bockshornsam. — L. Nr. 13, gegen Betnässen: Hypericum perforatum. — L. Nr. 14, gegen Wassersucht: Viburnum ebulus-Wurzel. — L. Nr. 15, gegen Fettleibigkeit: geschnittener Blasentang. — L. Nr. 16, gegen Krämpfe: geschnittenes Origanum vulgare. — L. Nr. 17, gegen Kropf: geschnittenes Kraut von Scrophularia nodosa. — L. Nr. 18, zur Belebung der Nerven: Melissenkraut. — L. Nr. 19, gegen Spul- u. Madenwürmer: geschnittenes Rainfarnkraut. — Apotheker A. Kerndl's grüne Kräuterkuren 812 (AP. A. KERNDL, CHEM. PHARM. G. M. B. H., Berlin): Zerkleinerte Teile: rotes Sandelholz, Süßholz, Eibischwurzel, Schafgarbe, Queckenwurzel, Wollblumen, Vogelknöterich, Brennessel u. Huflattichblätter. Un-

zerkleinert: Anis u. wenig Graupen. — Apotheker A. Kerndl's grüne Kräuterkuren 837 (Herst. ders.). Zerkleinert vorhanden: rotes Sandelholz, Kalmuswurzel, Faulbaumrinde, Orangenschale, Safflor, Sennaschoten, Lungenflechte, Malvenblüte, Kamillen, Schafgarbe, Brennessel, Pfefferminze, Thymian, Eucalyptus-, Bärentrauben- u. Brombeerblätter. Unzerkleinert: Anis, Fenchel u. Koriander. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 59. 631—36. Juni 1930. Berlin, Staatl. Nahrungsmittel-Unters.-Anstalt.) HARMS.

Zernik, *Neu eingeführte Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten*. 28. *Jodostick* (NORDMARK-WERKE A.-G., Hamburg 21): alkoh. J-Tinktur in fester Form (Stift in Glasumhüllung u. Hartgummihülse). (Dtsch. med. Wchschr. 56. 1786—87. 17/10. 1930. Würzburg.) HARMS.

—, *Neue Arzneimittel*. *Carvasept* (CHEM. FABR. VAN HEYDEN A.-G., Radebeul-Dresden): Chlorcarvacrol, I. in W. 1:5—6000, II. in A. u. verd. A. Desinfiziens zur Mundhöhlendesinfektion, Prophylaxe u. Therapie von Hautkrankheiten. Zur Konservierung von Leimen, Serum, Vaccine in Konz. von 1:10 000 bzw. 1:5000. Mit Soda zusammen zur Reinigung in Krankenhäusern. Als 0,1^o/_o ig. alkoh. Lsg. zur Hände- u. Instrumentendesinfektion. Als *Carvasept-Paste* zur Prophylaxe von Geschlechtskrankheiten. — *Eupaverin Merck* (E. MERCK, Chem. Fabr., Darmstadt): 1-(3,4)-Methylendioxybenzyl-3-methyl-6,7-methylendioxyisocholinhydrochlorid, C₁₆H₁₅O₄N·HCl + H₂O, Mol.-Gew. 375,6. In k. W. swl. Nadeln, in h. W. leichter l. In A. 1:60 l. F. unscharf 158°. Die Ampullen enthalten das Sulfat. Die Base schm. bei 141—142°. 0,01 g Eupaverin l. sich in 2 ccm H₂SO₄ mit schmutziggrüner, beim Erwärmen in Schwarzviolett umschlagender Farbe. Mit Formaldehydschwefelsäure grüne, sehr bald in rotviolett umschlagende Färbung. HNO₃ fällt aus der 10^o/_o ig. Lsg. das Nitrat als verfilzte Nadeln. Pharmakolog. dem Papaverin sehr ähnlich. Indicationen: Darm-, Gallenblasen- u. Harnleiterkoliken, Pylorospasmus, Angina pectoris, Dysmenorrhöe u. a. spast. Zustände. Dosierung gewöhnlich $\frac{3}{4}$ der des Papaverins. Weit weniger giftig als dieses. — *Merck's Jodpulver* (kolloidales Jod nach Dr. CHANDLER) (Herst. ders.) enthält 12,5^o/_o kolloidales J in lockerer Bindung. Schr feinkörniges Pulver. J-Dampfspannung sehr herabgesetzt. Zur Erzielung von kräftiger Umstimmung, begleitet von starker Hyperämie u. Gewebsschwellung, z. B. bei Kastrationswunden, Nageltritten u. Fisteln, nässenden Ekzemen, Sterilität bzw. Klitoritis des Rindes (vaginale Reiztherapie). — *Opolen* (CHEM. FABR. HELFENBERG A. G., Helfenberg b. Dresden): Molekülverb. von phenylcholin-carbonsaurem Ca u. Dimethylaminophenyl-dimethylpyrazolon, Ca(C₁₆H₁₀O₂N)₂, 2 C₁₃H₁₇ON₃, in Dragees (0,25 g); Zäpfchen (0,5 g) u. 10^o/_o ig. Gelees für Einreibungen. Bei Arthritis urica u. deformans, Polyarthritus acuta u. chronica, Neuralgien usw. (Pharmaz. Ztg. 75. 1062—63. 10/9. 1930.) HARMS.

—, *Neue Arzneimittel*. *Abrodil* (I. G. FARBENINDUSTRIE A.-G., PHARM. ABT., Leverkusen a. Rh.): Jodmethansulfosaures Na mit 52^o/_o J. Sil. in W., II. in h. 80^o/_o ig. A., wl. in 96^o/_o ig. A., Ä., Aceton u. Bzl. Körperwärme, 20—40^o/_o ig. Lsg. von 20 g Abrodil intravenös zur Kontrastdarst. des Nierenbeckens, der Harnleiter u. der Blase. (Pharmaz. Ztg. 75. 1088. 17/9. 1930.) HARMS.

—, *Neue Arzneimittel*. *Guphen* (HEYL u. CO., CHEM.-PHARM. FABR. A.-G., Berlin N 65): Tabletten mit Guajacolester der Phenylcholin-carbonsäure. F. 104°, unl. in W., l. in h. A. Antiphlogist. u. anticatarrhal. Mittel bei Bronchitis, Bronchopneumonie, Pertussis, Lungen- u. Darmtuberkulose, Angina u. Grippe. — *Neotropin* (SCHERING-KAHLBAUM A.-G., Berlin): Dragees mit je 0,1 g 2',6'-Diamino-2-butyl-oxy-5,5'-azopyridin, C₁₄H₁₆ON₂, orangefarbene Krystalle vom F. 129°. Das *Chlorhydrat* schm. bei 227°. L. sich kolloidal. *Pikrat*: F. 240° (u. Zers.), Sinterung bei 238°. *Pikronolat*: F. 204° (u. Zers.). In W. wl., in fast allen organ. Lösungsm. II. Flecke in der Wäsche nach Anwendung von N. lassen sich evtl. nach Einweichen in Sodalsg. mit W. u. Seife entfernen. Harndesinficiens bei Bacteriurie, Cystitis, Pyelitis, Pyelonephritis usw. (Pharmaz. Ztg. 75. 1204. 15/10. 1930.) HARMS.

F. K., *Neue Arzneimittel, Spezialitäten und Vorschriften*. *Hygacet* („HYGIEA“, FABR. CHEM.-PHARM. PRÄPP. L. SCHEFCIK, Troppau): essigsaure Tonerde-Pastillen. — *Musculo-Glandamin* „Silbe“ (Orig. „Silbo“) (DR. E. SILTEN, FABR. CHEM.-PHARM. PRÄPP., Berlin NW 6): Muskelextrakt zur Behandlung von Gefäßstörungen wie Angina pectoris, intermittierendes Hinken, Asthma cardiale usw. Subcutan zu injizieren. — *Myoston* (DR. GEORG HENNING CHEM.-PHARM. FABR., Berlin-Tempelhof): Skelettmuskelextrakt nach Prof. Dr. SCHWARZMANN, Odessa. Gegen Angina pectoris, Coronarsklerose, Asthma cardiale usw. Ampullen u. Tropfen. — *Organpräparat*

„Merck“ (E. MERCK, CHEM. FABR., Darmstadt). Ovarial, Thyreoidin, Novarial, Ferrovial sind von jetzt an nur noch biolog. geprüft bzw. standardisiert. 1 Tablette *Novarial* u. 1 Tablette *Ferrovial* enthalten je 10 Mäuseeinheiten. — *Rasapon* (CHEM.-PHARM. AKTIEN-GES., Bad Homburg): sehr stark angereicherter Auszug aus *Rad. saponariae* mit Zusatz der wirksamen Bestandteile des Anis. Tropfen u. Tabletten. Als Expectorans bei akuten u. chron. Bronchitiden, bei Grippe, Bronchopneumonien. (Pharmaz. Zentralhalle 71. 602—04. 18/9. 1930.) HARMS.

Heinrich Fust, *Untersuchungen über die Desinfektionswirkung schwacher Säuren*. Die Prüfung von *Milchsäure-Puffergemischen* mehr oder weniger saurer Rk. an verschiedenen Lebewesen hat ergeben, daß an der abtötenden Wrkg. sowohl die H-Ionen als auch die undissoziierten Milchsäuremoll. beteiligt sind. Die Bedeutung der Desinfektion mit Säuren liegt darin, daß zwischen ihrer Giftigkeit für Bakterien u. für die Gewebe des tier. u. menschlichen Organismus ein großer Unterschied besteht. Säuren töten die Zellen dadurch ab, daß sie dem schwach alkal. oder neutralen Zellinhalt saure Rk. verleihen. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 142. 248—60. 1929. Heidelberg, Univ., Pharmakol. Inst.) SCHÖNFELD.

Archibald Robertson, Kirkintilloch, und **James Taylor** (Trongate) Ltd., Glasgow, Schottland, *Herstellung eines geschmacklosen Extraktes aus Cascara sagrada*. Zerkleinerte Rinde wird mit W. erschöpfend extrahiert, die Lsg. im Vakuum eingengt, dann auf etwa 37° erwärmt u. mit H₂O₂ u. Tierkohle versetzt, wobei O₂-Entw. einsetzt. Die Lsg. wird hierauf filtriert u. kann mit den üblichen Konservierungs- oder Süßstoffen vermenget werden. (E. P. 335 115 vom 25/11. 1929, ausg. 9/10. 1930.) ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Gewinnung von wirksamen Stoffen aus Hypophysenhinterlappen* durch Extraktion der frischen oder getrockneten Ausgangsstoffe mit einem Gemisch von A. u. einer anorgan. Säure u. Ausfällen mit Hilfe eines organ. Fällungsmittels, gegebenenfalls stufenweise. — Z. B. werden 4-mal 8,5 g fein gepulverter Ausgangsstoff im Gegenstrom mit insgesamt $\frac{1}{2}$ l CH₃OH, welcher 2 $\frac{1}{2}$ % konz. HCl enthält, extrahiert. Die Lsg. wird auf 0° gekühlt, geschleudert u. nach Klärung mit 2 $\frac{1}{2}$ Voll. Ae. versetzt, worauf man den flockigen Nd. mit Ae. wäscht. Das Prod. (A; 3,5 g) enthält etwa 10 Einheiten eines blutdruckwirksamen, 7,5 eines uteruswirksamen Stoffes. Das Filtrat wird mit W. bis zur Schichtenbildg. versetzt, die untere Schicht mit NaOH gegen Kongo neutral aber Lackmus sauer eingestellt u. der CH₃OH im Vakuum abdest. Die erhaltene Lsg. wirkt lediglich auf den Uterus, nicht auf den Blutdruck. — Wird der Nd. A in 100 ccm CH₃OH u. 2 ccm konz. HCl gel. u. dann langsam Aceton u. hierauf Ae. zugegeben, so erhält man zuerst den blutdruckwirksamen Stoff, so daß hierdurch eine Trennung möglich ist. — Man kann die Neutralisation auch mit NH₃ durchführen; an Stelle von HCl ist auch H₂SO₄ brauchbar. (E. P. 334 898 vom 11/6. 1929, ausg. 9/10. 1930.) ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Gerhard Domagk**, Wuppertal-Elberfeld), *Gewinnung von besonders wirksamen Bakterienkulturen gegen bösartige Geschwülste*, dad. gek., daß man diese Kulturen auf Nährböden züchtet, die das *genuine Eiweiß* von Tumoren enthalten. (D. R. P. 510 490 Kl. 30h vom 15/2. 1929, ausg. 20/10. 1930.) SCHÜTZ.

Franz Mengerling, Deutschland, *Herstellung von Inhalationsbädern aus natürlichen Pflanzenstoffen*. Die zur Verwendung kommenden wirksamen Stoffe, z. B. aus *Fichtennadeln* u. dgl., werden erst unmittelbar vor ihrer Anwendung, z. B. durch Extraktion der betreffenden Pflanzenstoffe unter Befreiung von schädlichen Stoffen, zugleich mit dem Extraktionsmittel den Vergasungsapp. zugeleitet, ohne daß sie vorher kondensiert oder einer sonstigen Behandlung unterworfen werden. (F. P. 689 011 vom 28/1. 1930, ausg. 1/9. 1930. D. Prior. 31/1. u. 12/12. 1929.) SCHÜTZ.

Willy Mayer, Deutschland, *Heilpflaster*. Das vorliegende Pflaster soll dazu dienen, ein Heilmittel in fl. Zustand an dem dafür bestimmten Körperteil zur Einw. zu bringen. Zu diesem Zweck versieht man das Pflaster mit einer kleinen Öffnung, die man innen mit *Filz* auskleidet. In den Raum bringt man das Heilmittel, z. B. eine Salbe, u. bedeckt den äußeren Teil des Pflasters mit *Cellophan* u. dgl., so daß es mehrere Tage benutzt werden kann, ohne daß es einer Berührung ausgesetzt ist. (F. P. 681 991 vom 18/9. 1929, ausg. 21/5. 1930. D. Prior. 18/9. 1928.) SCHÜTZ.

Ernestine Léonie de Meuse, Frankreich, *Nagelpflegetmittel*. Das Mittel besteht aus 750 g *weißes Vaseline*, 250 g *gelbes Vaseline*, 20 g *Alaun*, 100 g *Fichtensprossen* mit

geringen Mengen *Farb- u. Duftstoffen*. (F. P. 688 295 vom 15/1. 1930, ausg. 21/8. 1930.) SCHÜTZ.

A. Oberle, Budapest, *Farbiger Nagellack*. In den bisher gebräuchlichen Lacken wird unl., glänzendes oder durch Polieren in hochglänzenden Zustand übergehendes hartes, farbiges Metallpulver (Bronze) feinst verteilt. Das Metallpulver wird entweder sofort, oder vermittelt einer Hilfsfl. in dem Lack suspendiert. (Ung. P. 89 169 vom 17/10. 1924, ausg. 15/9. 1930.) G. KÖNIG.

Heko-Werk Chemische Fabrik A.-G., Berlin-Grünwald, *Herstellung dauernd elastischer, nicht fasernder oder krümelnder Einlagen für Zähne, Wundkanäle usw. (Devitalisationseinlagen)*, 1. dad. gek., daß man Gewebe von Pilzen, z. B. *Wundschwamm*, zunächst mit w. *Gelatinelsg.* behandelt u. nach erfolgtem Trocknen mit den erforderlichen *Arzneimitteln* trinkt. — 2. dad. gek., daß das zuvor mit *Gelatinelsg.* behandelte *cellulosefreie Schwammgewebe* mit einem fl. *Arzneimittel*, dem zum Fixieren der Gelatine eine geringe Menge 40%_{ig.} *HCHO-Lsg.* (etwa 10%_{ig.}) hinzugefügt wurde, getränkt wird. (D. R. P. 510 491 Kl. 30h vom 1/6. 1927, ausg. 20/10 1930.) SCHÜTZ.

G. Analyse. Laboratorium.

R. Panebianco, *Der von Physikern und Chemikern vernachlässigte Zahlennäherungswert*. Vf. weist darauf hin, daß physikal. u. chem. Konstanten nur Näherungswerte darstellen u. wendet sich gegen die Angabe von nicht mehr sicheren Dezimalstellen. (Schola et Vita 4. 163—72. Juni/Juli 1929. Padua, Univ. Sep.) WILSTÄEDT.

G. M. Kline, *Das Reinigen von Pipetten*. Vf. beschreibt, wie man *Pipetten* vorteilhaft nach der Benutzung mittels der Wasserstrahlpumpe durchspült. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 2. 427. 15/10. 1930. Washington, Bureau of Standards.) WINKELMANN.

J. Bryte Barnitt, Ralph B. Derr und Edward W. Scripture jr., *Aluminium in einer neuen Form als Laboratoriumstrockenmittel. Aluminiumtrihydrat* kann neuerdings in fester, kristallin. Form hergestellt werden („aktiviertes Aluminium“), wodurch es ein ausgezeichnetes Trockenmittel für Gase wird, welches den übrigen bekannten Mitteln durchaus überlegen ist. Es ist besser zu handhaben wie P_2O_5 , nicht so gefährlich wie konz. H_2SO_4 u. nicht so leicht zerfließlich wie $CaCl_2$ oder $NaOH$ bzw. KOH . Es verändert ferner bei der W.-Absorption sein Vol. nicht, ist neutral u. gibt mit den meisten Gasen u. Dämpfen keine Rk. Unter gewöhnlichen Bedingungen nimmt es 15—20% seines Gewichts W. auf u. kann in 6—8 Stdn. bei 175° reaktiviert werden. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 2. 355—57. 15/10. 1930. New Kensington, Pa., Alum. Comp. of America.) WINKELMANN.

H. S. Roberts und G. W. Morey, *Ein Mikroofen für Temperaturen über 1000°*. Ofen aus einem U-förmig gebogenen, 0,01 mm dicken u. 8 mm breiten Streifen aus Platin-Rhodium (40% Rh). Das „U“ ist ungefähr 1,2 mm breit u. 10 mm tief; es ist an Stromzuführungen aus Cu befestigt, welche auf einem Porzellanblock montiert sind. Bei 1800° verbraucht der Ofen etwa 30 Amp. bei ca. 3 Volt. Die Temp. wird opt. bestimmt, unter Verwendung einiger Eichsubstanzen. Maximale Arbeitstemp. 1850°. (Rev. scient. Instruments 1. 576—80. Okt. 1930. Washington, Geophysical Lab.) SKALIKS.

L. R. Hafstad und O. Dahl, *Modell eines Vakuumvorbrennofens*. Der Ofen besteht aus einem einseitig geschlossenen Quarzrohr, dessen offenes Ende durch eine wassergekühlte Kappe u. Ansatz mit einer Luftpumpe in Verb. steht. Die Heizung erfolgt durch Überschieben eines fahrbaren elektr. Ofens. (Rev. scient. Instr. 1. 517—22. Sept. 1930. Washington, Carnegie Inst., Dep. of Terrestrial Magnetism.) DÜSING.

Hans J. Fuchs, *Zwei neue Laboratoriumsapparate*. III. (II. vgl. C. 1929. I. 675.) Es wird ein *Schnelldialysator* u. ein *Soxhletapp.* zur Extraktion bei Temp., die unter dem Kp. der Extraktionsfl. liegen, beschrieben. (Biochem. Ztschr. 207. 405—09. 1929. Berlin, A. v. WASSERMANN-Inst.) SCHÖNFELD.

Gilbert Pitman, *Ein nützlicher Laboratoriumsdestillierapparat*. Vf. beschreibt einen *Destillierapp.*, der sich für häufigere Dest. von A., PAe., Aceton usw. eignet. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 2. 418. 15/10. 1930. Berkeley, Univ. of California.) WINKELMANN.

L. J. Weber und J. Traube, *Die Anwendung des Stalagmometers zur Messung der Grenzflächenspannung flüssig/flüssig*. Abb. u. Beschreibung von 2 *Stalagmometern* (Lieferant C. GERHARDT, Bonn) zur Best. der *Grenzflächenspannung fl./fl.* für eine

Außenfl. mit geringerer bzw. größerer D. als die Innenfl. Die das Glas besser benetzende wss. Fl. ist in das Stalagmometer zu bringen, u. beim Eintauchen u. Herausnehmen des Stalagmometers muß ein Tropfen daran hängen bleiben. Aus der gefundenen Tropfenzahl Z_{12} berechnet sich die gesuchte Grenzflächenspannung σ_{12} nach der Formel: $\sigma_{12} = \sigma_{23} \cdot Z_{23} / D_{23} \cdot D_{12} / Z_{12}$ (σ_{23} = bekannte Grenzflächenspannung, z. B. W./Luft, Z_{23} = entsprechende Tropfenzahl, D_{12} u. D_{23} = Gew. bzw. Auftrieb der Phase 1 in 2, bzw. der Phase 2 in 3). Stalagmometr. gefundene Werte für die Grenzflächenspannungen von W. gegen *Pentan*, *Heptan*, *CCl₄*, *Toluol*, *Xylol*, *fl. Paraffin*, *Bzl.*, *Chlorbz.*, *Ohlf.*, *Dekalin*, *Athylenchlorid*, *o-Nitrotoluol*, *Nitrobz.*, *Ölsäure*, *Terpentinöl*, *A.*, *sec. Octylalkohol*, *1,3,4-Xylidin*, *n-Hexylalkohol*, *Amylacetat*, *iso-Amylalkohol* stimmen untereinander u. mit den nach anderen Methoden gefundenen Werten gut überein. Bei Fl.-Paaren mit sehr ähnlicher D. (W./o-Toluidin, W./Tetralin, organ. Fl. mit D. > 1/wss. Salzlsg.) können an der Abtropffläche außerordentlich große Tropfen erhalten werden. (Biochem. Ztschr. 219. 468—72. 25/3. 1930. Charlottenburg, Techn. Hochsch.) KRÜGER.

The Svedberg, Ultrazentrifugale Dispersitätsbestimmungen an Eiweißlösungen. Zusammenfassende Darst. der Theorie u. Praxis der Dispersitätsbest. mit der *Ultrazentrifuge* u. der bisher erhaltenen Ergebnisse. Nach Messungen von **A. J. Stamm** wird die Diffusion von *Cellulose* in Kupferamminlsg. erst bei einer Verdünnung von ca. 0,05% n., in 1,5% ig. Lsg. Diffusionskonstante ca. 20-mal kleiner. Auch in Fällen herabgesetzter Diffusion liefert die Best. des Sedimentationsgleichgewichtes n. Werte für das Mol.-Gew. M ; Einstellung des Gleichgewichts jedoch langsamer. — *Gelatine* ist wahrscheinlich wegen der wenig schonenden Behandlung des natürlichen Materials bei der Herst. polydispers u. besonders beim isoelekt. Punkt infolge eintretender Aggregation sehr inhomogen (Vers. von **K. Krishnamurti**). — Für *Ovalbumin* (Hühnerei) ist nach SVEDBERG u. NICHOLS (C. 1927. I. 1324) u. unveröffentlichten Vers. von **J. B. Nichols** $M = 34500$, Sedimentationskonstante $s^{20} = 3,32 \times 10^{-13}$, mol. Reibungskoeffizient $f^{20} = 2,63 \times 10^{18}$, Mol.-Radius $r = 2,17 \mu\mu$, Dissymmetriezahl 1,06; für *Lagumin* (Wicke) nach **B. Sjögren** $M = 208000$, $s^{20} = 11,5 \times 10^{-13}$, $f^{20} = 4,60 \times 10^{18}$, $r = 3,96$, Dissymmetriezahl 1,02. — Die Moll. der Eiweißstoffe mit $M = 2 \times 34500$ u. $M = 3 \times 34500$ zerfallen wahrscheinlich in Bruchstücke vom Gew. 34500 (**B. Sjögren**). — Der Zerfall der Eiweißmoll. in Bruchstücke vom Gew. 1, 2, 3 \times 34500 beeinflusst die elektrochem. u. opt. Eigg. nur wenig; nur geringe Änderung der Lichtabsorption, u. die Kataphorese bleibt nach Unters. von **A. Tiselius** unverändert. — Das pH -Gebiet, in dem das Mol.-Gew. eines bestimmten Eiweißstoffes unverändert bleibt, schließt immer den isoelekt. Punkt I ein, ist aber ziemlich ausgedehnt u. selten symmetr. zu I . *Serumalbumin* ist stabil von $pH = 4-9$ ($I = 4,8$), *Serumglobulin* von $pH = 4-8$ ($I = 5,5$). *Serumalbumin* zerfällt jenseits des Stabilitätsgebietes in kleinere Teile; bei *Serumglobulin* zuerst Aggregation u. dann, wenigstens an der alkal. Seite, Zerfall in kleine Teile (Unters. von **B. Sjögren**). (Kolloid-Ztschr. 51. 10—24. 1930. Upsala, Univ.) KRÜGER.

Carl Winning, Passende Zubehörteile zum Gebrauch des Saybollschen Universalviscosimeters. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 2. 417—18. 15/10. 1930. Elizabeth, Standard Oil Development Comp.) WINKELMANN.

A. Klemenc und M. Löw, Die Löslichkeit in Wasser und ihr Zusammenhang der drei Dichlorbenzole. Eine Methode zur Bestimmung der Löslichkeit sehr wenig löslicher und zugleich sehr flüchtiger Stoffe. (Vgl. KLEMENC, C. 1923. I. 1205.) Für die Löslichkeit von Isomeren I_1 u. I_2 wird im Fall swl. Fl. die Beziehung $K = T \cdot \log (m_2/m_1) + T \cdot \log (m_{L2}/m_{L1}) + k' T$ (K u. k = Konstanten, m_2 u. m_1 = Molbruch des gel. Isomeren I_2 bzw. I_1 im Lösungsm., m_{L2} u. m_{L1} = Molbruch des Lösungsm. in dem Isomeren I_2 bzw. I_1) abgeleitet. Prüfung der Gleichung an *o*- u. *m*-Dichlorbenzol zwischen 20 u. 60° ergibt, daß beim Einsetzen von m_1 u. m_2 konstante Werte erhalten werden. Ferner ist: $k_1 = T \cdot \log (m_2/m_1) + k' T$; $k_2 = T \cdot \log (m_{L2}/m_{L1}) + k' T$. Die Löslichkeit von *p*-Dichlorbenzol in W. zeigt bei 35° einen Abfall, der auf eine Umwandlung in eine stabilere Modifikation hinweist; beim Auftragen der Löslichkeiten werden 2 nicht zum Schnittpunkt zu bringende Kurven erhalten; es scheinen also mindestens 2 Formen zu existieren, von denen eine immer labil ist. D^{25} für *p*-Dichlorbenzol 1,5039, D^{30} 1,5018. Löslichkeit e (g in 1000 g W.) bei 20 u. 60° für *o*-Dichlorbenzol 0,134 u. 0,232; für *m*-Dichlorbenzol 0,111 u. 0,201; für *p*-Dichlorbenzol 0,0689 u. 0,163. Für *o*- u. *p*-Dichlorbenzol (stabile Modifikation) ist $K = 2,3 R T \cdot \log (I_0/I_{\text{test}}) + 16,2 R T$ zwischen 35 u. 45° konstant = $54,7 \cdot 10^2$; für *o*- u. fl. *p*-Dichlorbenzol (55° u. 60°) ist $K = 2,3 R T \cdot \log (I_0/I_{\text{st. n.}})$ konstant = 232. — Bzgl. der bei *p*-Dichlorbenzol an-

gewandten, zur Best. der Löslichkeit sehr vl. u. sehr flüchtiger Stoffe geeigneten Methode muß auf das Original verwiesen werden. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 49. 629—40. 15/6. 1930. Wien, Univ.) KRÜGER.

Walter Matthew Madgin, *Anwendung photomikrographischer Methoden auf Salzgemische mit zwei Komponenten*. Photomikrograph. Unters. an geätzten, polierten Oberflächen von $Pb(NO_3)_2$ - KNO_3 -Gemischen ergeben vollkommene Unmischbarkeit bei mehr als 35 Gew.-% KNO_3 . Gemische mit mehr als 65% $Pb(NO_3)_2$ können wegen Zers. des $Pb(NO_3)_2$ nicht untersucht werden. Die Ergebnisse bestätigen die Angaben von GUTHRIE (Philos. Magazine 17 [1884]. 462). Zus. des Eutektikums 48,6%, KNO_3 . Bei 70° reagiert H_2S deutlich mit dem $Pb(NO_3)_2$ in den Schmelzen, wobei das gebildete PbS die Struktur sehr klar erkennen läßt. (Journ. chem. Soc., London 1930. 458—63. März. Newcastle-Upon-Tyne, Univ. of Durham.) KRÜGER.

Robert N. Titus und Harry Le B. Gray, *Chemische Mikrurgie. Eine Methode, um die Eigenschaften von mikroskopischen Substanzmengen zu studieren*. Es werden ein Präpariermikroskop u. andere Geräte (Mikrohäkelchen, -pipetten usw.) beschrieben, die zum Studium mkr. Substanzmengen geeignet sind. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 2. 368—71. 15/10. 1930. Rochester, N. Y., Eastman Kodak Co.) WINK.

Ch. Spierer, *Über Dunkelfeldmikroskopie bei mehrseitiger Beleuchtung*. Die vom Vf. schon früher (vgl. C. 1930. II. 95) beschriebene Vorr. ermöglicht es, nacheinander oder gleichzeitig Beleuchtungsstrahlen von größerer oder kleinerer Apertur als die Beobachtungsstrahlen zu verwenden. Die Beleuchtung im Dunkelfeld mit Strahlen von sehr geringer Apertur ist besonders nützlich: 1. bei Präparaten, deren Einschlußmittel (Luft) einen erheblich kleineren Brechungsindex hat als Glas; 2. bei Objekten organ. Natur, bei denen die opt. Konstanten der verschiedenen Strukturen sehr wenig voneinander abweichen; 3. bei Kolloidstoffen, bei denen die opt. Konstanten der Micellen von denen der intermicellaren Substanzen nur wenig verschieden sind. Die micellarfibrillare Struktur in den Cellulosemembranen verschiedener Pflanzen konnten vom Vf. u. SEIFRIZ (Philadelphia) bei Benutzung dieser Spezialvorr. zum ersten Male u. mit größter Deutlichkeit beobachtet werden. (Kolloid-Ztschr. 53. 88—90. Okt. 1930. Triest.) WRESCHNER.

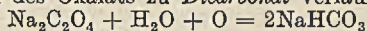
F. Hauser, *Über zwei Anordnungen zur Beleuchtung opaker mikroskopischer Objekte mit schräg auffallendem Licht*. Der Busch-Schräglicht-Illuminator (D. R. G. M.), bei dem eine 8—10 Amp.-Bogenlampe oder — wo es auf größte Helligkeit nicht ankommt — eine Glühlampe (Punktlicht- oder Niedervoltlampe) als Lichtquelle dient, kommt vorwiegend für Capillaraufnahmen, bei der Beobachtung u. Mikrophotographie von Objekten in Frage, die eine stark spiegelnde Oberfläche besitzen u. deren Strukturelemente sich in erster Linie durch ihre Färbung voneinander unterscheiden. Aufnahmen einer Dolomitknolle, einer Porzellanmalerei u. eines Birnbaumblattes mit Vertikal- u. Schräglichtilluminator zeigen den außerordentlichen Vorteil des letzteren. — Der Parabolspiegel nach Prof. METZNER besitzt ein großes Azimut der Beleuchtung; er wirkt ähnlich wie der Dunkelfeldkondensator für Aufsicht, läßt sich aber auch bei größeren Objekten anwenden. Aufnahmen einer Stoffprobe veranschaulichen seine Wrkg. (Blätter Unters.-Forsch.-Instr. 4. 73—82. Okt. 1930. Rathenow.) WINKELM.

Hanns Beckmann, *Zur Lumineszenzanalyse*. Die Lumineszenzanalyse beruht darauf, daß beim Auftreffen von ultraviolettten Strahlen, deren Wellenlängen zwischen 400 u. 250 $m\mu$ liegen, bei den meisten Körpern Leuchterscheinungen auftreten, die unter bestimmten Bedingungen sichtbar werden. Vf. gibt eine von ihm angewandte Versuchsanordnung u. Literatur über die prakt. Bedeutung der Lumineszenzanalyse an. (Blätter Unters.-Forsch.-Instr. 4. 82—84. Okt. 1930. Rathenow.) WINKELMANN.

W. E. Forsythe und B. T. Barnes, *Ein Quarzmonochromator und seine spektrale Durchlässigkeit*. (Rev. scient. Instruments 1. 569—75. Okt. 1930.) SKALIKS.

Rudolf Scholder und Carl Friedrich Linström, *Über die Oxydation von Oxalaten durch Bakterien*. Die auch von HOPKINS (C. 1923. II. 1202) gemachte Beobachtung, daß der Geh. von $\frac{1}{100}$ -n. Na-Oxalatlgg. beim Aufbewahren stark abnimmt, wird systemat. nachgeprüft. Der Titer solcher Lsgg. nimmt, unabhängig von Gefäßmaterial u. Belichtung, ab; dagegen ist eine sterilisierte Lsg. 2 Monate unverändert haltbar. Die Zers. beruht auf der Wrkg. von Mikroorganismen. Bei Übertragung von Teilen zers. Oxalatlgg. auf Agar u. Fleischbrühe, dann Gelatine, werden grampositive, gelatineverflüssigende Stäbchen erhalten. Diese sind jedoch nicht die Oxalaterstörer, da mit „Reinkultur“ beimpfte, sterile Na-Oxalatlgg. nicht zers. wird. Mit einigen cem

zers. Oxalatlg. geimpfte, sterile Lsg. wird dagegen zers. — Die Zers. findet nur in neutralem Medium statt. Alkali, Säure, ebenso HgCl_2 hemmen schon in geringer Konz. — Die Oxydation des Oxalats zu *Dicarbonat* verläuft nach



wie die quantitative Best. von Dicarbonat neben unzersetztem Oxalat ergibt. Formiat, CO , H_2O_2 sind nicht nachzuweisen. In N_2 u. CO_2 -Atmosphäre findet keine Umsetzung statt. — Sterilisation von 1 Liter $\frac{1}{100}$ -n. Na-Oxalatlg. mit 100 ccm H_2SO_4 (1:4) ergibt Titerkonstanz im Dunkeln, aber bei direkter Belichtung Abnahme bis fast völligen Verbrauch des Oxalats. Dies photochem., nicht bakterielle Zers. — Wie Alkalioxalate werden auch die wl. Oxalate von Ba, Sr, Ca, Zn, Cd, Pb, Mn in wss. Aufschlammung in 7 Monaten teilweise zers. Ni-Oxalat wird sehr wenig (zu 0,05%) Co-Oxalat stärker (zu 0,2%) zers. Cu-, Hg-, Ag-Oxalat werden nicht angegriffen. Die Zers., durch Verfärbung der farbigen Oxalate kenntlich, ist nicht proportional der Löslichkeit der Oxalate. Die Löslichkeit von $\text{MnC}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ wird zu $3,777 \cdot 10^{-3}$ Äquiv./Liter bei 18° bestimmt. — Die CO_2 -Best. der zers. Oxalate erfolgt durch Zers. mit 25%ig. H_2SO_4 in N_2 -Atmosphäre u. Auffangen des CO_2 in $\frac{1}{20}$ -n. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 2730—37. 12/11. 1930. Erlangen, Univ.) MICHAEL.

D. Le B. Cooper und **D. Mc Intosh**, *Ein adiabatisches Calorimeter für Messungen bei niedrigen Temperaturen*. In einem gut evakuierten DEWAR-Gefäß aus Cu steht eine kleine Bombe, die das eigentliche Calorimeter enthält. Durch den Deckel des DEWAR u. der Bombe können die reagierenden Substanzen eingeführt werden, ferner geht ein Zweig des Thermoelements u. die Zuführungen des Rührers hindurch. Im DEWAR-Gefäß befindet sich ein Gemisch aus etwa gleichen Teilen Hf . u. CCl_4 , das mit festem CO_2 auf die gewünschte Temp. gebracht wird, bis das Thermoelement Null zeigt. Kühlung durch CO_2 , Heizung elektr. Temp.-Messung mit einem BECKMANN u. unterhalb des F. von Hg mit einem Pt-Widerstandsthermometer. Vorläufige Bestst. der spezif. Wärme von Ä. (ohne Zahlenangaben!) zeigen, daß das Calorimeter brauchbar ist. (Proc. Trans. Nova Scotian Inst. Science 17. 197—99. 1928/1929. Halifax, N. S. Dalhousie Univ.) W. A. ROTH.

Stanhope Bayne-Jones, *Bakteriencolorimetrie. I. Allgemeine Betrachtungen. Beschreibung eines Differentialmikrocalorimeters*. Das Differentialmikrocalorimeter von HILL wird etwas verändert, besonders durch Hinzufügen eines inneren Gefäßes zur Aufnahme der Lsg., das sich sterilisieren läßt, mechan. Rühren, Schutz vor Verunreinigung der Nährlsg. Die Calibrierung wird beschrieben. Die Apparatur zeigt bei Prodd. von ca. 6 cal pro Stde. einen Fehler von $\pm 1,88\%$, bei 23,68 cal pro Stde. $\pm 3,33\%$. (Journ. Bacteriology 17. No. 2. 105—22. Febr. 1929. Rochester, New York, University, School of Medicine and Dentistry, Department of Bacteriology. Sep.) ENGEL.

Egbert Dittrich, *Zur gasanalytischen Kohlenoxydbestimmung*. Die Jodpentoxyd-Oleum-Aufschlammung mit nicht über 10% SO_2 -Geh. ist bei der Analyse von Gasen anwendbar, die keine höheren Paraffine enthalten. CO -Bestst. mit ammoniakal. CuCl -Lsg. werden dagegen durch die Ggw. der Paraffine nicht beeinträchtigt, u. stehen in bezug auf Sicherheit u. Schnelligkeit den J_2O_5 -Bestst. nicht nach. (Ztschr. angew. Chem. 43. 979—80. 1/11. 1930. Konstanz, Labor. d. HIAG., Holzverkohl.-Ind. G. m. b. H.) GURIAN.

Elemente und anorganische Verbindungen.

J. F. Reith, *Neuere Beiträge zur Methodik der Mikrojodbestimmungen in Naturstoffen*. (Vgl. C. 1930. I. 1182.) 1. Reagenzien. Die Herst. u. Unters. der Reagenzien wird beschrieben. 2. Mikrojodbest. in Salzen u. Salzgemischen. Für die Extraktion des Jodids aus Salzmassen ist nur die von VON FELLEBERG verfeinerte Methode als zweckmäßig zu betrachten. Für genaue Bestst. ist eine 4-fach wiederholte Extraktion erforderlich. Das Glühen von in Pottasche eingebettetem KJ in offenen Platinschalen ist nur dann verlustfrei, wenn der Pottascheüberschuß ein sehr großer ist. (250 mg Pottasche auf 20 γ J.) 3. Mikrojodbest. in W. Verschiedene Methoden werden krit. besprochen u. das VON FELLEBERGSche Verf. bevorzugt. 4. Mikrojodbest. in Bodenproben. Die Bedeutung u. die Ergebnisse der verschiedenen Extraktionsmethoden u. der Totalbest. werden besprochen u. untereinander verglichen. Von Alkalizusatz zu Bodenproben zur Verhütung von Jodverlusten beim Aufbewahren u. Trocknen der Proben vor der Analyse muß abgeraten werden. 5. Mikrojodbest. in organ. Materialien. Bei Nachprüfung der VON FELLEBERGSchen Zerstörungsmethode konnten keine

guten Ergebnisse erzielt werden. Das schon früher mitgeteilte Verbrennungsverf. mit geschlossener Apparatur im Sauerstoffstrom wird mit einigen Vereinfachungen u. Ergänzungen zusammenfassend beschrieben. Mit diesem Verf. werden Jodverluste wohl nicht vollständig vermieden, aber verringert. 6. Mikrojodbest. im Har n. Die bisweilen erhebliche Störung von Nitriten bei der endgültigen Best. des Jodids beseitigt man, indem man diese Nitrite mittels Natriumbisulfit zur rechten Zeit zerstört. (Biochem. Ztschr. 224. 223—41. Pharmac. Weekbl. 66. 829—45. 29/7. 1930. Utrecht, Centraal Lab. voor de Volksgezondheid.)

KOBEL.

Leon I. Shaw, Charles F. Whittemore und Thor H. Westby, *Antimonbestimmung in Blei-Antimonlegierungen mit niedrigem Antimon Gehalt*. In 30 ccm konz. H_2SO_4 + 4 g geschmolzenen Kaliumbisulfat (im 300 ccm-Erlenmeyerkolben auf 320° erhitzt) bringe man 2 g der Blei-Antimon-Legierung u. erhitze weitere 20—30 Min. Nach dem Abkühlen werden 50 ccm W. u. 10 ccm konz. HCl hinzugegeben. In der Kälte fügt man ferner 150 ccm W. hinzu u. titriert mit Permanganatlg. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 2. 402—03. 15/10. 1930. Chicago, West. Elektr. Co.) WINK.

Leon I. Shaw, Charles F. Whittemore und Thor H. Westby, *Schnellmethode zur Calciumbestimmung in Bleilegierungen mit geringem Calciumgehalt*. Die Probe wird mit rauchender HNO_3 versetzt (20 g Pb-Legierung in 25 ccm rauchender HNO_3), sodann etwa 100 ccm W. hinzugegeben u. erhitzt. Nach der Auflösung gibt man 25 ccm H_2SO_4 (1:1) hinzu, rührt um, filtriert ab u. wäscht 2- oder 3-mal mit h. W. Das Filtrat wird mit Ammoniak neutralisiert (Lackmuspapier!). Sodann werden 15 ccm Ammoniak u. 30 ccm 95%ig. A. hinzugegeben, gut umgeschüttelt, mit 2 g Ammonoxalat versetzt u. gekocht. Der abfiltrierte u. mit h. W. gewaschene Nd. wird in 30 ccm H_2SO_4 (1:1) + 250 ccm h. W. gel. Hierauf wird mit 0,05-n. K-Permanganatlg. titriert. (ccm $KMnO_4 \times [Ca] \times 100$): Gewicht der Probe = % Ca. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 2. 401—02. 15/10. 1930. Chicago, Western Electric Co.) WINK.

J. I. Hoffman und G. E. F. Lundell, *Das Fälln und Glühn von Magnesiumammoniumphosphat*. Für die Best. von Mg u. P durch Fälln als Ammoniumphosphat, $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ u. Wägen als Pyrophosphat, $Mg_2P_2O_7$, werden die günstigsten Bedingungen untersucht u. genaue Vorschriften für Präzisionsmessungen gegeben. Die Glühtemp. ist von besonderer Wichtigkeit für die Erzielung eines gut definierten Endprod. $Mg_2P_2O_7$; bei 1100° werden die besten Ergebnisse erhalten; bei 1000° wird konstantes Gewicht nur langsam erreicht, besonders bei großen Rückständen; bei 1200° zeigt sich langsamer, aber deutlicher Gewichtsverlust. Die Erzielung von konstantem Gewicht ist schwieriger bei der Mg-Best. als bei der P-Best. Langes Glühn in einer Muffel bei über 1000° verursacht merkliche Gewichtsverluste der Pt-Tiegel, die in Rechnung gestellt werden müssen. (Bureau Standards Journ. Res. 5. 279—93. Aug. 1930. Washington.)

WRESCHNER.

G. Kalikinski, *Trennung des Magnesiums von Kalium und Natrium bei der Analyse von Metallen*. Nach Entfernung der $(NH_4)_2S$ -Gruppe bleiben die Mg-, K- u. Na-Salze in Lsg. Zu deren Trennung wird die Lsg. nach Erwärmen u. Zugabe von NH_4Cl mit Phosphorsäure behandelt. Das abgeschiedene Mg-Phosphat wird abfiltriert, u. das Filtrat nach Zusatz von $CaCO_3$ eingedampft u. geglüht. Nach Aufnehmen des Rückstandes mit W. wird das gebildete Ca-Phosphat abfiltriert, u. das Filtrat in 2 Portionen geteilt. Nach Zugabe von K- bzw. Na-Carbonat u. Entfernung des gebildeten $CaCO_3$ -Nd. wird Na bzw. K nachgewiesen. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 62. 1355—56. 1930. Ufim, Physikal. Inst.)

GURIAN.

H. V. Churchill, R. W. Bridges und M. F. Lee, *Bestimmung von Beryllium in Aluminium*. 0,5—5 g Be-haltiges Al wird in HCl (1:1) gel., mit H_2S gesätt. Die Ndd. werden abfiltriert u. gewaschen. Aus dem Filtrat wird das H_2S verdampft u. so lange erhitzt, bis Krystallisation eintritt. Nach Abspülen der Becherwände u. Erkalten wird das gleiche Vol. Ä. hinzugefügt u. so lange HCl durchgeleitet, bis die Fl. homogen ist. Nun wird durch einen Goochtiegel filtriert u. mit HCl gesätt. Lsg. von Salzsäure + Ä. (1:1) gewaschen (D. 1,19). Man löse dann das $AlCl_3$ mit h. W. vom Filter herunter u. fälle noch einmal. Beide Filtrate werden vereinigt u. auf ein kleines Vol. eingedampft. Jetzt füge man 5 ccm H_2SO_4 (1:3) hinzu u. dampfe bis zur Rauchbdg. ein, füge etwas W. hinzu, erhitze zur Lsg. der Salze, filtriere die Kieselsäure ab u. wasche das Filter gut nach. Nach Hinzufügung von 2 Tropfen Rosolsäure als Indicator neutralisiere man mit NH_3 -Lsg. Man koche kurz auf, filtriere u. wasche 2-mal mit h., NH_3 -haltiger, 1%ig. Ammonchloridlg., löse den Nd. mit h. HCl (1:1), verdünne auf 100 ccm, fälle wie vorher, filtriere u. wasche ebenso nach. Der wieder in HCl (1:1) gel. Nd. wird

neutralisiert u. mit 8-Oxychinolin bei 60° versetzt. Durch Zufügen von 2-n. Ammoniacetatlg. wird Fe, Al u. Ti niedergeschlagen. Das Filtrat wird mit NH₃ alkal. gemacht. Der gründlich gewaschene Nd. wird getrocknet, bis zur Verbrennung des Filters vor-sichtig u. dann bei 1000° geglüht: Be = Be₂O₃ × 0,3605. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 2. 405—07. 15/10. 1930. New Kensington, Aluminium Res. Lab.) WINK.

Paul Klinger und Herbert Fueke, *Die magnetische Schnellbestimmung des Kohlenstoffs im Stahl mit dem Carbometer von Malmberg*. Die Kohlenstoffbest. in unlegierten u. legierten Stählen auf magnet. Wege mit Hilfe des MALMBERG'schen Carbometers wird einer eingehenden Prüfung unterzogen. Die Ausführung der C-Best. wird besprochen, ferner wird berichtet über Verss. zur Ermittlung der Eichkurve für gehärtete u. ungehärtete Kohlenstoffstähle. Der Einfluß der Legierungselemente Mn, Si, Ni, Cr auf die Lage dieser Eichkurven wird untersucht. Dabei wird festgestellt, daß das Verf. sich anwenden läßt, falls ein einziger Legierungsbestandteil in nicht allzu großen Mengen (bis etwa 3%) im Stahl vorhanden ist. Bei höher legierten u. insbesondere bei mehrfach legierten Stählen versagt das Verf. Endlich wird die Anwendung des Verf. zur Verfolgung des Schmelzverlaufes von Stahlichargen an Beispielen erörtert. (Arch. Eisenhüttenwesen 3. 347—52. Nov. 1929. Freiberg i. Sa., Mitt. Chem. Hauptlab. Fa. FR. KRUPP, A.-G., Essen, u. Eisenhütten-Inst., Bergakad. Freiberg in Sachsen.) EDENS.

R. C. Wiley, P. M. Ambrose und A. D. Bowers, *Titration von Bleisalzen*. (Vgl. C. 1930. II. 2287.) Die zu titrierende Pb-Lsg. darf kein anderes Metall enthalten, das mit Molybdat einen Nd. bildet. Es wird mit Ammoniak neutralisiert (evtl. ausgefallenes Pb wird durch Kochen mit Ammonitrat wieder gel.). Die neutrale Lsg. wird mit eingestellter Molybdatlg. titriert. Der Endpunkt ist erreicht, wenn ein herausgenommener Tropfen mit einer Lsg. von Pyrogallol in Chlf. Braunfärbung gibt. Eine gesätt. Lsg. von Pyrogallol in Chlf. ist ein sehr empfindlicher Indicator auf Mo-Ion, während die wss. Lsg. viel unempfindlicher ist. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 2. 415—16. 15/10. 1930. Coll. Park, Univ. of Maryland.) WINKELMANN.

Boris Tougarinoff, *Untersuchung über die schnellelektrolytische Bestimmung des Nickels, Kobalts und Zinks ohne mechanisches Rühren des Elektrolyten*. (Bull. Soc. chim. Belg. 39. 331—48. Aug./Sept. 1930. Louvain, Univ.) WINKELMANN.

A. C. Shead und B. J. Heinrich, *Bestimmung von Calcium und Magnesium in dolomitischen Kalksteinen mittels Zuckerlösung. Alkalimetrische Methode*. Etwa 0,5 g dolomit. Gestein wird zur Umwandlung in Oxyd auf 900—1000° erhitzt, bis das Gewicht konstant bleibt u. dann in einem Erlenmeyerkolben mit 25 ccm CO₂-freiem, dest. W. behandelt (zur Abhaltung der Luftkohlenensäure mit Stopfen verschließen!). Nach vollständiger Abkühlung werden 100 ccm CO₂-freie, 30%ig. Rohrzuckerlg. auf einmal hinzugefügt, sofort wieder verschlossen u. in Abständen von 5 Min. tüchtig geschüttelt. Wenn weiteres Schütteln keine vermehrte Auflösung hervorruft, läßt man die ungel. *Magnesia* absetzen u. filtriert das *Monocalciumsaccharat* unter Luftabschluß ab, wozu sich die von Vff. angegebene Vers.-Anordnung gut eignet. Die Saccharatlg. wird mit einer bestimmten Menge HCl von bekanntem Geh. zers., die überschüssige Säure dann mit CO₂-freier NaOH zurücktitriert. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 2. 388—89. 15/10. 1930. Norman, Okla, Univ. of Oklahoma.) WINKELMANN.

Organische Substanzen.

M. Weizmann, J. Yofe und B. Kirzon, *Eine Nitrostickstoffbestimmungsmethode nach Kjeldahl in aromatischen Verbindungen*. In einem 100 ccm-KJELDAHL-Kolben wird 0,1—0,2 g trockene Einwaage der *aromat. Verb.* mit 5 ccm Schwefelsäure für N-Best. (KAHLBAUM) versetzt u. dazu langsam 2 g Zn-Staub gegeben. Nachdem man den Kolben mehrere Stdn. sich selber überlassen hat, werden einige Kristalle CuSO₄ u. K₂SO₄ zugesetzt, darauf wird der Kolben — langsam beginnend — über kleiner Flamme erhitzt, bis zur Entfärbung des Kolbeninhalts. Nach Erkalten wird der Kolben mit 10 ccm W. gespült, mit Kolben, Kühler u. Einleitungsrohr des *Mikro-kjeldahlapp.* nach ABDERHALDEN verbunden u. mit 33%ig. NaOH in eine Vorlage destilliert, die 10—20 ccm ¹/₁₀-n. H₂SO₄ enthält. (Ztschr. physiol. Chem. 192. 70—72. 9/10. 1930. Jerusalem, Hebräische Univ.) WINKELMANN.

F. Adickes, *Über die Bereitung von wasserfreiem Alkohol und den Nachweis, sowie die Bestimmung des Wassers in Alkohol*. (Experimentell mitbearbeitet von W. Brunner u. O. Lückner.) Die in der Überschrift genannten Ziele können auf Grund der Beob-

achtung erreicht werden, daß Ameisensäureester von alkob. NaOC_2H_5 , wenn auch nur Spuren von W. anwesend sind, sofort verseift wird, was an dem Ausfall des in A. wl. Na-Formiats zu erkennen ist: $\text{HCOOC}_2\text{H}_5 + \text{NaOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCOONa} + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Da beim Siedepunkt des A. das Gleichgewicht der durch NaOC_2H_5 katalysierten Ameisensäureesterzersetzung ganz auf der Seite des Kohlenoxyds liegt, kann man durch Auflösen von Natrium in A., Zugabe von Ameisensäureäthylester u. Erhitzen bis zum Aufhören der Kohlenoxydentw. bei der Dest. einen A. gewinnen, der 0,03% W. u. 0,000 15% Ameisensäureester enthält. — Der qualitative Nachweis von W. in A. (von 0,013% aufwärts) ist durch den Ausfall von Na-Formiat bei Zugabe von Äthylatlg. u. Ester zu dem zu prüfenden A. ermöglicht. Dieselbe Tatsache kann auch zur gravimetr. Best. benutzt werden, indem man mit dem Na-Formiat Sublimat zu Kalomel reduziert, evtl. unter Berücksichtigung der Erfahrungen von AUERBACH (Ztschr. physikal. Chem. 103. 161) u. FINKE (Biochem. Ztschr. 51 [1913]. 254), u. dieses zur Wägung bringt. Bei größeren Wassergeh. kann man das ausgefallene Na-Formiat oxydationstitrimet. bestimmen. Weniger genau ist die gasvolumetr. Best. des in sd. Lsg. entbundenen Kohlenoxyds. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 2753 bis 2760. 12/11. 1930. Tübingen, Chem. Inst. d. Univ.) BERGMANN.

Stanley D. Forrester und David Bain, *Die bromopotentimetriche Titration von β -Naphtholsulfonsäuren nebeneinander*. Teil I. *Schäffersche Säure, R-Säure und G-Säure*. Das Na-Salz der *G-Säure* (2-Naphthol-6,8-disulfonsäure) wird bei gewöhnlicher Temp. durch ein KBr-KBrO₃-Gemisch in Ggw. von H₂SO₄ geeigneter Konz. nicht bromiert (wohl aber langsam in HCl-Lsg., vgl. CALLAN u. HENDERSON, C. 1922. IV. 614). Die Na-Salze der *Schäfferschen Säure* (2-Naphthol-6-sulfonsäure) u. *R-Säure* (2-Naphthol-3,6-disulfonsäure) werden quantitativ in H₂SO₄-Lsg. bei gewöhnlicher Temp. in die Monobromderiv. übergeführt. Auf diesen Beobachtungen ließ sich ein mit einer Genauigkeit von 1% arbeitendes Verf. aufbauen, SCHÄFFERSCHES Salz oder bzw. u. R-Salz quantitativ in Ggw. von G-Salz zu bestimmen, indem unter potentiometr. Best. des Endpunktes mit Standardlg. von 5,567 g KBrO₃ auf 30 g KBr pro l bei gewöhnlicher Temp. titriert wurde, wobei die anfängliche Konz. der H₂SO₄ 10-n. war. (Journ. Soc. chem. Ind. 49. Transact. 410—12. 17/10. 1930. Univ. of Edinburgh.) BEHR.

M. Masriera, *Eine neue Reaktion der Ameisensäure*. Die zu untersuchende Substanz wird in der Kälte in möglichst wenig Ä. oder Chlf. gel. Man fügt dann 2 Volumina PAe. u. etwas Anilin zu. Das Auskrystallisieren von feinen Nadeln vom F. 64° (Anilinformiat) zeigt die Anwesenheit von Ameisensäure an. Eg. u. andere organ. Säuren geben unter diesen Bedingungen die Rk. nicht. Das Anilinformiat ist nur einige Stunden beständig. Allmählich geht es in Formanilid über. Vf. hat auch untersucht, ob sich die Rk. zur quantitativen Best. von Ameisensäure eignet, doch gelang es nicht, dabei einen Erfolg zu erzielen. — Im Verlauf der Unters. wurden die Verteilungskoeffizienten von Ameisen- u. Essigsäure zwischen Ä. u. W., bzw. Chlf. u. W. bestimmt. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 28. 916—31. 15/8. 1930. Zürich, Analyt. chem. Lab. d. Eidgen. Techn. Hochsch.; Barcelona, Univ., Facultad de Ciencias, Organ.-chem. Labor.) WILLSTAEDT.

H. Ley und B. Arends, *Bestimmung von Aminosäuren mit Hilfe physikochemischer Methoden*. Das absorptiometr. Verh. der Cuprisalze der Aminosäuren im sichtbaren Spektralgebiet, sowie der freien Säuren im Ultraviolett kann zur Erkennung der Aminosäuren u. zu orientierenden Bestst. verwandt werden. Auch die sichtbaren Absorptionsspektren der *Nickelsalze* lassen sich unter Umständen dazu verwenden. Die Aminosäuren werden durch Kupferoxyd oder besser frisch gefälltes Kupferhydroxyd in die Cu-Salze übergeführt. Mit diesen Salzen wurden Extinktionsmessungen ausgeführt (Spektralphotometer von KÖNIG-MARTENS). Die Extinktionskurven einiger Cuprisalze der Aminosäuren sind graph. dargestellt. Schließlich wurde die Beeinflussung der Extinktion der Cuprisalze der Aminosäuren durch andere Salze untersucht. Die Verss. werden fortgesetzt. (Ztschr. physiol. Chem. 192. 131—44. 9/10. 1930. Münster, Univ.) WINKELMANN.

G. M. Kline und S. F. Acree, *Bestimmung von Aldosen durch Titrieren mit eingestellter Jodlösung und Alkali. Modifizierte Methode*. Unter Hinweis auf eine frühere Veröffentlichung (SLATER u. ACREE, C. 1930. II. 1892) teilen Vf. mit, daß es nach neueren Verss. vorteilhafter ist, zwecks Titration von Aldosen zuerst die Jodlg. u. sodann Alkali hinzuzufügen. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 2. 413—15. 15/10. 1930. Washington, Bureau of Standards.) WINKELMANN.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Zacharias Dische, *Eine neue charakteristische Farbreaktion der Thymonucleinsäure*. (Biochem. Ztschr. 204. 431—32. 1929. Wien, Univ., Physiol. Inst. — C. 1930. I. 1507.)

SCHÖNFELD.

Gustav Klein und Erich Herndlhofer, *Der mikrochemische Nachweis der Alkaloide in der Pflanze*. II. *Der histochemische Nachweis des Nicotins*. Die Prüfung der bekannten Rkk. auf Nicotin ergab, daß die Goldchloridnatriumbromidrk. (BEHRENS-KLEY, Organ. mikrochem. Analyse. 2. Aufl. Leipzig 1922, S. 207) wegen ihrer hohen Empfindlichkeit u. charakterist. Form für histochem. Unters. am besten geeignet ist. Empfindlichkeitsgrenze 1: 400 000, Erfassungsgrenze 0,2 γ . Für die Best. des Nicotins in Nicotianapflanzen u. Tabak wurde das Alkaloid durch Mikrodest. in Freiheit gesetzt. Die Unters. ergaben, daß Nicotin in der Nicotianapflanze in allen Organen u. in allen Altersstadien sowohl in frischem, wie in getrocknetem u. vergorenem Tabak in mehr oder minder großer Menge vorhanden ist, im Laufe der Vegetationsperiode ein Ansteigen u. Absinken erfährt u. durch Mikrodest. u. Goldchloridnatriumbromidrk. jederzeit annähernd quantitativ greifbar ist. (Österr. Botan. Ztschr. 76. 222—28. Wien. Sep.)

KOBEL.

Gustav Klein, *Zur Kritik des mikrochemischen Nachweises der Alkaloide in der Pflanze*. Erwiderung auf die Kritik von MOTHES (Planta 5 [1928]. 563) bzgl. Exaktheit u. Leistungsfähigkeit der vom Vf. angegebenen Methoden zum mikrochem. Nachweis der Pflanzenalkaloide (vgl. vorst. Ref.). (Österr. Botan. Ztschr. 78. 67—70. Sep.)

KOB.

Gustav Klein und Felix Schusta, *Der mikrochemische Nachweis der Alkaloide in der Pflanze*. XV. *Der Nachweis von Echinopsin*. (XIV. vgl. C. 1930. II. 1257.) Auf Grund von systemat. Nachprüfung sämtlicher in Frage kommender Reagenzien mit reinem Echinopsin wurde für dieses sehr reaktionsfähige Alkaloid eine Reihe von besonders empfindlichen u. eindeutigen Mikrokk. mit verschiedenen Jodsalzen gefunden. Empfindlichkeitsgrenze bis 1: 500 000. Mit Hilfe dieser Rkk. wurde ein umfangreiches Pflanzenmaterial (9 Arten von Echinops, in verschiedenem Alter u. zu verschiedenen Jahreszeiten gesammelt) auf Verteilung u. Wandel des Echinopsins geprüft u. damit Anhaltspunkte für eine spätere physiolog. Bearbeitung dieses Pflanzenstoffes gewonnen. (Österr. Botan. Ztschr. 79. 231—48. Wien, Univ., Pflanzenphysiol. Inst. Sep.)

KOBEL.

R. Fosse, A. Brunel und P. de Graeve, *Biochemische Allantoinbestimmung im Harn*. (Vgl. C. 1929. II. 918.) Soja hispida spaltet Harnsäure zu einer Substanz, die durch saure Hydrolyse dieselben Verb. ergibt, wie Allantoin, u. zwar Harnstoff u. Glyoxylsäure. Harnsäure kann also einen größeren Fehler bei der Allantoinbest. nach der früher beschriebenen Methode verursachen u. muß vor der Einw. des Sojaferments entfernt werden; dies geschieht mit dem Reagens von DENIGÈS (saures Hg-Sulfat), das ohne auf Allantoin einzuwirken, Harnsäure noch in einer Verdünnung von $\frac{1}{100\,000}$ niederschlägt. Nach der Methode wurde der Allantoingeh. des Harns verschiedener Tiere bestimmt. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 1632—34. 1929.)

SCHÖNFELD.

L. Ambard und F. Schmid, *Vergleichende Bestimmungen von Harnstoff in Urin und Blut nach der Hypobromit- und Ureasemethode*. (Bull. Soc. Chim. biol. 12. 231—40. Febr. 1930. — C. 1930. II. 1253.)

WEID.

Emil Aberhalden, *Zum Nachweis der Aberhaldenschen Reaktion im Harn*. Vf. weist bzgl. der Anwendbarkeit von Harn an Stelle von Serum zur Durchföhrung der Abd.Rk. auf die Priorität von V. KAFKA (Med.Klinik 10. 502. 1274) hin. (Fermentforsch. 12. 128. 1930. Halle, Physiolog. Inst. d. Univ.)

SCHWEITZER.

Giusto Vodier, *Die ätherischen Öle in der letzten Ausgabe unserer Pharmakopoe*. Besprechung der Kritik von SCHIMMEL & Co. an den Angaben der italien. Pharmakopoe von 1929. (Riv. Ital. Essenze Profumi 12. 210—11. 15/9. 1930.)

ELLMER.

Maurice I. Smith, *Eine quantitative colorimetrische Reaktion der Mutterkornalkaloide und ihre Anwendung zur chemischen Standardisierung von Mutterkornpräparaten*. Vf. benutzt zur colorimetr. Best. der Mutterkornalkaloide die Rk. von VAN URK (C. 1929. II. 921) u. stellt sie wie folgt an: Die durch Ausschütteln der äther. Alkaloidlg. mit 1%ig. wss. Weinsäurelg. erhaltene Fl. füllt man auf 20 ccm auf, füllt 1 bzw. 2 ccm in Röhrrchen ab (erstere mit W. auf 2 ccm auffüllen) u. setzt beiden Röhrrchen 1 ccm des Reagens zu. Letzteres besteht aus M/60 p-Dimethylaminobenzaldehyd in konz. H₂SO₄. Als Vergleich dienen Lsgg. von 0,06-, 0,08 u. 0,10 mg Ergotaminatrat in

2 ccm H₂O + 1 ccm Reagens. Nach 30 Min. Entw. der Färbung im direkten Sonnenlicht wird abgelesen (KLETT-Biocolorimeter mit Mikrogefäßen). Histamin, Tyramin, Ergosterin, Acetylcholin u. Cholinhydrochlorid stören die Rk. nicht, wohl aber H₂O₂, NaNO₂, FeCl₃, H₂S, Na₂SO₃, NaCN u. das von FREEBORN beschriebene gelbe Pigment. Vor der quantitativen Best. der Mutterkornalkaloide in Fluidextrakten muß dieses Pigment daher entfernt werden: 5 ccm Fluidextrakt auf W.-Bad oder im Vakuum vom A. befreien, Rückstand in 50 ccm H₂O aufnehmen, im Scheidetrichter mit NH₃ bis schwach blauer Lakmusrk. versetzen (ca. 2 ccm der 10-fach verdünnten konz. NH₃-Lsg.) u. mit 40, 25, 20, 15 ccm Ä. ausschütteln. Vereinigte äther. Auszüge im Scheidetrichter 2—3-mal mit ca. 25 ccm, mit einigen Tropfen NH₃-Lsg. alkalisierendem W. ausschütteln, wodurch das Pigment größtenteils entfernt wird. Nochmals 1—2-mal mit reinem W. waschen, Ä. auf 100 ccm bringen. 50 ccm im Scheidetrichter mit 10, 10 u. 5 ccm 1%ig. wss. Weinsäurelsg. extrahieren, diese auf 15 ccm auf dem W.-Bad einengen (bei sehr niedrigem Alkaloidgeh. auf 10 ccm, sonst auf 20 ccm auffüllen).

Der Einfluß des Lichtes, ohne das die Rk. völlig ausbleibt, sowie der der Acidität der Lsg. wurden genau untersucht (Kurven). Weiterhin wurden Ergotoxinphosphat, -base u. -äthylsulfonat (F. 201⁰), sowie Ergotinincitrat (unrein) einzeln untersucht. Die derart erhaltenen, auf % Ergotamin tartrat umgerechneten Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den nach der biolog. Methode von BROOM u. CLARK gewonnenen überein. Zwischen den kristallisierten Salzen von *Ergotamin* (Tartrat) u. *Ergotoxin* (Äthylsulfonat) besteht innerhalb der Fehlergrenzen kein Wirkungsunterschied. — In einer Nachschrift teilt Vf. mit, daß kristallisiertes Ergotin u. Ergotamin nach der colorimetr. Methode bestimmt, etwa 90% der Ergotaminwerte gaben, nach der biolog. Methode aber nur 10%, so daß die colorimetr. die physiolog. inakt., präferiert aber vielleicht gar nicht im Mutterkorn vorkommenden Isomeren nicht zu differenzieren vermag. (Publ. Health Reports 45. 1466—81. 27/6. 1930. Washington, United States Public Health Service.)

HARMS.

Maurice I. Smith und **E. F. Stohman**, *Standardisierung von Mutterkorn. Vergleichende Untersuchung der chemischen und biologischen Mutterkornprüfung.* Gegenstand dieser Arbeit ist die exakte Prüfung, ob die in der vorst. Mitteilung referierte Methode übereinstimmende Ergebnisse mit der biolog. Methode nach BROOM u. CLARK gibt. An einer Reihe von 38 Mutterkornfluidextrakten wurde zufriedenstellende Übereinstimmung, meistens innerhalb der Fehlergrenzen, erhalten. Auch zwischen der auf dem Suprarenin-Ergotoxin-Antagonismus beruhenden Methode von BROOM u. CLARK u. den Prüfungen am Hahnenkamm nach der Pharmakopöe der Vereinigten Staaten wurde im allgemeinen Übereinstimmung erzielt, trotzdem die U. S. P.-Methode weniger zuverlässig ist. Einige deutliche Diskrepanzen zwischen den beiden biolog. Methoden konnten nicht erklärt werden. In diesen Fällen stimmten aber die Resultate der colorimetr. Gehaltsbest. mit der BROOM-CLARK-Methode überein, so daß man im Zweifelsfalle die nach der U. S. P.-Methode erhaltenen Werte verwerfen wird. Die Wertigkeit zweier von Regierungsseite als Standard herausgegebener Fluidextrakte verhielt sich wie ca. 1 : 2, so daß es notwendig erscheint, eine andere Standardisierungsmethode zu wählen. Wegen der guten Übereinstimmung zwischen der colorimetr. u. der BROOM-CLARK-Methode ist anzunehmen, daß Ergotin u. Ergotamin im Mutterkorn nicht oder nur in so geringen Mengen vorkommen, daß sie die Resultate nicht merklich beeinflussen. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 40. 77—96. Sept. 1930.)

HARMS.

Fritz Kempter, Stuttgart, *Thermometer für teigförmige Massen*, dad. gek., daß an der Schutzhülse oder an dem Schaft des Thermometers in geeignetem Abstand übereinander mindestens zwei Schwebescheiben angeordnet sind. — Ein Versinken des Thermometers in der M. soll verhindert werden. (D. R. P. 510 371 Kl. 42 i vom 10/11. 1927, ausg. 18/10. 1930.)

GEISZLER.

Alfred Schwartz, Berlin-Schlachtensee, *Thermoelektrischer Feuchtigkeitsmesser mit porösem Verdunstungskörper aus keramischer Masse*, dad. gek., daß die Thermo-elemente durch ein dichtes u. wasserundurchlässiges Gewebe zusammengehalten sind, das mit Häuserippen derart zusammen wirkt, daß getrennte Räume für die beiden Lötstellengruppen entstehen. — Die Batterie wird in ein Geflecht aus Faserstoff oder Asbest eingewebt. Die einzelnen Thermo-elemente werden dadurch gut voneinander isoliert u. immer auf demselben Abstand voneinander erhalten. Außerdem ist das

Gebilde biegsam u. läßt sich leicht auswechseln. (D. R. P. 509 847 Kl. 42i vom 24/12. 1926, ausg. 13/10. 1930.) GEISZLER.

Staatliche Porzellan-Manufaktur, Berlin, *Filtriergerät aus Porzellan für Laboratoriumszwecke*, bestehend aus einem Vorstoß mit auf der Oberseite plan geschliffenem Flanschring an seinem oberen Rande u. einem einzuhängenden Filtriergefäß, 1. dad. gek., daß das Filtriergefäß an seinem oberen Rande mit einem auf der Unterseite plan geschliffenen Flanschring versehen ist. — 2 weitere Ansprüche. (D. R. P. 509 931 Kl. 12 d vom 14/5. 1927, ausg. 14/10. 1930.) DREWS.

Hans Cassel, Berlin-Wilmersdorf, *Verfahren zur Messung der Oberflächen- oder Grenzspannung* nach der Methode des maximalen Blasen- oder Tropfendruckes, dad. gek., daß die Blasen- oder Tropfenbildg. in Richtung des Auftriebs oder seitlich erfolgt, wenn das spezif. Gewicht der Blasen oder Tropfen kleiner ist als das des umgebenden Mediums, u. in der Richtung der Schwere oder seitlich, wenn dieses Gewicht größer ist als das des umgebenden Mediums. — Die sonst leicht eintretenden Hemmungen beim Ablösen der Bläschen von der Capillare u. die damit verbundene Vortäuschung eines zu hohen Druckes werden bei der angegebenen Methode vermieden. (D. R. P. 509 655 Kl. 42l vom 8/2. 1927, ausg. 11/10. 1930.) GEISZLER.

Hanns Stammreich, Berlin-Charlottenburg, *Verfahren zur photographischen Registrierung von Senkungs-, Diffusions- und ähnlichen Vorgängen* auf Grund des verschiedenen Verhaltens der Schichten gegen einfallendes Licht u. der dadurch bedingten verschiedenen Lichteinw. auf bewegtes, lichtempfindliches Material, dad. gek., daß die Kontrastwrkg. durch Anwendung gerichteten Lichts gesteigert wird, das mit Hilfe der als Zylinderlinsen wirkenden Proberöhrchen auf das lichtempfindliche Material konz. wird, während die im trüben Medium gestreuten Strahlen durch eine vor dem lichtempfindlichen Material angeordnete Spaltblende fast vollständig abgefangen werden. — Das Verf. ist auch dann noch anwendbar, wenn die Differenz in der Lichtdurchlässigkeit zwischen klarer u. trüber Lsg. nur gering ist, oder wenn ein längerer Übergang zwischen den Lsgg. besteht. (D. R. P. 426 073; C. 1926. I. 3616 ist in Bezug genommen.) (D. R. P. 508 348 Kl. 42l vom 5/12. 1926, ausg. 26/9. 1930.) GEISZLER.

Emil Busch Akt.-Ges., Optische Industrie, Rathenow, *Vorrichtung zur Beleuchtung mikroskopischer Objekte im auffallenden Licht*, bei der das letztere von der Bildseite außerhalb des Objektivs her dem Objekt zugeleitet wird, gek. durch einen konzentrisch zur opt. Achse in der Nähe des Objekts angebrachten ringförmigen Hohlspiegel, der die einfallenden Beleuchtungsstrahlen dem Objekt zuführt. — Gegenüber der bekannten Verwendung von Glaskörpern zur Brechung des Lichtes bietet die Anordnung eines Hohlspiegels den Vorteil größerer Billigkeit. Außerdem wird ein Lichtverlust vermieden. (D. R. P. 507 939 Kl. 42 h vom 4/5. 1929, ausg. 22/9. 1930.) GEI.

August Reuter, Bad Homburg v. d. Höhe, *Interferometer*, dad. gek., daß die reflektierende Fläche des Arbeits- u. bzw. oder die des Vergleichsspiegels sphär. oder asphär., z. B. kegelmantelförmig mit konvexer oder konkaver Krümmung, gestaltet ist, so daß die beiden zur Interferenz kommenden Lichtbündel verschiedene Divergenz haben. (D. R. P. 509 310 Kl. 42 h vom 20/9. 1927, ausg. 8/10. 1930.) GEISZLER.

Askania-Werke A.-G. vormalis Centralwerkstatt Dessau und Carl Bamberg-Friedenau, Berlin-Friedenau (Erfinder: **Walter Brecht**, Augsburg), *Photometer zur Messung der Lichtabsorption in gasförmigen, flüssigen und festen Substanzen, insbesondere zur Dichtebestimmung faseriger Suspensionen*, bei welchem elektr. Glühlampen als Lichtquellen dienen u. beispielsweise mittels eines Photometerwürfels direktes Licht mit einem Strahlenbündel verglichen wird, welches durch die zu untersuchende Substanz hindurchgegangen ist, wobei als Meßgröße die Änderung des elektr. Leitungswiderstandes der einen Lichtquelle verwendet wird, dad. gek., daß die zwei elektr. Glühlampen an einer u. derselben Stromlichtquelle als Hauptlichtquelle u. Nebenlichtquelle angeschlossen u. vorzugsweise zu beiden Seiten eines Photometerwürfels angeordnet sind, wobei in an sich bekannter Weise die Helligkeit des von der Hauptlichtquelle ausgehenden durch die zu untersuchende Substanz hindurchgeleiteten Strahlenbündels u. die Helligkeit des von der Nebenlichtquelle ausgehenden direkten Strahlenbündels durch Änderung eines in die Stromzuführung der einen Lichtquelle eingeschalteten elektr. Widerstandes einander gleichgemacht werden u. die zur Gleichmachung der Helligkeiten der beiden Strahlenbündel erforderliche Widerstandsänderung als Maß für die Absorption der zu untersuchenden Substanz dient. (D. R. P. 507 086 Kl. 42 h vom 25/10. 1927, ausg. 22/9. 1930.) GEISZLER.

H. B. Holsboer en C. H. Sluiter, Handleiding bij het chemisch practicum (qualitatieve analyse, ionenreacties, praeparaten, titraties, organische reacties). Groningen: P. Noordhoff 1930. (94 S.) 8°. geb., doorsch. fl. 1.60.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

J. A. Pickard, *Praxis und Theorie in der Kolloidfiltration*. Anknüpfend an die Klärung von Gelatine durch Papierbreifilter weist Vf. darauf hin, daß es neuerdings gelungen ist, mittels Oberflächen fast jede gewünschte Adsorptionswrkg. zu erteilen; dabei können allerdings auch durch Neutralisation der elektr. geladenen Teilchen Störungen auftreten. Die Entfernung unerwünschter Bakterien usw. aus Bier unter Erhaltung der wertvollen Kolloide u. die Klärung von wss. Trübungen in Ölen bieten besondere Probleme. (Chem. Age **23**. 376—77. 25/10. 1930.) R. K. MÜLLER.

Johs. Cropp und **G. Knoth**, Hamburg, *Extraktionsverfahren*. Kontinuierliche Gewinnung von mit Lösungsm.-Dämpfen nicht flüchtigen Stoffen durch Extraktion der sie enthaltenden Rohstoffe, die erforderlichenfalls in zerkleinerter Form mit dem Lösungsm. für die zu gewinnenden Stoffe fortlaufend durch eine Kolonne hindurchgeführt werden, dad. gek., daß ein dünnfl. Brei des zu extrahierenden Rohstoffs mit dem Lösungsm. in einer mit Böden, zweckmäßig Kapselböden, ausgerüsteten Kolonne mit entgegenströmenden Dämpfen des Lösungsm. behandelt wird, worauf der Extrakt nach Durchgang durch die Kolonne vom festen Extraktionsrückstand abgetrennt u. in üblicher Weise aufgearbeitet wird. (D. R. P. **509 813** Kl. 12 c vom 6/10. 1929, ausg. 13/10. 1930.) DREWS.

Klemens Bergl, Berlin-Friedenau (Erfinder: **Josef Reitstötter**, Berlin-Friedenau), *Herstellung von Pseudolösungen mit einem explosiven oder leicht entzündlichen Anteil*, dad. gek., daß der zu dispergierende Stoff mit der Fl. in einer Kugelmühle so langsam gemahlen wird, daß die Mahlkugeln nur reibend Wrkg. ausüben u. nicht zum freien Fall kommen, u. so lange, bis der feste Stoff ganz oder zum größten Teil in den kolloidalen Zustand übergegangen ist. — Das Beispiel beschreibt die Herst. eines bunten, den elektr. Strom nicht leitenden Emaillelacks. (D. R. P. **509 792** Kl. 12 g vom 7/5. 1925, ausg. 11/10. 1930.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung frostbeständiger Emulsionen aus wasserunlöslichen Stoffen*. Als Emulgierungsmittel verwendet man Huminsäuren, wobei während oder nach der Herst. der Emulsionen geringe Mengen eines leicht flüchtigen organ. in W. l. Lösungsm., wie A., Aceton, HCOOH oder Holzgeist, zugegeben werden. (E. P. **334 426** vom 21/10. 1929, ausg. 25/9. 1930. D. Prior. 20/10. 1928.) RICHTER.

Ludwig Altpeter, Trier, *Auswaschen von schlämbreiartigen, feinkörnigen oder flüssigen Produkten*, bei denen die spezif. Gewichte von Waschgut u. Wasch-W. nahe beieinander liegen, in einer mit Überlaufvorr. versehenen Schleudermaschine für ununterbrochenen Betrieb, dad. gek., daß die Zuführung des Waschgutes erst nach Füllen der Schleudertrommel mit Wasch-W. erfolgt, oder daß beide Stoffe gleichzeitig zugeführt werden, so daß infolge der Zentrifugalkraft die spezif. schwereren Teile die spezif. leichteren Teile durchdringen können. — Das Verf. eignet sich zur Verarbeitung von Kali, Ton, Farbpaste, Zellstoff, Kohle, Öl, Säuren o. dgl. (D. R. P. **509 242** Kl. 82 b vom 1/5. 1926, ausg. 17/10. 1930.) DREWS.

A. Holter, Brevik, *Kühlen von Gasen unter gleichzeitiger Abscheidung von darin enthaltenem Staub*. Der App. besteht aus einer Trommel, in die die Gase tangential ein- u. achsial abgeleitet werden, wobei die Innenwandungen der Trommel mit W. berieselt werden. Die Berieselungsl. wird durch eine Pumpe in Umlauf gehalten. (N. P. **45 518** vom 11/8. 1927, ausg. 3/9. 1928.) DREWS.

L'Air Liquide, Soc. An. pour l'Étude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude, Paris, *Abscheidung schwer kondensierbarer Bestandteile aus Gasgemischen*. (D. R. P. **510 418** Kl. 12 i vom 12/6. 1925, ausg. 23/10. 1930. F. Prior. 5/8. 1924 u. 9/4. 1925. — C. 1926. I. 1267 u. C. 1926. II. 2763 [F. PP. 597 141 u. 307 81].) DR.

Gesellschaft für Industriegasverwertung m. b. H., Berlin-Britz, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung komprimierter Gase aus flüssigen Gasen*, dad. gek., daß man durch Wärmezuführung die in einem Druckbehälter befindlichen Fl. ver-

dampft, dadurch vorkomprimiert u. hierauf vermittelt ein- oder mehrstufiger Kompressoren den Enddruck leicht erreicht. (Ung. P. 98 318 vom 9/11. 1927, ausg. 16/9. 1929.) G. KÖNIG.

C. W. Paul Heylandt, Berlin-Britz, *Wiedervergasen verflüssigter Gase* in Vergasern mit dünnwandigem, die Fl. aufnehmendem Einsatz unter zusätzlicher Steigerung der bei der Vergasung entstehenden Spannung gemäß D. R. P. 501 064; C. 1930. II. 1260, 1. dad. gek., daß man die Restgase eines entleerten Vergasers in einen anderen bereits mit verflüssigtem Gas gefüllten Vergaser einleitet, um diesen aufzuheizen u. dabei den entleerten Vergaser unter Nutzbarmachung seiner Restgase wieder verwendungsbereit zu machen. — 6 weitere Ansprüche. (D. R. P. 509 270 Kl. 17 g vom 6/4. 1929, ausg. 7/10. 1930. Zus. zu D. R. P. 501 064; C. 1930. II. 1260.) DREWS.

Deutsche Glühfadenfabrik Richard Kurtz und Paul Schwarzkopf G. m. b. H., Berlin-Halensee, *Trocknen von Gasen*. (D. R. P. 510 916 Kl. 12 e vom 21/4. 1926, ausg. 24/10. 1930. — C. 1929. I. 121 [Schwz. P. 127 515].) DREWS.

Aktiebolaget Fribergs Högvacuumpumpe, Stockholm, übert. von: **Robert Emanuel Kristensson**, Lidingo, *Trockenverfahren*. Das zu trockennde Material wird zunächst mittels direktem Dampf bei atmosphär. Druck erhitzt; die Trockenkammer wird alsdann evakuiert u. von neuem Dampf eingeleitet, wobei aber der Zutritt von Luft verhindert werden muß. Der Vorgang wird bis zur Erreichung des gewünschten Trockengrades wiederholt. (A. P. 1 778 079 vom 18/10. 1929, ausg. 14/10. 1930. Schwed. Prior. 29/11. 1928.) DREWS.

Techno-Chemical Laboratories Ltd., London, *Vorrichtung zum Trocknen*, dad. gek., daß man das nasse Gut in fein verteiltem Zustand mittels eines Luftstromes durch enge, erhitzte Röhren hindurchführt. Die Geschwindigkeit des Luftstromes richtet sich nach dem zu trockennden Material. Die Erwärmung des Röhrenaggregates erfolgt im Gegenstromprinzip mittels gesätt. Dampf (Zeichnung). (Ung. P. 96 188 vom 26/9. 1927, ausg. 2/11. 1929. E. Prior. 7/10. 1926.) G. KÖNIG.

Anton Bernhard Lindemann, Heidelberg, *Verfahren zur Herstellung von imprägnierten Gewebetreibriemen*, bei dem das Garn vor dem Verweben getränkt wird, dad. gek., daß zum Tränken eine wss. Aufschlammung von Eisenoxyd benutzt u. der fertige Treibriemen zwecks Fixierung des Eisenoxyds in bekannter Weise mit Leinölfirnis imprägniert wird. (D. R. P. 508 072 Kl. 47d vom 7/11. 1926, ausg. 24/9. 1930.) BEIERSDORF.

Marjan Godlewicz, Polen, *Aktives Eisenoxyd*. Fe(OH)₃ wird in h. wss. Lsg. mit Fe(NO)₃ in Ggw. alkal. wirkender Substanzen behandelt. Man erhält ein akt. als Katalysator verwendbares Fe₂O₃, das sich besonders für die Gewinnung von H aus CO u. W.-Dampf eignet. (F. P. 687 847 vom 8/1. 1930, ausg. 13/8. 1930. Poln. Prior. 11/1. 1929.) DREWS.

General Chemical Co., New York, übert. von: **Raymond C. Benner**, Niagara Falls, und **Alfred Paul Thompson**, Jackson Heights, *Aktivierter Bauxit*. Der Bauxit wird mit einem Schwermetalloxyd imprägniert; er dient als Katalysator, zum Entfärben, Reinigen o. dgl. (A. P. 1 778 517 vom 21/1. 1927, ausg. 14/10. 1930.) DREWS.

II. Gewerbehygiene; Rettungswesen.

Nolte, *Warnung beim Arbeiten mit Äther*. Bericht über eine Ätherexplosion (wahrscheinliche Ursache: Anwesenheit von Peroxyden). (Ztschr. angew. Chem. 43. 979. 1/11. 1930. Magdeburg, Flußwasseruntersuchungsamt.) GURIAN.

R. L. Mayer, *Untersuchungen über die durch aromatische Amine bedingten gewerblichen Erkrankungen*. Bei den Vergiftungen durch arom. Amine kommt das Krankheitsbild durch eine direkte Rk. der intermediär entstehenden, höher oxydierten Zwischenprodd. mit gewissen Körperbestandteilen (z. B. Hämoglobin) zustande. Hierbei wirken sowohl chinoide Umwandlungsprodd. als auch solche vom Typus des Hydroxylamins. — Die Ekzeme hingegen sind Äußerungen einer Idiosynkrasie; es sind allerg., in ihrem Wesen von den Vergiftungen zu sondernde Phänomene. Sie werden ebenfalls nur durch die oxydierten Zwischenprodd. ausgelöst. Bei ihnen handelt es sich um eine Gruppenüberempfindlichkeit allein gegen die chinoiden Oxydationsprodd., wohingegen die durch Oxydation entstehenden Hydroxylaminderivv. völlig wirkungslos sind. (Ekzeme nach den letzteren, die gelegentlich beobachtet werden, stellen offensichtlich eine ganz andere Gruppe dar.) — Auch das A s t h m a nach arom. Aminen ist eine allerg. Erkrankung; es ist bisher mit Sicherheit nur beim Paraphenylen-

diamin beobachtet worden. Als auslösende Ursache kommt mit großer Wahrscheinlichkeit ebenfalls das chinoide Umwandlungsprod. in Betracht. — Bei den *Blasencarcinomen*, den „Anilinkrebsen“, ist die Entscheidung der Frage, ob als eigentliche Ursache ebenfalls ein derartiges intermediär entstehendes Zwischenprod. wirksam ist, besonders schwierig. Experimentell ist zunächst nur atyp. Epithelwachstum durch aromat. Amine mit hinreichender Regelmäßigkeit nachzuweisen. Wenn man dieses als Indicator benutzt, dann ergeben sich bei den einzelnen Vertretern dieser Substanzgruppe sehr deutliche u. regelmäßige Differenzen in der Fähigkeit, das Epithel zur Proliferation zu bringen, je nachdem sie Chinone bilden können oder nicht. Dies spricht zugunsten der Annahme, daß auch hier chinoide Umwandlungsprod. eine Rolle spielen. — In der Basalschicht des durch Amine zur Wucherung gebrachten Epithels werden gelegentlich pigmentartige Prodd. beobachtet, die wahrscheinlich Polymerisationsprod. der oxydierten Amine sind. (Arch. Gewerbepathologie u. Gewerbehygiene 1. 436—95. 13/9. 1930. Breslau, Univ. Hautklinik.) KOBEL.

G. Malcolm Dyson, *Industrielle Silicosis*. Artikel beschreibt Auftreten, Verlauf u. Chemotherapie der Krankheit, sowie Best. von Silicatspuren in organ. Stoffen. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 6. 355—56. Sept. 1930.) SPLITTGERBER.

Vincenzo Mazzi, *Das Kupfer in der Medizin und in der Arbeitspathologie*. Es gibt keine chron. Cu-Erkrankung. Erkrankungen von Cu-Arbeitern sind Folgen von Verunreinigungen des Cu oder seiner Salze. Eine sanitäre Bearbeitung des Cu ist nicht nötig. (Boll. chim. farmac. 68. 396. 1929.) GRIMME.

Otto Heinrich Dräger, Lübeck, *Gewebe für Gasschutzzwecke und Verfahren zu ihrer Herstellung*. Die Gewebe sind dad. gek., daß auf ihnen ein gasabsorbierendes, aktiviertes, anorgan. Gel, z. B. Kieselsäure, in solcher Verteilung aufgebracht ist, daß das Gewebe luftdurchlässig bleibt. Die Aufbringung kann z. B. in der Weise geschehen, daß ein frisch hergestelltes anorgan. Gel oder Sol auf das Gewebe aufgepreßt, dort getrocknet u. durch Erhitzen auf höhere Temp. aktiviert wird. Es kann auch das Gel auf den Gewebefasern selbst durch Fällung hergestellt u. dann getrocknet u. aktiviert werden. Diese Fällung kann entweder geschehen, indem das Gewebe zunächst mit einer Lsg. getränkt u. dann in eine zweite gebracht wird, welche mit der ersten einen in Gelform überführbaren Nd. gibt, oder indem das Gewebe mit Wasserglaslsg. getränkt, dann in eine Fällungslsg. überführt u. schließlich ausgewaschen, getrocknet u. aktiviert wird. Eine besonders gute Gasadsorption erzielt man durch Tränken des Gewebes mit Wasserglas u. Verwendung einer erwärmten FeCl_3 -Lsg. als Fällungsmittel. Vor der Aufbringung des Gels muß das Gewebe von Beschwerungsmitteln u. Appretur befreit werden. (Oe. P. 118 790 vom 14/1. 1929, ausg. 11/8. 1930. D. Prior. 20/12. 1928.) BEIERSDORF.

Friedrich Freitag, Gießen, *Anzeigen des Vorhandenseins schädlicher Gase in der Atmosphäre*, insbesondere Leuchtgas, Wassergas u. Kohlenoxyd o. dgl., mit Hilfe eines Bimetallbügels, der mit seinem freien Ende einen Alarmstromkreis schließt, sobald er durch einseitige oder stellenweise Erwärmung mit Hilfe katalyt., bei Anwesenheit von verbrennlichen Gasen wärmeabgebender MM. erhitzt wird, dad. gek., daß eine aus Pt-Asbest bestehende Kontaktmasse in einem Hohlraum zwischen dem gebogenen Bimetallbügel u. einem unmittelbar an das Netz angeschlossenen Silundkörper eingelagert ist, so daß beim Durchstreichen von geringen Mengen Leuchtgas oder ähnlichen gasigen Verunreinigungen eine rasche Oxydation eintritt u. dies dabei auftretende Wärme den Bimetallbügel bis zum Schließen des Alarmstromkreises aufbiegt. (D. R. P. 506 795 Kl. 74 b vom 25/4. 1929, ausg. 22/10. 1930.) DREWS.

Minimax Akt.-Ges. und Deutsche Pyrotechnische Fabriken, Berlin, übert. von: **Julius Thiecke**, Berlin, *Brennstoff*. (A. P. 1 766 269 vom 20/12. 1928, ausg. 24/6. 1930. D. Prior. 25/10. 1927. — C. 1929. II. 3171 [F. P. 662 864].) DERSIN.

III. Elektrotechnik.

Axel Wejnarth, *Die stromleitenden Eigenschaften des Schlackenbades bei elektrischen Öfen*. Vortrag. Einleitend bespricht Vf. sein Verf. zur Darst. von $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$, das erhalten wird aus $\text{FeO} + \text{SiO}_2$ durch reduzierende Behandlung in einer $\text{CO} + \text{CO}_2$ -Atmosphäre mit nachfolgendem Schmelzen u. Erkaltenlassen im N-Strome. Durch Umsatz dieses Ausgangsmateriales mit CaO , MnO , Al_2O_3 u. SiO_2 können Silicaterien dargestellt werden. Der zur Unters. verwandte App. wird erläutert. Die Verss. ergaben

das unerwartete Resultat, daß Ferrosilicate ein höheres Leitungsvermögen aufweisen als Mischungen mit Kalksilicaten. MnO erhöhte, Al₂O₃ oder SiO₂ erniedrigte das Leitungsvermögen. Die erhaltenen Resultate werden theoret. u. prakt. erörtert. Der Energieverlauf im Schlackenbade ist äußerst kompliziert, teils durch das Vorhandensein eines Lichtbogens, welcher, wie Vf. ausführt, von der Form der Elektrode u. der Stromdichte abhängig ist, teils von den verschiedenen Temp. an u. um die Elektroden. Vf. weist darauf hin, daß beim Betriebe Spannungsgröße, Füllung, Schlackenbadhöhe, evtl. Zers.- u. Flüchtigkeitphänomene besonders berücksichtigt werden müssen. Die Tabellen, Kurven u. Abbildungen müssen im Original eingesehen werden. (Teknisk Tidsskr. 60. Nr. 37. Bergsvetenskap Nr. 9. 57—64. 65—74. 13/9. 1930.) E. MAYER.

C. Hawley Cartwright, *Allgemeine Theorie, Entwurf und Konstruktion von empfindlichen Vakuum-Thermosäulen*. Teil I. *Eine vollständigere Theorie der Thermosäule mit N Lötstellen für vier Konstruktionstypen*. (Rev. scient. Instruments 1. 592 bis 601. Okt. 1930. Pasadena, Cal., Norman Bridge Lab. of Physics.) SKALKIS.

C. A. Styer und **E. H. Vedder**, *Die Photozelle als Kontroll- und Steuerungsorgan in technischen Betrieben*. Aus der Übersicht erhellt die weite Verbreitung der Photozelle in amerikan. Fabriken. Es wird eine Reihe von Anwendungsgebieten besprochen. Darunter befinden sich z. B. die Kontrolle von Rauchgasen in Schornsteinen. Eine Skizze der Anordnung u. einige Diagramme sind angegeben. In weitem Maße hat die Photozelle in die Papierindustrie Eingang gefunden für die Kontrolle der Papiermasse im Verlaufe der Fabrikation. Ferner sind unter anderem noch die Anwendung als Feuermelder u. als Auslöser eines Steuerungsmechanismus zur Vermeidung von Bürstenfeuer an elektr. Maschinen zu erwähnen. Ebenfalls wird z. B. die Oberfläche an Klarwasserbehältern kontrolliert. Es werden einige quantitative Messungen an CuSO₄-Lsgg. u. an feinen Suspensionen für den Verlauf der Klärung angegeben. Zum Schluß zeigen einige Photographien Photozelle mit Verstärker in gebräuchlichen Einheiten. (Ind. engin. Chem. 22. 1062—69. Okt. 1930. East Pittsburgh, Pa., Westinghouse Electric and Manufacturing Comp.) SCHUSTERIUS.

A. J. Mc Master, *Photoelektrische Zellen in Betrieben der chemischen Technologie*. (Vgl. vorst. Ref.) Es werden einige Diagramme von Photozellencharakteristiken u. Schaltschemata angegeben. Die Photozellen besitzen alle genormte Sockel wie die Radoröhren. Es wird eine Anwendung der Photozelle für Kontrolle u. Steuerung von Titrationen bei farbigen Lsgg. u. opt. Licht angegeben. Ferner werden Spektrallinien mit Hilfe einer solchen Zelle photometriert. Das Auftreten von sehr schwachen Strömen wird weiter über ein Spicgelgalvanometer u. eine Photozelle durch das Auslösen eines Relais gemeldet. Überall, wo ein Werkstück eine Gestaltveränderung erleidet, z. B. beim Pressen kann dieser Arbeitsvorgang photoelektr. durch die Verletzung u. Änderung eines Lichtstrahls kontrolliert werden. (Ind. engin. Chem. 22. 1070—73. Okt. 1930. Chicago, Ill., G.-M. Lab., Inc., Grace and Ravenswood Aves.) SCHUSTERIUS.

Det Norske Aktieselskab for Elektrokemisk Industri, Oslo, *Aufheben des Anodeneffektes bei geschmolzenen Elektrolyten*. Man verwendet einen Rührapp., der durch die Hohl Elektrode in den geschm. Elektrolyten gesenkt wird. Dem Rührapp. kann gleichzeitig eine auf- u. niedergehende Bewegung erteilt werden. (N. P. 45 694 vom 29/9. 1926, ausg. 15/10. 1928.) DREWS.

Heraeus-Vacuumschmelze Akt.-Ges. und **Wilhelm Rohn**, Hadau a. M., *Elektrisches Heizelement*, dad. gek., daß das eigentliche Widerstandselement aus massivem Reinchrom besteht. — Gegenüber der bekannten Verwendung von hochchromhaltigen Legierungen besitzt Reinchrom den Vorzug größerer Billigkeit. Die Heizelemente werden durch Guß hergestellt. Als Material für Anschlußklemmen verwendet man hochhitzebeständige Legierungen nach Art des Chromnickels. (D. R. P. 508 008 Kl. 21h vom 30/10. 1928, ausg. 23/9. 1930.) GEISZLER.

Electroterm A.-G., Schaffhausen, Schweiz, *Verfahren zur Herstellung von elektrischen Heizwiderständen aus Kohlenstoff und Metalloxyden*, die mit einer isolierenden Schicht aus Metallcarbonaten versehen sind, dad. gek., daß dem zur Verwendung kommenden trockenen Gemisch aus C u. Metalloxyden trockenes Tragantpulver beigemischt u. dann W. von etwa der doppelten Gewichtsmenge des beigefügten Tragants eingeknetet wird, bis die M. eine gummiartige Konsistenz erhält, worauf die in einer Strangpresse hergestellten Fäden oder Bänder in beliebige Formen gewickelt werden u. vor dem Brennen getrocknet werden. — Das vorgeschlagene Binde-

mittel gibt beim Erhitzen nur wenig Gase ab. Es wird auf diese Weise ein prakt. porenfreies Prod. erreicht. (D. R. P. 510 068 Kl. 21h vom 4/4. 1928, ausg. 15/10. 1930.)

GEISZLER.

Siegmond Loewe, Berlin-Steglitz, *Herstellung einer leitfähigen Schicht für hochohmige Widerstände*, die aus dem Trockenrückstand einer kolloidalen C- oder Metallsg. besteht, 1. dad. gek., daß der Lsg. eine möglichst kleine Menge (etwa 3%) auf den C gerechnet) eines Schutzkolloides zugesetzt wird. 2. dad. gek., daß als Schutzkolloid eine Metallkolloidlg., z. B. kolloidale H_4SnO_4 , verwendet wird. 3. dad. gek., daß das Schutzkolloid unter Erwärmung, gegebenenfalls unter Luftabschluß, in leitfähige Form übergeführt wird. (D. R. P. 509 502 Kl. 21c vom 19/5. 1926, ausg. 10/10. 1930.)

DREWS.

E. M. F. Electric Co. Ltd., übert. von: **George Augustine Whiting** und **Roy Algernon Holland**, Victoria, Australien, *Elektrode zur Lichtbogenschweißung*. Der Metallkern der Elektrode, der die Form eines Stabes besitzt, wird mit einer M. überzogen, die neben freiem C ein Hydroxyd eines Metalles mit einem hohen Geh. an gebundenem W. enthält. Als Beispiel wird eine Mischung von Lampenruß mit $Al(OH)_3$, der Wasserglas als Flußmittel zugesetzt werden kann, genannt. Beim Gebrauch soll sich eine Atmosphäre aus atomarem H entwickeln. Die Schweißstelle soll vor der Einw. der Luft geschützt werden. (A. P. 1 760 534 vom 23/6. 1927, ausg. 27/5. 1930. Aust. Prior. 9/7. 1926.)

GEISZLER.

P. Kertész, Budapest, *Isoliermittel*, bestehend aus einer Mischung von zerkleinertem oder gepulvertem Glimmer u. mehreren porösen Stoffen, wie Kieselerde, künstlichem oder natürlichem Tuff, sowie faserigen Stoffen (Asbest), die als Bindemittel dienen. (Ung. P. 90 038 vom 22/8. 1924, ausg. 16/8. 1930.)

G. KÖNIG.

Dominion Rubber Co. Ltd., Montreal, Quebec, **Reed Phillips Rose** und **Harold Eugene Cude**, Floral Park, Long Island, N. Y., *Herstellung von Isolierpapier*, bestehend aus mit Kolophonium geleimter hydratisierter Baumwolle, Kautschuk u. einem Schutzkolloid, enthaltend acetylierte Stärke u. ein l. Silicat. Das Papier ist nicht hygroskop. u. besitzt ein hohes elektr. Widerstandsvermögen. (Can. P. 279 628 vom 29/6. 1926, ausg. 24/4. 1928.)

M. F. MÜLLER.

Dominion Rubber Co. Ltd., Montreal, Quebec, Canada, übert. von: **Reed Phillips Rose**, Jackson Heights, Long Island, und **Harold Eugene Cude**, Floral Park, Long Island, N. Y., *Herstellung von Kautschukpapier* durch Zusatz einer Kautschukdispersion zu der Papiermasse im Holländer. Der imprägnierte Papierstoff wird dann in üblicher Weise auf Papier verarbeitet. (Can. P. 270 158 vom 29/6. 1926, ausg. 26/4. 1927.)

M. F. MÜLLER.

Paul Gravier und **Compagnie Lorraine de Charbons pour l'Électricité**, Paris, *Verfahren zur Behandlung pulverförmiger Massen zur Herstellung von Bogenlichtelektroden*. (D. R. P. 510 227 Kl. 21f vom 15/9. 1929, ausg. 17/10. 1930. F. Prior. 19/9. 1928. — C. 1930. I. 3244 [F. P. 677 315].)

DREWS.

Rudolf Taussig, Wien, *Anode aus amorphem Kohlenstoff oder Graphit für elektrolytische Zellen* mit horizontalen Anoden, dad. gek., daß die Kathodenplatten mit Schlitzen versehen u. alle Kanten, namentlich die an der der Kathode zugewendeten Seite, abgerundet sind. — Eine Überlastung der Platten an den Kanten u. die damit verbundene Korrosion soll vermieden werden. (Oe. P. 118 775 vom 29/11. 1927, ausg. 11/8. 1930.)

GEISZLER.

William B. Bary, Berlin-Friedenau, *Aus zwei spiralförmig aufgerollten Metallbändern gebildete Doppelektrode für Primär- und Sekundärelemente*, dad. gek., daß mehrere solcher Doppelektroden in konz. ineinander gestellte, den Elektrolyten enthaltende Gefäße angeordnet und miteinander verbunden sind. — Bei kleinen Abmessungen u. geringem Gewicht erhält man einen Sammler hoher Kapazität. (D. R. P. 510 218 Kl. 21b vom 8/8. 1929, ausg. 17/10. 1930.)

GEISZLER.

Fritz Hentschel, Hagen i. W., und **Ludwig Strasser**, Berlin, *Wirksame Masse für Primär- und Sekundärelemente, insbesondere der alkalischen Sammler*, 1. dad. gek., daß ihre Körnchen mit äußerst dünnen porösen Überzügen eines gut leitenden geeigneten Metalles, vorzugsweise Ni, versehen sind. — 2. Herst. der wirksamen M. nach Anspruch 1, dad. gek., daß auf die schlecht leitenden Körnchen das Überzugsmetall kathod. im Vakuum zerstäubt wird. — 3. dad. gek., daß die schlecht leitenden Körnchen mit Metall-, vorzugsweise Ni-Carbonyl in der Hitze in Berührung gebracht werden. (D. R. P. 508 973 Kl. 21b vom 15/6. 1929, ausg. 6/10. 1930.)

DREWS.

National Carbon Co. Inc., V. St. A., Galvanisches Element. Bei galvan. Elementen, insbes. Trockenelementen wird zwischen die Elektroden aus Zn u. C eine den Strom leitende Paste, die ein festes Halogensalz, insbes. NH_4Cl enthält, eingebracht. Als Beispiel ist eine M. angegeben, die aus 1 Tl. eines gelatinierenden Mittels (2 Tle. Stärke u. 1 Tl. Mehl) u. 3 Tlen. eines Elektrolyten (10—15 Tle. ZnCl_2 , 40 Tle. NH_4Cl u. 100 Tle. W.) besteht. Die Stromausbeute soll erhöht werden. (F. P. 686 162 vom 5/12. 1929, ausg. 23/7. 1930.)

GEISZLER.

Comp. Générale D'Électricité, Frankreich, Schutz von Sammlern, Polarisations-elementen, elektrolytischen Gleichrichtern u. Kondensatoren gegen Verspritzen des Elektrolyten. Die Zellen werden durch ein Gasabführungsrohr mit einem Behälter verbunden, der mit einer M. zum Zurückhalten des mit den entwickelten Gasen mitgerissenen Elektrolyten gefüllt ist. Man leitet die Gase an den Boden des Schutzbehälters u. läßt sie durch Oel, Glycerin oder eine andere Fl. perlen. Das Gefäß kann auch mit fester poröser M., z. B. Glaswolle gefüllt werden. (F. P. 688 133 vom 8/1. 1930, ausg. 19/8. 1930. D. Prior. 12/1. 1929.)

GEISZLER.

Fritz Rittinghaus, Berlin, Aus einem Gemisch leicht- und schwerflüchtiger Öle bestehende Schutzschicht zum Abdecken des Elektrolyten bei Akkumulatoren der Anodenbatterien für Rundfunkzwecke, dad. gek., daß die Schutzschicht aus einem Gemisch von 2 Teilen Paraffin- oder Vaselineöl u. einem Teil Petroleum besteht. — Das Gemisch zeigt gegenüber bekannten Abdeckmitteln keine Schaumbldg., so daß kein Verspritzen durch platzende Bläschen eintritt. (D. R. P. 508 954 Kl. 21b vom 11/4. 1926, ausg. 2/10. 1930.)

GEISZLER.

Georges Claude, Frankreich, Leuchtröhre. Zum Aufbringen von Alkali- oder Erdalkalimetallen auf die Elektroden oder auf irgendeine andere Stelle in Leuchtröhren mit Edelgasfüllung führt man die genannten Metalle in Form von bei gewöhnlicher Temp. beständigen Verbb. ein, die bei höherer Temp. unter Freisetzen des Metalles zerfallen. Als geeignete Verbb. kommen z. B. Azohydrate von Na, K oder Cs in Frage. Die Verbb. können in fester Form oder in Form einer Lsg. in die Röhre eingeführt werden. (F. P. 687 513 vom 21/3. 1929, ausg. 9/8. 1930.)

GEISZLER.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland (Erfinder: Gustav Zecher, Eindhoven, Holland), Elektrische Entladungsröhre zum Aussenden von Strahlen, in der fl. Hg in einem Raume der Röhre angeordnet ist, aus welchem es auch bei Bewegung der Röhre nicht in fl. Form auf den zum Durchlassen von Strahlen bestimmten Teil der Röhrenwand fließen kann, dad. gek., daß das Hg in dem Raume untergebracht ist, der ein in der Röhren vorhandenes, eine oder mehrere Elektroden tragendes Füßchen umgibt, während gleichzeitig an der Innenwand der Entladungsröhre ein Schirm angebracht ist, der sich um das Füßchen oder um die darin eingeschmolzenen Pole oder Stützen erstreckt und beim Bewegen der Röhre das Hg abfängt. — Eine Berührung des Hg mit dem zum Durchlassen von Strahlen bestimmten Teil der Röhrenwand u. die damit verbundene Erzeugung einer Licht absorbierenden Schicht soll vermieden werden. (D. R. P. 509 825 Kl. 21 f vom 14/8. 1927, ausg. 13/10. 1930. Holl. Prior. 12/8. 1927.)

GEISZLER.

Patent-Treuhand-Gesellschaft für elektrische Glühlampen m. b. H., Berlin (Erfinder: Kurt Wiegand, Berlin), Elektrische Moorelektrode für Bestrahlungszwecke mit N-Füllung u. mit einer für ultraviolette Strahlen durchlässigen Hülle, dad. gek., daß sie außer N noch Hg u. gegebenenfalls auch noch etwas H enthält. (D. R. P. 509 372 Kl. 21 f vom 4/11. 1926, ausg. 8/10. 1930.)

DREWS.

Patent-Treuhand-Ges. für elektrische Glühlampen m. b. H., Berlin, Elektrische Kathodenglimmlampe, an deren Elektroden das Auftreten des Glimmlichtes stellenweise durch Abdecken mittels Isolierschichten verhindert ist, 1. dad. gek., daß eine aus einer starken Metallplatte oder einem Metallblock bestehende Kathode unter Zwischenschaltung einer dünnen Isolationsschicht, etwa aus Glimmer, von einem als Anode geschalteten, starkwandigen Metallring oder Metallrohr derart eng umschlossen ist, daß sich nur auf den Stirnflächen der Kathode Glimmlicht ausbilden kann. — 7 weitere Ansprüche. (D. R. P. 509 021 Kl. 21 f vom 24/3. 1929, ausg. 7/10. 1930. A. Prior. 12/7. 1928.)

DREWS.

California Institute of Technology, übert. von: Robert T. Burt, Pasadena, Californien, Lichtempfindliche Zelle. Eine Elektronenröhre taucht teilweise in ein Schmelzbad eines Alkalimetalles, z. B. NaNO_3 . Die Salzschmelze ist ihrerseits mit der positiven Leitung für den Heizstrom der Röhre verbunden. Zwischen dieser Abzweigung u. der Röhre ist ein veränderlicher Widerstand geschaltet. Bei Elektronen-

emission in der Röhre fließt dann ein Zersetzungsstrom durch das Salzbad. Die Na-Ionen treten durch die Glaswand in das Innere der Röhre u. werden durch die Elektronen entladen. Die Na-Dämpfe schlagen sich an den kälteren Teilen nieder u. werden durch Umdestillation an die Stellen gebracht, an denen sie gewünscht werden. Das Verf. hat gegenüber der direkten Einbringung des Na in die Röhre den Vorteil, daß eine Oxydation u. damit ein Unwirksamwerden der lichtempfindlichen Schicht vermieden wird. An Stelle von Na kann auch K oder Li verwendet werden. (A. P. 1 776 993 vom 26/5. 1926, ausg. 30/9. 1930.) GEISZLER.

Carl Zeiss, Jena, Herstellung von Selenzellen. Selenzellen, bei denen die sich umschließenden Elektroden aus Pt-Schichten bestehen, die mit dem Se auf einer harten Unterlage (Glas oder Quarz) derart aufgebracht sind, daß sich zwischen den Pt-Elektroden das Se in einer Rille befindet, sollen dadurch verbessert werden, daß die Rillen durch ein Ätzverfahren aufgeraut sind. Man kann zuerst die Rille für sich herstellen, füllt sie dann mit einem Mittel, das sich leicht wieder entfernen läßt (Gips) u. bringt das Pt auf (z. B. durch Kathodenzerstäubung). Darauf entfernt man die Füllung der Rinne u. füllt sie mit Se. Nach einem anderen Vorschlag bringt man zuerst das Pt auf die Unterlage auf, bedeckt den Überzug mit einer Schmutzschicht (Wachs), ritzt die Rillen ein u. ätzt sie an. Nach Entfernung der Schutzschicht wird das Se eingebracht. (F. P. 687 651 vom 3/1. 1930, ausg. 12/8. 1930. D. Prior. 7/1. 1929.) GEI.

International Standard Electric Corp., New York, Herstellung von Masekernen aus mit einer Oxydschicht bedeckten Teilchen eines magnetisierbaren Metalles, 1. dad. gek., daß die Oxydschicht durch Erwärmung des unoxydierten Metallpulvers in einer O-reicheren Atmosphäre als Luft oder in O erzeugt wird. — 2 weitere Ansprüche. (D. R. P. 510 231 Kl. 21 g vom 8/12. 1927, ausg. 17/10. 1930. A. Prior. 3/1. 1927.) DR.

Siemens-Schuckertwerke Akt.-Ges., Berlin-Siemensstadt, Metalloxydgleichrichter. Zur Herst. einer guten elektr. Verbindung zwischen Metall u. Metalloxyd, bringt man auf das Metall eine Schicht auf, die eine hochoxydierte Metallverb. enthält. Man bestreicht z. B. das Cu mit PbO₂ oder Fe- oder Mn-Oxyd, das mit Zaponlack angerührt ist. Man kann auch so verfahren, daß man die CuO-Schicht mit einer dünnen Schicht von pulverisiertem Graphit bestreut u. auf diese die Schicht aus O₂-reichen Metalloxyden aufbringt. (F. P. 685 750 vom 29/11. 1929, ausg. 16/7. 1930. D. Prior. 5/12. 1928.) GEISZLER.

Ernst Presser, Nürnberg, Verfahren zur Herstellung von elektrischen Ventilen mit zwischen vorzugsweise plattenförmig ausgebildeten Elektroden befindlicher Se-Schicht, dad. gek., daß durch Erhitzung der Se-Schicht auf mindestens 180° ein in dem Se enthaltener geeigneter Stoff, z. B. ein Cr-Salz der Eisencyanwasserstoffsäure, auf der Oberfläche des Se zur Ansammlung gebracht wird. (D. R. P. 509 826 Kl. 21g vom 28/3. 1928, ausg. 13/10. 1930.) GEISZLER.

Technologisches Handbuch der Elektrotechnik und der Elektrochemie. Eine Encyclopädie d. Elektrotechnik, hrsg. von Alfred Schlomann. Berlin: VDI-Verlag 1929. (XVIII, 158 S.) (1492 Sp.) gr. 8°. Lw. nn. M. 45.—; f. VDI- u. DVE-Mitgl. nn. M. 40.—

IV. Wasser; Abwasser.

Robert Kuner, Ebersbach, Regelung des Sodazusatzes bei der Wasserreinigung mit heißer Sodalösung, dad. gek., daß eine Na₂CO₃-Lsg. benutzt wird, die bei Temp. von 40—104° mit festem Na₂CO₃ im Gleichgewicht gehalten wird. (D. R. P. 510 178 Kl. 85 b vom 30/9. 1926, ausg. 16/10. 1930.) DREWS.

Georg Kropfhammer, Leipzig, und Robert Tochtermann, München, Entfernen und Lösen von Kesselstein unter Verwendung von verd. Säure, gek. durch einen Zusatz von eiweißhaltigen Stoffen. — Als solche Stoffe sind genannt: Kleber, Leim, Gelatine, Hefe, Stärke usw. (D. R. P. 510 054 Kl. 85 b vom 7/7. 1925, ausg. 15/10. 1930.) DR.

Alfred Pfeiffer, Berlin, Herstellung eines kesselsteinverhindernden Diffusionskörpers, 1. dad. gek., daß eine Gewebbahn auf der Oberfläche mit einer sirupähnlichen klebrigen M. bestrichen wird, die aus einer Mischung von 50% Tanninextrakt u. zu 50% aus einem Sulfitextrakt gleicher Eig. besteht u. daß dieselbe zu einer Spirale aufgerollt wird. — 2. dad. gek., daß die Diffusion des nach 1. hergestellten Spiralklobens durch eine über den Kloben zu stülpende Rohrmuffe begrenzt werden kann. (D. R. P. 510 299 Kl. 85 b vom 22/9. 1928, ausg. 17/10. 1930.) DREWS.

Filtrators Ltd., London, *Reinigung von Kesselspeisewasser*. Der Kesselschlamm wird in einen Druckbehälter gedrückt u. der in dem h. W. befindliche Dampf wird über ein Reduzierventil in den Wasserspeicher geführt u. so nutzbar gemacht. Das vom abgesetzten Schlamm befreite, überschüssige h. W. gelangt ebenfalls in den Wasserspeicher. Eine weitere Wärmeausnutzung wird noch dadurch ermöglicht, daß man das schlammhaltige h. W. durch ein Röhrensystem, welches sich im Wärmespeicher befindet, leitet. Alle Bewegungen der Fll. werden durch den im Druckgefäß herrschenden Dampfdruck (ca. 0,6 at) bewerkstelligt (Zeichnung). (Ung. P. 98 339 vom 22/11. 1928, ausg. 16/9. 1929.) G. KÖNIG.

Georg Senftner, Berlin, *Halbarmachen von Getränken*, wobei die Getränke dauernd der Einw. von magnet. Feldern ausgesetzt werden, gek. durch seine Anwendung auf die Aufbewahrung von *Mineralwässern* in Behältern, zum Zwecke, das Altern zu verhindern, bzw. die Mineralwässer wieder zu beleben. — 3 weitere Ansprüche. (Hierzu vgl. F. P. 631 104; C. 1928. I. 1569.) (D. R. P. 510 053 Kl. 85 a vom 20/11. 1927, ausg. 15/10. 1930.) DREWS.

Anton Krieser, Leipzig, *Klärverfahren für Abwässer* mit in W. nicht mischbaren u. emulgierbaren Fll., dad. gek., daß man das Rohabwasser in einem besonderen Gefäß mit etwa der gleichen Menge Petroleum, das gegebenenfalls Zusätze erhalten kann, durch ein mechan. angetriebenes Rührwerk bis zur Emulsionsbildg. durcheinandermengt, worauf man die Mischung zur Ruhe kommen läßt, so daß die Trennung sowohl der beiden Fll. als auch die Ausscheidung der festen Bestandteile eintritt. (D. R. P. 500 347 Kl. 85 c vom 20/12. 1928, ausg. 7/10. 1930.) DREWS.

Curt Bunge und Heinrich Macura, Mokolow, Polnisch Oberschlesien, *Verfahren zur Reinigung von Abwässern aus der Verarbeitung bitumenhaltiger Mineralien, wie Schmelzwasser, unter gleichzeitiger Gewinnung von Kunstharzen*. (D. R. P. 505 570 Kl. 12 q vom 1/12. 1927, ausg. 21/8. 1930. — C. 1930. II. 599 [E. P. 326112].) NOUVEL.

Heinrich Bruns, Rauxel, Westf., *Nutzbarmachen von Abwasser* durch Dest. nach Bindung der in ihm enthaltenen Phenolmengen mit NaOH-Lauge o. dgl. gemäß D. R. P. 481 306; C. 1929. II. 1614, gek. durch seine Anwendung auf die Verarbeitung von Gaswässern, die bei der Schmelzung oder Vergasung von Braunkohle anfallen u. kein NH₃ enthalten, wobei das Gas-W. zunächst in der üblichen Weise von Teer befreit wird. (D. R. P. 510 056 Kl. 85 c vom 19/7. 1929, ausg. 15/10. 1930. Zus. zu D. R. P. 481 306; C. 1929. II. 1614.) DREWS.

V. Anorganische Industrie.

Yogoro Kato und Ryoto Ikeno, *Ein Verfahren zur Zersetzung von Chromeisenstein. Allgemeine Übersicht der Verfahren*. Als Einleitung zur Darst. eines eigenen Zers.-Verf. für Chromeisenstein (Erhitzen in geeigneter Atmosphäre) geben Vff. eine Übersicht der bisher vorgeschlagenen Verff. u. ihrer Beobachtungen beim Nacharbeiten einiger Verff. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 33. 225 B—26 B. Juni 1930. Tokyo, Ing.-Univ., Abt. f. Elektrochemie.) R. K. MÜLLER.

—, *Einige interessante Anwendungsmöglichkeiten von Natriumsilicat*. An Hand der Patentliteratur werden einige Verwendungsmöglichkeiten von Na-Silicat besprochen. (Pulp Paper Magazine Canada 28. 329—30. 29/8. 1929.) BRAUNS.

J. D. Riedel-E. de Haën Akt.-Ges., Berlin-Britz (Erfinder: Leo Löwenstein, Berlin-Lichterfelde), *Destillation von Wasserstoffsperoxyd* aus Lsgg., dad. gek., daß die Lsg. in geheizten Röhren von unten nach oben durchgesaugt wird. (D. R. P. 510 064 Kl. 12 i vom 22/7. 1924, ausg. 22/10. 1930.) DREWS.

Chemische Fabrik Grünau Landshoff & Meyer Akt.-Ges., Berlin-Grünau, *Halbarmachen von Lösungen des Wasserstoffsperoxydes bzw. seiner Verbindungen*, 1. dad. gek., daß man denselben phosphatidhaltige, insbesondere lecithinhaltige Emulsionen zusetzt. — 2. dad. gek., daß man die Phosphatidemulsionen in Ggw. mehrwertiger Alkohole, z. B. Glycerin, verwendet. (D. R. P. 509 702 Kl. 12 i vom 26/4. 1929, ausg. 11/10. 1930.) DREWS.

Jacob Lütjens, Hannover, *Tellerzerstäuber für Flüssigkeiten, insbesondere für Schwefelsäure*, gemäß D. R. P. 507 886; C. 1930. II. 2814, 1. dad. gek., daß die das Überlaufende des Mantelrohres abdeckende Glocke mit der Tellerwelle umläuft. — 2. dad. gek., daß die zur Zuführung des Zerstäubungsgutes dienende Tasse durch radiale Wände in Sektoren geteilt ist, die nicht bis an den Umfang der Glocke heran-

reichen. — 3. dad. gek., daß der Tasse eine weitere Tasse zugeordnet ist, die mit dem Mantelrohr durch Löcher u. mit den Sektoren durch besondere Rohre verbunden ist, welche oben den Überlauf bilden u. unten zur Bldg. des Fl.-Verschlusses in die Untertasse eintauchen. (D. R. P. 508 794 Kl. 12 i vom 8/5. 1928, ausg. 10/10. 1930. Zus. zu D. R. P. 507 886; C. 1930. II. 2814.)

DREWS.

Bataafsche Petroleum Maatschappij, Haag, *Herstellung von praktisch sulfitfreiem Ammoniumsulfat* aus NH_3 , SO_2 , W. bzw. Dampf u. O_2 , 1. dad. gek., daß NH_3 u. SO_2 bei Abwesenheit von W. miteinander in Rk. gebracht werden u. das bei dieser Rk. anfallende Erzeugnis, vorzugsweise unmittelbar nach seiner Entstehung, durch Behandlung mit dem erforderlichen W. bzw. Dampf u. O_2 zweckmäßig durch Behandlung mit feuchten oxydierenden Gasen oder Gasgemischen in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ umgewandelt wird. — 2. dad. gek., daß etwas weniger W. oder Dampf verwendet wird, als theoret. für die Umwandlung des Reaktionsprod. von NH_3 u. SO_2 in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ erforderlich ist. — Zweckmäßig wird bei Temp. zwischen 100 u. 120° gearbeitet. (D. R. P. 510 331 Kl. 12k vom 17/2. 1929, ausg. 18/10. 1930.)

KÜHLING.

Nitrogen Engineering Corp., New York, *Reinigung einer zur Erzeugung von Ammoniak im Kreislauf unter Druck durch ein Katalysatorgefäß geführten Stickstoff-Wasserstoff-Mischung*. (D. R. P. 510 711 Kl. 12 k vom 3/4. 1928, ausg. 22/10. 1930. A. Prior. 2/4. 1927. — C. 1929. I. 2345 [F. P. 651 899].)

DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Dachlauer**, Frankfurt a. M.-Höchst), *Herstellung von Nitrylchlorid*, dad. gek., daß man $\text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl}$ auf konz. HNO_3 einwirken läßt. (D. R. P. 509 405 Kl. 12 i vom 30/8. 1929, ausg. 7/10. 1930.)

DREWS.

Norsk Hydro-Elektrisk Kvaestofaktieselskab, Oslo, übert. von: **Birger Fjeld Halvorson**, Oslo, *Herstellung von Nitraten*. Feste, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ u. NaNO_3 enthaltende Prodd. gewinnt man durch Eindampfen eines Gemisches ihrer Lsgg. unter Zugabe von NH_4NO_3 u. Abkühlen des Gemenges. Oder aber man gibt zu einer Lsg., die $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, NaNO_3 u. freie HNO_3 enthält, NH_3 , engt die Lsg. soweit ein, bis eine Probe beim Abkühlen erstarrt, u. kühlt dann die gesamte M. ab. (Can. P. 277 046 vom 10/7. 1926, ausg. 10/1. 1928.)

DREWS.

Compagnie Minière du M'Zaïta, Frankreich, *Gewinnung von Phosphor*. Die P-haltigen Prodd. werden in Ggw. eines Fe-Minerals in red. Atmosphäre geschm.; die Schmelze wird in üblicher Weise zur Herst. von P_2O_5 behandelt. (F. P. 687 946 vom 29/3. 1929, ausg. 14/8. 1930.)

DREWS.

Samuel Brull, Frankreich, *Phosphorsäure*. Natürliche Phosphate werden zunächst auf metallurg. Wege in ein Fe-haltiges Prod. mit hohem P-Geh. übergeführt. Dieses Prod. wird in fl. Zustand der Einw. einer oxydierenden Atmosphäre ausgesetzt, so daß der vorhandene P in gasförmiges P_2O_5 übergeführt wird. (F. P. 687 941 vom 29/3. 1929, ausg. 14/8. 1930.)

DREWS.

Thaddeus F. Baily, Alliance, Ohio, *Herstellung von Phosphorsäure und Calciumcyanamid*. Phosphate werden mit C-haltigen Materialien reduziert. Aus dem entweichenden CO enthaltenden Gas wird der P kondensiert u. mit Hilfe von Luft in H_3PO_4 übergeführt. Der hierbei anfallende N wird benutzt, um aus dem in der 1. Verf.-Phase erhaltenen CaC_2 Cyanamid herzustellen. (A. P. 1 775 802 vom 5/2. 1929, ausg. 16/9. 1930.)

DREWS.

A/S. Malmindustri, Oslo, *Regelung der Temperatur bei der Durchführung elektrothermischer Prozesse*. Als Kühlmittel wird entweder W.-Dampf oder eine Fl. verwendet, wobei die Regulierung durch Änderung des Dampfdruckes geschieht. Dieses Verf. eignet sich besonders für die Herst. von P-Verbb. aus P. (N. P. 45 608 vom 13/12. 1924, ausg. 1/10. 1928.)

DREWS.

Chemische Fabrik Grünau Landshoff & Meyer Akt.-Ges., Berlin-Grünau, *Herstellung von Borsäure* u. wasserfreiem Natriumsulfat durch Umsetzung von $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ bzw. dessen Hydraten mit der erforderlichen Menge H_2SO_4 im Kreislauf, gek. durch die Einführung der Rk.-Komponenten in eine mit Na_2SO_4 gesätt. Lsg. bei ca. 100° u. Abtrennung des hierbei ausfallenden, W-freien Na_2SO_4 sowie der nach der Abkühlung der zurückbleibenden Lsg. auf $30-35^\circ$ sich weiterhin ausscheidenden H_3BO_3 unter Verwendung der zurückbleibenden Mutterlauge für einen neuen Ansatz. (D. R. P. 510 421 Kl. 12 i vom 23/10. 1929, ausg. 18/10. 1930.)

DREWS.

Urbain Corp., Delaware, übert. von: **Edouard Urbain**, Paris, *Aktive Kohle*. Die Kohle wird bei oberhalb 350° liegenden Temp. mit P u. gegebenenfalls W.-Dampf

behandelt; die Rek.-Prodd. werden ausgewaschen. (A. P. 1 778 343 vom 17/7. 1928, ausg. 14/10. 1930. F. Prior. 20/7. 1927.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Ludwig Klebert, Köln-Deutz), *Herstellung körniger aktiver Kohle* aus verkohltem Material, dad. gek., daß man dieses mit einem organ. Bindemittel u. mit 2 anorgan. Stoffen mischt, von denen der eine ein unhydraul. Bindemittel ist, wie Ton oder Kaolin, während der andere nach Menge u. Schmelzfähigkeit so gewählt wird, daß er soeben die Sinterungstemp. des unhydraul. Bindemittels auf unterhalb 1000° erniedrigt, wie Alkalien, worauf man die Mischung in an sich bekannter Weise unter Druck formt, erhitzt u. mit Gasen oder W.-Dampf aktiviert. (D. R. P. 510 090 Kl. 12 i vom 14/12. 1928, ausg. 16/10. 1929.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Heinz Thiemann, Leverkusen), *Verhinderung des Klebens und Anbackens der Beschickungsmaterialien bei kontinuierlichen Verkohlungsprozessen*, insbes. zur Herst. von akt. Kohlen, z. B. beim Drehofenbetrieb, dad. gek., daß die Beschickungsmischungen vor der Aufgabe in den Verkohlungsapp. durch Druck soweit gepreßt werden, als notwendig ist, um das Anbacken zu verhindern. (D. R. P. 510 065 Kl. 12 i vom 14/1. 1925, ausg. 15/10. 1930.) DREWS.

Richard Friedrich, Chemnitz, und **Rudolf Taüssig**, Wien, *Trennung und Herstellung von Kalisalzen aus Gemischen von Soda und Pottasche* durch Abscheidung von NaHCO_3 , gegebenenfalls auch von KHCO_3 , mittels CO_2 , dad. gek., daß die zur Abscheidung des NaHCO_3 u. KHCO_3 erforderliche CO_2 durch Zusatz zunächst von Teilmengen der dem zu bildenden Kalisalze entsprechenden Säure in der Lsg. des Salzgemisches erzeugt u. nach Abtrennung des NaHCO_3 bzw. KHCO_3 die Umsetzung der verbleibenden Kalisalze durch weiteren Säurezusatz zu Ende geführt wird. (D. R. P. 509 260 Kl. 12 l vom 16/11. 1926, ausg. 7/10. 1930.) DREWS.

Victor Bellavoine, Frankreich, *Entwässern von Natriumchlorid*. Man entwässert Kochsalz, indem man es in sehr dünner Schicht auf einer erhitzten Platte ausbreitet u. dauernd hin- u. herbewegt. (F. P. 687 647 vom 3/1. 1930, ausg. 11/8. 1930.) DREWS.

Société de Produits Chimiques des Terres Rares, Paris, übert. von: **Joseph Blumenfeld**, Neuilly-sur-Seine, *Verarbeiten von Dolomit*. Der calcinierte Dolomit wird mit NH_4Cl oder HCl behandelt, um das Ca prakt. vollständig in CaCl_2 überzuführen, das von dem unl. Rückstand getrennt wird. Der Rückstand wird wiederum mit NH_4Cl behandelt. Die hierbei erhaltene MgCl_2 -Lsg. wird eingengt u. elektrolysiert. Das Cl wird in HCl übergeführt. Die zuerst erhaltene CaCl_2 -Lsg. wird mit NH_3 u. CO_2 behandelt, wobei CaCO_3 ausgefällt wird. Das NH_4Cl wird zur Behandlung weiterer Dolomitmengen verwendet. (A. P. 1 778 659 vom 13/3. 1930, ausg. 14/10. 1930. F. Prior. 11/3. 1929.) DREWS.

Paul Kircheisen, Wiesbaden, *Gewinnung von Bariumhydrat aus Bariumsulfid* durch Hydrolyse, gek. durch vorherige Behandlung des Sulfids in fester Form mit feïn verteilter S. (D. R. P. 509 261 Kl. 12 m vom 26/4. 1928, ausg. 6/10. 1930.) DR.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: H. Specketer und G. Henschel), *Natriumchromat und Towerde*. (Schwed. P. 66 115 vom 4/5. 1927, ausg. 9/10. 1928. D. Prior. 1/7. 1926. — C. 1927. II. 1998 [E. P. 273 666].) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Heinrich Specketer** und **Georg Henschel**, Griesheim a. M., *Natriumchromat*. (Can. P. 277 733 vom 29/6. 1927, ausg. 7/2. 1928. — C. 1927. I. 1055 [F. P. 614 572].) DREWS.

Kali-Chemie Akt.-Ges., Berlin (Erfinder: **Friedrich Rüsberg**, Berlin-Niederschöneweide, und **Paul Schmid**, Berlin-Baumschulenweg), *Verarbeitung von Zirkonkalkglühprodukten*. (D. R. P. 509 515 Kl. 12 m vom 12/11. 1927, ausg. 9/10. 1930. — C. 1929. I. 1253 [E. P. 300 271].) DREWS.

Kali-Chemie Akt.-Ges., Berlin (Erfinder: **Friedrich Rüsberg**, Berlin-Niederschöneweide, und **Paul Schmid**, Berlin-Baumschulenweg), *Herstellung von Zirkonoxylchlorid* aus Zirkonkalkschmelzen bzw. Zirkonkalkglühprodd. durch Behandlung derselben mit HCl , 1. dad. gek., daß man die Schmelze mit HCl u. CaCl_2 in solchen Mengen u. Konz. behandelt, daß eine nahezu neutrale Lsg. entsteht, die bei der folgenden Ausrückkristallisation des Oxylchlorids an CaCl_2 gesätt. u. an ZrCl_2O übersätt. ist. — 2 weitere Ansprüche. (D. R. P. 510 574 Kl. 12 m vom 28/10. 1926, ausg. 20/10. 1930.) DREWS.

Titanium Pigment Co., Inc., New York, übert. von: **Peder Farup**, Vettakollen, Norwegen, *Herstellung von Titanverbindungen*. (A. P. 1 773 727 vom 19/4. 1927, ausg. 26/8. 1930. N. Prior. 12/5. 1926. — C. 1927. II. 1067 [E. P. 271 085].) DREWS.

Friedrich Spira, Oker, Harz, *Reinigen von wismuthaltigen Laugen von unedlen Begleitmetallen*, wie Fe, Mn, As, Sb, Sn, Mo u. ähnlichen Metallen, die durch Auslaugen von Bi-haltigen Ausgangsstoffen mit konz. schwachsauren Alkali- oder Erdalkalichloridlsgg. erhalten wurden, dad. gek., daß die Begleitmetalle durch ein Oxydationsmittel in die höchste Oxydationsstufe gebracht u. dann, gegebenenfalls vor der Filtration des unl. Rückstandes, durch ein Neutralisationsmittel ausgefällt u. von der Bi-haltigen Lauge getrennt werden. (D. R. P. 510140 Kl. 40 a vom 16/6. 1929, ausg. 16/10. 1930.) DREWS.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, übert. von: **Dirk Coster**, Haaren, und **Georg von Hevesy**, Kopenhagen, *Trennen von Zirkon- und Hafniumverbindungen*. (Can. P. 275 688 vom 26/2. 1924, ausg. 22/11. 1927. — C. 1925. I. 3030 [F. P. 569 061].) DREWS.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, übert. von: **Jan Hendrik de Boer**, Eindhoven, *Herstellung und Trennung von Hafnium- und Zirkonsalzen*. (A. P. 1 771 557 vom 18/10. 1924, ausg. 29/7. 1930. Holl. Prior. 15/11. 1923. — C. 1926. I. 3621 [Schwz. P. 113 737].) DREWS.

Albert Meyerhofer, Zürich, übert. von: **Max Buchner**, Hannover-Kleefeld, *Metallverbindungen*. (A. P. 1 776 064 vom 22/7. 1924, ausg. 16/9. 1930. D. Prior. 2/8. 1923. — C. 1930. I. 2609 [Schwed. P. 633 50].) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Robert Griessbach** und **Julius Eisele**, Ludwigshafen a. Rh., *Metalloxydgele*. Man erhält Metalloxydgele von hoher Adsorptionskraft u. katalyt. Wrkg., indem man frisch gefällte Metallhydroxyde mittels sauer wirkender Stoffe unter kräftigem Rühren peptisiert, das hochkonz. Hydrosol unter milden Bedingungen entwässert u. es langsam auf 500 bis 600° erhitzt. Genannt sind die Metalloxyde von Th, Cr, Al, Fe. (A. P. 1 775 640 vom 29/11. 1926, ausg. 16/9. 1930. D. Prior. 11/12. 1925.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Carl Müller**, Mannheim, **Leo Schlecht** und **Walter Schubart**, Ludwigshafen a. Rh., *Fällung von Schwermetallen*. (Can. P. 279 989 vom 1/4. 1927, ausg. 8/5. 1928. — C. 1928. I. 3107 F. P. 631 498].) DREWS.

Oskar Matter, Köln-Marienburg, *Kontinuierliche Herstellung von Schwermetallaziden* durch gleichzeitiges Zusammenbringen der Fällfl., bestehend aus l. Schwermetallsalz u. Alkaliazid bei Zimmertemp., 1. dad. gek., daß die Lsgg. dieser Salze in eine bewegte wss. Fl. eingetragen werden, die einen Stoff gel. enthält, der für Schwermetallazid ein beschränktes Lösevermögen hat. — 2. dad. gek., daß das Fl.-Vol. des Rk.-Gefäßes konstant gehalten wird u. das entstandene Schwermetallazid fortgesetzt aus dem Rk.-Gefäß, z. B. durch Abfluß, entfernt wird. — 3. dad. gek., daß die Konz. der Lösefl. für Schwermetallazid konstant gehalten wird. (D. R. P. 510 420 Kl. 12 i vom 29/8. 1929, ausg. 21/10. 1930.) DREWS.

N. V. Handelsmaatsschappij Grikro, Amsterdam, übert. von: **Hugo Reinhard**, Oberhausen, *Zinkoxyd*. (Can. P. 279 299 vom 27/11. 1924, ausg. 10/4. 1928. — C. 1925. I. 1434 [E. P. 225 833].) DREWS.

Metallbank und Metallurgische Gesellschaft Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **C. von Girsewald** und **H. Neumark**), *Wasserfreies Zinkchlorid*. (Schwed. P. 66 033 vom 3/3. 1928, ausg. 25/9. 1928. D. Prior. 9/4. 1927. — C. 1928. II. 281 [E. P. 288 253].) DREWS.

Stanley Cochran Smith, London, *Sulfatfreies Bleicarbonat aus Bleisulfat*. (D. R. P. 509 262 Kl. 12 n vom 24/4. 1927, ausg. 6/10. 1930. E. Prior. 29/6. 1926. — C. 1930. I. 1025 [A. P. 1 738 081].) DREWS.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

Berthold Block, *Fehler an unmittelbar gefeuerten emaillierten Eindampfschalen*. Es ist falsch, große offene Eindampfschalen am Boden zu stützen, weil hierdurch unregelmäßige Temp.-Verteilung in der Schale u. Abspringen des Emails eintreten muß. Die Schalen müssen am oberen Rande eingehängt werden. (Chem. Apparatur 17. Korrosion u. Metallschutz 5. 29—30. 25/8. 1930.) SALMANG.

Hans Fleschner, *Kieselgur als Schleifmittel*. Geringe D. u. Freiheit von Sand machen Kieselgur (Diatomit) als Schleif- u. Poliermittel für weichere Metalle geeignet. (Chem.-Techn. Rdsch. 45. 765—66. 26/8. 1930. Frankfurt a. M.) SCHEIFELE.

H. Kalers, *Über feuerfeste Natursteine für Industrieöfen*. Der feuerfeste Naturstein von SCHLENKERMANN enthält 90,59% Kieselsäure, 6,85% Tonerde, 0,21% Eisenoxyd, 0,22% Kaliumoxyd, 0,90% Natriumoxyd, 1,10% Glühverlust. Als Schmelztemp. dieser Steine wurde eine solche von 1770—1790° ermittelt. Das Verh. der Steine unter Druck bei erhöhten Temp. wird angegeben, ebenso die Ergebnisse über die Prüfung der Raumbeständigkeit u. das Verh. der Steine bei Temp.-Wechsel u. beim Angriff durch Schlacken. Beim Einbau der Steine ist darauf zu achten, daß die Steine vorher gut getrocknet u. nicht mit zu feuchtem Mörtel im Ofen vermauert werden. Das Trocknen u. Anfeuern im Ofen ist langsam vorzunehmen. Die Steine eignen sich für Cupol-, Schmiede- u. Flammöfen. Neuerdings verwendet man sie auch für elektr. Schmelzöfen. (Gießerei 17. 1045—47. 24/10. 1930.) KALPERS.

P. P. Budnikow und **I. S. Smeljanskij**, *Sand als Bestandteil des Gemengeszesses für Silicasteine*. Es gelang bis zu 25% Sand zu Silicasteinen zuzusetzen, ohne ihre Eig. zu verschlechtern, was aber bei höheren Zusätzen der Fall war. Als Zusatz eignen sich alle Sande mit etwa 97% SiO₂ neben Fe₂O₃, CaO u. Al₂O₃. — Als gute Mineralisatoren eignen sich Eisenschlacken, z. B. Martin- oder Schweißschlacken bis zu 2% der M. Sandzusatz ist zudem wirtschaftlicher. (Glastechn. Ber. 8. 393—401. Okt. 1930. Charkow, Rußland, Ukrain. Forschungsinst. d. Silicatind.) SALMANG.

Donovan Werner, *Löslichkeitsverhältnisse bei Zement*. Vf. untersuchte die Löslichkeit verschiedener Zementsorten, indem er nach einem von dem Vf. ausgearbeiteten Verf. die einzelnen Proben in einem schüttelbaren App., hauptsächlich aus einem Glasfiltertiegel u. einer automat. Burette bestehend, der wiederholten Behandlung mit W. unterwirft. In den erhaltenen Lsgg. wird freies CaO, daneben auch SiO₂, Fe₂O₃ + Al₂O₃, MgO u. K₂O + Na₂O bestimmt. Die in 20 Kurvenbildern veranschaulichten Unters.-Ergebnisse müssen im Original eingesehen werden. Die Verminderung der Kalklöslichkeit durch saure Zusätze wird diskutiert. Literaturübersicht. (Teknick Tidskr. 60. Nr. 37. Kemi 57—64. 68—72. 13/9. 1930.) E. MAYER.

R. Lengefeld, *Der Syntholith-Teermakadambetrieb auf der Anlage der I. G. Farbenindustrie auf dem Werk Piesteritz bei Wittenberg an der Elbe*. Bericht über 2 anlässlich einer Besichtigung der Anlagen der I. G. Farbenindustrie gehaltene Vorträge u. zwar über die wissenschaftliche u. prakt. Teerstrafenforschung u. über Syntholith, ein Kunstgestein, das als Nebenprod. bei der therm. Herst. von Phosphorsäure anfällt u. hauptsächlich im Straßenbau Verwendung findet. (Asphalt u. Teer 30. 1063 bis 1066. 1/10. 1930.) HOSCH.

J. Jachzel, *Die Prüfung des Kalksteins für Straßenbauzwecke*. Vf. empfiehlt Best. der Widerstandsfähigkeit des Kalksteinmehles gegenüber den Atmosphärien durch Feststellung seiner Löslichkeit in mit Kohlensäure übersättigtem W., bei Berücksichtigung der Mehleinheit. (Asphalt u. Teer 30. 1041—44. 24/9. 1930.) HOSCH.

I. Kreidl, Wien, *Emaillieren*. (E. P. 313 411 vom 10/6. 1929, Auszug veröff. 8/8. 1929. Prior. 9/6. 1928. — C. 1930. I. 2789 [F. P. 676 220].) KÜHLING.

I. Kreidl, Wien, *Emaillieren*. Als Trübungsmittel werden Stoffe verwendet, welche mit einem mitverwendeten Verteilungsmittel unter Gasentw. reagieren. Das Verteilungsmittel kann in dem Email unl., soll aber selbst kein Trübungsmittel sein. (E. P. 315 708 vom 9/7. 1929, Auszug veröff. 11/9. 1929. Prior. 16/7. 1928. Zus. zu E. P. 313 411; vorst. Ref.) KÜHLING.

Société d'Études Chimiques pour l'Industrie, Genf, *Reinigen von Schmelzementen*. (D. R. P. 509 593 Kl. 80 b vom 2/10. 1928, ausg. 10/10. 1930. Schwz. Prior. 13/10. 1927. — C. 1929. I. 786 [E. P. 298 637].) DREWS.

Société Lap, Paris, *Herstellung von Zementgegenständen mit glänzender Oberfläche*. Man verwendet einen schnell härtenden Tonerde enthaltenden Zement, den man mit der emaillierten oder blanken Formoberfläche 12—18 Stdn. in Berührung läßt. Die Formen bestehen aus oder sind ausgekleidet mit Glas, Terrakotta, Steinzeug, emailliertem Metall, Marmor, Glimmer, poliertem Metall o. dgl. Es eignen sich auch Auskleidungen aus Wachstuch, Linoleum, Celluloid, Bitumen oder Asphalt, Metallfolien, gefirnissetes Papier oder Pappe, Gips, Wachs, Gelatine oder ähnliches Material, das mit einem Überzug, wie Bitumen oder Asphaltfirnis oder Gummilack versehen ist. (N. P. 45 645 vom 25/10. 1924, ausg. 1/10. 1928.) DREWS.

Torkret G. m. b. H., Berlin, *Herstellung fein poröser isolierender Zementsteine* gemäß D. R. P. 468 664; C. 1930. II. 605, 1. dad. gek., daß die Metallölemulsionen in Teilen zu verschiedenen Zeiten hintereinander dem Zement untermischt werden. — 2. dad. gek., daß zunächst ein Drittel bis ein Viertel der Metallölemulsion dem etwa 70° h. Zementbrei zugefügt u. der Rest beim Sinken der Temp. auf 50—60° eingebracht wird. — 3. gek. durch Zugabe einer geringen Menge W.-Glas. — 4. dad. gek., daß den künstlich verdickten Schaummassen nachträglich hochporöse Füllstoffe, wie Hochofenschlackschlacke o. dgl. zugesetzt oder die porigen Zementmassen den Füllstoffen zugegossen werden. (D. R. P. 509 239 Kl. 80 b vom 11/11. 1927, ausg. 6/10. 1930. Zus. zu D. R. P. 468 664; C. 1930. II. 605.)

DREWS.

Lars Erik Gotthard Eriksson und **Petrus Dahlén** sowie **Johan Hedberg**, Södertelje, Schweden, *Kunststeine*. Man verwendet Ton, Zement, Sand, Holzabfall u. W. Zunächst wird der Ton mit W. aufgeschlämmt u. die Holzabfälle unter kräftigem Rühren hinzugegeben. Alsdann wird der Zement mit feingemahlenem Schieferkalk u. Sand vermischt. Beide Gemische werden miteinander vereinigt. (N. P. 457 08 vom 9/9. 1926, ausg. 15/10. 1928.)

DREWS.

Établissements Brisset et Sanua, Frankreich, *Betonoberflächen*. Betonoberflächen werden gedichtet u. gegen chem. Einww. widerstandsfähig gemacht durch ein- oder mehrmaliges Überziehen mit synthet., vorzugsweise Phenolformaldehydharzen. Letztere werden im A-Zustand verwendet, in Lsg. auf die zu behandelnden Flächen aufgebracht, das Lösungsm. verdampft u. der Rückstand gehärtet. (F. P. 686 705 vom 16/12. 1929, ausg. 30/7. 1930. Belg. Prior. 17/12. 1928.)

KÜHLING.

Albert Widdis, Harrisville, V. St. A., *Bodenbearbeitung*. Zwecks Verkrustung von Boden-, besonders Wegeoberflächen werden die Flächen mit wss. Aufschwemmungen von fein verteilten Aluminiumsilicaten, besonders Bentonit, behandelt. (Can. P. 273 833 vom 17/1. 1927, ausg. 13/9. 1927.)

KÜHLING.

Building Research Board, Technical papers. 10. Studies in reinforced concrete. I. Bond resistance, 9 d. net. II. Shrinkage stresses, 1 s. net; III. Creep or flow of concrete under load, 1 s. net. London: H. M. S. O. 1930.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

Tsutomu Shōji, **Eizaburo Suzuki** und **Shōhei Hirabayashi**, *Über die Änderung des Gehalts von Superphosphat an wasserlöslicher Phosphorsäure beim Lagern im Haufen*. II. *Beziehung zwischen der Temperatur im Superphosphathaufen und der Abnahme des Gehalts an wasserlöslicher Phosphorsäure*. (I. vgl. C. 1930. I. 2296.) Im Winter wurden in Superphosphathaufen Temp. bis zu 40° gemessen, im Sommer wurden im Innern 60° erreicht. Im ersteren Falle wird ein n. Umwandlungsverhältnis von über 96% gefunden, während im zweiten Falle die Umwandlung im Innern an den Stellen höchster Temp. nur 91% beträgt. Die Temp.-Grenze für die eingetretene Entwertung wird daraus zu ca. 40° angenommen. Es wird dauernde Temp.-Kontrolle empfohlen: Sobald in einem Haufen die Temp. über 50° steigt, wird er gebrochen u. neu aufgehäuft. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 33. 204 B—06 B. Juni 1930. Dai-Nihon Jinzo-Hirio K. K., Research Lab.)

R. K. MÜLLER.

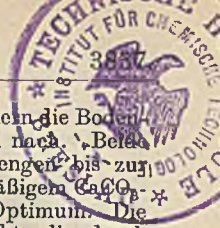
D. Meyer, *Die Wirkung verschiedener Stickstoffdünger auf sauren Böden*. Nachtrag. (Vgl. C. 1930. I. 1850.) Nach Verss. von O. RÖSSLER, Darmstadt, wirkt der Kalkstickstoff auch auf Sandböden befriedigend. Vf. bemerkt hierzu, daß auf humusarmen, biolog. toten Böden der Kalkstickstoff durchweg eine schlechte, z. T. sogar giftige Wrkg. zeige. Bei Sandböden anderer Beschaffenheit muß von Fall zu Fall geprüft werden, ob Kalkstickstoff mit Vorteil verwendet werden kann, auch bevor der Boden ausreichend gekalkt ist. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. B 9. 474. Okt. 1930.)

SCHULTZE.

L. Schmitt, *Die Hauptbodenarten der Provinz Rheinhesen und ihr Gehalt an leicht aufnehmbarem Kali nach Neubauer*. 453 rheinhess. Böden wurden 1925/28 auf ihre Rk. u. ihren Geh. an K₂O u. P₂O₅ in wurzellösllicher Form nach NEUBAUER untersucht u. die Bedürftigkeit an CaO, K₂O u. P₂O₅ festgestellt. Zur Kenntnis der Nährstoffverhältnisse in tieferen Bodenschichten wurde das Bodenprofil einiger Böden untersucht. (Ernährung d. Pflanze 26. 457—60. 15/10. 1930. Darmstadt, Landw. Versuchsstation.)

SCHULTZE.

H. B. Mann, *Nutzbarmachung von Mangan und Eisen durch Zusätze von Calcium- und Magnesiumcarbonat zum Boden*. Die Verss. wurden an zwei sandigen, kalkarmen



Lehmböden durchgeführt. CaCO_3 sowohl als auch MgCO_3 -Zusätze vermindern die Bodenacidität, doch läßt die Wrkg. des MgCO_3 bei größeren Gaben merklich nach. Bei Carbonate erniedrigen die Bodenlöslichkeit des Mangans, größere Mengen bis zur völligen Unlöslichkeit. Hingegen nimmt die Löslichkeit des Eisens bei mäßigem CaCO_3 -Zusatz zu u. erreicht bei einer Gabe von 1—2000 Pfd. pro acre das Optimum. Die Zunahme der Fe-Löslichkeit wird durch organ. Substanzen verursacht, die durch CaCO_3 gel. werden. Noch größere Fe-Löslichkeit tritt bei MgCO_3 -Zusatz ein. Vegetationsverss. mit Sojabohnen mit den untersuchten Böden bei Volldüngung u. steigender CaCO_3 - bzw. MgCO_3 -Zugabe. Mäßige Zusätze steigern das Wachstum. Großer CaCO_3 -Zusatz bewirkt geringe Abnahme der Wachstumsintensität. Dagegen wirken die gleichen MgCO_3 -Mengen bereits giftig. (Soil Science 30. 117—34. Aug. 1930. North Carolina Agricultural Exper. Station.)

SCHULTZE.

István Wallner, *Einfluß der Erntezeit auf Qualität und Quantität der Weizen- und Roggenernte*. Die Aufnahme der Nährstoffe in das Getreidekorn hört mit dem Eintritt der Wachsreife auf. Der Trockensubstanzgeh. der Körner ist in diesem Zeitpunkt ca. 50%. Nach der Wachsreife ist die Stoffanstaung in den Körnern beendet, aber die inneren Umwandlungen u. der Verlust an W. setzen sich fort. Der Klebergeh. der frühzeitig geernteten Weizenkörner ist hoch u. von guter Qualität. Die Quantität der Ernte vermehrt sich nur bis zur Wachsreife. (Mezőgazdasági-Kutatószok 3. 395 bis 409. Okt. 1930. Debrecen, Königl.-ungar. Landw. Akad.)

SAILER.

Densch und Steinfatt, *Die „Kalkfeindlichkeit“ der Lupine*. (Vgl. auch C. 1930. II. 2942.) Die Vff. erachten es auf Grund ihrer Verss. als ziemlich sicher, daß die Lupinenkrankheit von dem Vorhandensein bzw. der Möglichkeit der Bldg. von freiem oder nur locker an Silicate gebundenem Alkali abhängt. Es ist anzunehmen, daß Kalicarbonate in gleicher Richtung wirken als das Na-Salz. CaO spielt nur insofern eine Rolle, als es eine Umsetzung des Alkalis mit Säureresten anderer Düngemittel zu Salzen oder eine feste Bindung an Bodensilicate verhindert. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. B 9. 161—74. 1930. Landsberg [Warthe].)

GRIMME.

Mantarō Kondō und Tamotsu Okamura, *Beziehung zwischen der Wassertemperatur und dem Wachstum der Reispflanzen*. I. Mitt. Die Optimumtemp. für die Bestockung ist ca. 34°, für das Längenwachstum 30—32° bzw. 34°, für das Gesamtpflanzengewicht 34°, für den Gesamtkörnerertrag 30°. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Wassertemp. von 30—34° für die Reiskultur am geeignetsten ist. Von 30° ab erfolgt bei je 2° Zunahme das Austreten der Rispe um je 4—8 Tage später. (Ber. Ohara-Inst. landwirtschaftl. Forsch. 4. 395—411. 1930. Tokio, Landw. Inst. d. Univ.)

SCHULTZE.

Mantarō Kondō und Tamotsu Okamura, *Über den Einfluß verschiedener Temperatur und Feuchtigkeit auf die Keimkraft des enthüllten Reises während der Lagerung*. (Vgl. C. 1929. II. 3075.) Die Reiskörner verschiedener Anbausorten wurden mehrere Jahre in Zinkgefäßen aufbewahrt, die teils luftdicht verschlossen waren, teils mit CO_2 angefüllt waren. Die Keimfähigkeit wurde in verschiedenen Zeitabständen geprüft. Veränderung von Temp. u. Feuchtigkeit. Bei einer Feuchtigkeit von 16% ist die Erhaltung der Keimkraft für längere Zeit äußerst schwierig, insbesondere, wenn die Temp. mehr als 30° beträgt. Hingegen läßt sich bei dieser Temp. die Keimkraft noch gut bewahren, wenn der Feuchtigkeitsgeh. 10—12% beträgt u. luftdicht gelagert wird. Zahlreiche Tabellen u. Kurven, welche die Veränderung der Keimfähigkeit in Abhängigkeit von Temp., Feuchtigkeit u. Luftzutritt darstellen. (Ber. Ohara-Inst. landwirtschaftl. Forsch. 4. 315—41. 1930.)

SCHULTZE.

O. A. Nelson, *Dampfdrucke von Rucherungsmitteln (fumigants)*. IV. 1,1,2,2-Tetra-, Penta- und Hexachloräthan. (III. vgl. C. 1930. II. 971; im Original fälschlich als IV. bezeichnet.) 1,1,2,2-Tetra- sowie Pentachloräthan werden von 25—30° bis über ihren Kp. stat. nach SMITH-MENZIES untersucht, Hexachloräthan (F. 185°) von 15—60° nach der Mitführungsmethode.

t°	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ fl.	C_2HCl_3 fl.	C_6Cl_6 fest
20	4,7	3,3	0,22 mm
30	8,2	5,7	0,51 mm

(Ind. engin. Chem. 22. 971—72. Sept. 1930. Bur. of Chem. a. Soils, Insecticide Div. Washington.)

W. A. ROTH.

Johann Christian Vogel, *Die elektrometrische Titration von Phosphorsäure und Superphosphatlösungen unter Benutzung der Antimon-elektrode als Indicator*. Unterr. über die Verwendung einer Sb-Elektrode an Stelle der Wasserstoffelektrode zur schnellen

elektrometr. Titration von Monocalciumphosphatlsgg. in einer einfachen Apparatur haben ergeben, daß die Methode mit der Sb-Elektrode als Indicator sich eignet für die schnelle Titration von wasserlöslichem Phosphorpentoxyd in Superphosphaten u. Düngemittelmischungen, welche keine l. Salze von NH₃ oder anderen schwachen Basen enthalten. Eine Calomelektrode ist nicht nötig, sondern nur eine in eine saure Lsg. eintauchende Sb-Elektrode. Die gleiche Apparatur kann zur Best. der freien Säure in wss. Lsgg. von Superphosphaten durch elektrometr. Titration mit Kalkwasser benutzt werden. (Journ. Soc. chem. Ind. 49. Transact. 297—300. T. 11/7. 1930. Capetown.) JUNG.

Anton Némec, Joseph Lanik und Anna Koppova, Colorimetrische Methode zur Schnellbestimmung von citratlöslicher Phosphorsäure. (Vgl. C. 1930. I. 1201.) Ausführung: 10 g Boden werden mit 100 ccm einer 1%ig. Citronensäure ausgeschüttelt. Zu einem Teil dieser Lsg. wird halbverd. H₂SO₄ gegeben. Hierauf Zusatz von KMnO₄ bis zur schwachen Rotfärbung, die durch wenig H₂O₂ beseitigt wird. Neutralisation mit verd. NH₃-W. unter Benutzung von α-Dinitrophenol als Indicator. Zugabe von Ammoniummolybdatlsg. u. SnCl₂-Lsg. Nach ¼ Stde. wird die Blaufärbung mittels Colorimeter gemessen. Verwendung einer Standardlsg. mit 0,05—0,5 mg P₂O₅ pro 100 ccm, die in der gleichen Weise wie der Bodenextrakt behandelt wird. Gute Übereinstimmung zwischen gravimetr. u. colorimetr. P₂O₅-Best. in zahlreichen Bodenproben. (Compt. rend. Acad. Sciences 191. 69—71. 7/5. 1930.) SCHULTZE.

J. Hasenbäumer und R. Balks, Nachweis des Nährstoffgehaltes und der Nährstoffänderungen im Boden durch die Citronensäuremethode und andere Verfahren. Vierjährige Düngungsvers. mit 5 verschiedenen Bodenarten. Das von KÖNIG & HASENBÄUMER angegebene Verf. zur Best. der leicht aufnehmbaren Nährstoffe des Bodens wird in seiner Leistungsfähigkeit mit der NEUBAUERSCHEN Keimpflanzenmethode, der Aspergillusmethode von NIKLAS u. der colorimetr. P₂O₅-Best. von DIRKS-SCHEFFER verglichen. Schwankungen in der K₂O-Aufnahme auf tonreichen Böden nach der Citronensäure- u. Keimpflanzenmethode. Dies hat seinen Grund darin, daß die einmalige Ausschüttelung des Bodens stets nur einen Bruchteil der vorhandenen leicht aufnehmbaren Nährstoffe zu erfassen vermag, der infolge der teilweisen Neutralisation u. Dissoziationsverschiebung der 1%ig. Citronensäure durch gel. Basen mit steigendem Tongeh. der Böden immer kleiner wird. Eine dem NEUBAUER-Wert entsprechende K₂O-Menge kann deshalb erst durch mehrfaches Ausschütteln des Bodens mit 1%ig. Citronensäure in Lsg. gebracht werden. Trotz dieser Tatsache betrug bei einigen Verss. die Ausnutzung des citronensäurel. K₂O auf Rüben u. Kartoffeln mehr als 100%, im Mittel 150%. Dies kann nur so erklärt werden, daß die Pflanzen nicht nur auf die in 1%ig. Citronensäure l. Nährstoffe angewiesen sind, sondern die Fähigkeit besitzen, schwerer lösliche Nährstoffe aufzuschließen u. aufzunehmen. Zwecks Feststellung dieser Annahme werden Bodenproben in konzentrierten Abständen von den Rübenwurzeln genommen u. auf ihre Nährstofflöslichkeit (P₂O₅, K₂O) untersucht. Keine übereinstimmenden Resultate. (Ztschr. Pflanzenenerg. Düngung Abt. B 9. 456—74. Okt. 1930. Münster, Landw. Versuchsstation.) SCHULTZE.

R. Diehl, Bestimmung der leichtlöslichen Nährstoffe im Boden mittels Elektro-ultrafiltration. Die mit dem Elektro-Ultrafiltergerät erhaltenen K₂O- u. P₂O₅-Werte werden mit den Werten nach der NEUBAUER-Methode von LEMMERMANN (1%ig. Citronensäure) verglichen. Aus verschiedenen Tabellen ist ersichtlich, daß die gefundenen P₂O₅-Werte mit den P₂O₅-Mengen, die durch 1%ig. Citronensäureauszug gel. werden, der Größenordnung nach übereinstimmen, während die gefundenen K₂O-Werte mehr den NEUBAUER-Werten ähneln. Die Elektroultrafiltration gestattet nicht nur die wasserl. Nährstoffe zu erfassen, sondern vor allem die Lösungsgeschwindigkeit der Bodennährstoffe festzustellen. (Ernährung d. Pflanze 26. 453—56. 15/10. 1930. Gießen, Forstinst.) SCHULTZE.

J. L. Steenkamp, Mikrochemische Bodenanalyse. K₂O. Eine 1 mg K₂O entsprechende Menge des HCl-Bodenausguges wird im W.-Bade fast zur Trockne verdampft, mit 0,5 ccm konz. HNO₃ versetzt, verdampft u. geglüht. Rückstand fein zerreiben u. mit W. 15 Min. auf dem W.-Bade erhitzen, Filtrat auf 1 ccm einengen, versetzen mit 1 ccm Na-Cobaltinitritlsg., abdampfen zum Sirup, abkühlen, 5 ccm 10%ig. Essigsäure zugeben u. ¼ Stde. stehen lassen. Durch Goochtiel mit Asbest filtrieren. Filtermasse + Nd. im Fällungsgefäß mit 10 ccm gesätt. NaHCO₃-Lsg. bis zur Lsg. erwärmen, überspülen in Becherglas, versetzen mit überschüssiger 0,02-n. KMnO₄-Lsg., dann mit überschüssiger 20%ig. H₂SO₄. 5 Min. stehen lassen, auf 40°

erwärmen u. rüchtitrieren mit 0,02-n. Na-Oxalatlg. 1 mg K₂O = 6,5 ccm 0,02-n. KMnO₄. Zur colorimetr. Best. gibt man die grüne Lsg. in einen Colorimeter u. vergleicht mit gleichbehandelter Standardlg. — P₂O₅ nach DENIGÉ. Aliquoten Teil der Bodenlg. mit 1 ccm 10⁰/₁₀ig. Ca-Acetatlg. (P₂O₅-frei) zur Trockne verdampfen, glühen, ausziehen mit 5 ccm 10⁰/₁₀ig. H₂SO₄, auf 25 ccm auffüllen u. filtrieren. Eine ca. 0,01 mg P₂O₅ entsprechende Menge Filtrat mit NH₃ bis zur schwach sauren Rk. neutralisieren, verd. mit NH₄-Molybdatlsg. u. SnCl₂-Lsg. versetzen, auffüllen, 5 Min. stehen lassen u. colorimetr. vergleichen mit gleich behandelte Lsg. von 0,01 mg P₂O₅. — K₂O u. P₂O₅ nebeneinander. Arbeiten wie oben angegeben, nach Extraktion des K₂O mit h. W. Rückstand + Filter mit verd. H₂SO₄ erwärmen bis zum Zerfall des Filters zu weißer Pulpe, auffüllen, filtrieren etc. — CaO. Eine 1,5—3,0 mg CaO entsprechende Menge Bodenlg. auf 50 ccm verd., zugeben von 5 ccm NH₄Cl-Lsg. (20⁰/₁₀), 2 ccm 10⁰/₁₀ig. Essigsäure, 5 ccm n. Oxalsäure, 10 Tropfen 0,04⁰/₁₀ig. Bromkresolgrünlg., zum Sieden erhitzen u. tropfenweise zugeben von 10⁰/₁₀ NH₃ bis zur Grünfärbung. 3 Stdn. stehen lassen, abfiltrieren, Nd. auswachen mit Lsg. von 10 g NH₄-Acetat u. 1 ccm Eg. in 1 l. Nd. lösen in 20⁰/₁₀ig. H₂SO₄ auf dem Filter, auswachen u. Filtrat mit 0,02-n. KMnO₄ titrieren. 1 ccm 0,02-n. KMnO₄ = 0,056 mg CaO. — MgO. Aliquote Menge Bodenlg. neutralisieren mit 4-n. NaOH bis Ausfallen eines Nd., letzteren durch Zutropfen von 10⁰/₁₀ig. HCl wieder lösen, Fe + Al durch 10⁰/₁₀ig. NH₃ in geringem Überschuß ausfällen, lösen u. nochmal fällen. Filtrieren u. auffüllen. Eine 0,04 mg MgO entsprechende Menge versetzen mit 0,5 ccm 0,1⁰/₁₀ig. Titangeblsg., 1 ccm 4-n. NaOH, auffüllen auf 20 ccm. Kräftig schütteln, nach 1 Min. colorimetr. vergleichen mit gleichbehandelter Lsg. von 0,04 mg MgO. Zur Best. des ausnutzbaren MgO dampft man aliquoten Teil der citronensauren Lsg. ab, glüht u. löst in HCl. Weiter verarbeiten wie vorstehend. — Fe₂O₃. 0,1 mg Fe₂O₃ entsprechende Menge Bodenlg. mit 5 ccm gesätt. Salicylsäurelg. versetzen u. auffüllen auf 20 ccm. Schütteln u. nach 1 Min. colorimetr. vergleichen mit gleich behandelte Lsg. von 0,1 mg Fe₂O₃. — Al₂O₃. 0,005 mg Al₂O₃ entsprechende Menge Bodenlg. nach Zusatz von 0,5 ccm 0,1⁰/₁₀ig. Hämatocoxylinslg. (farblose Krystalle) auf 15 ccm verd., zugeben von 0,5 ccm gesätt. (NH₄)₂CO₃-Lsg., 1/4 Std. stehen lassen, ansäuern mit 0,5 ccm 30⁰/₁₀ig. Essigsäure u. mischen. Auffüllen auf 25 ccm, nach 1 Min. die gelbbraune Lsg. colorimetr. vergleichen mit gleichbehandelter Lsg. von 0,005 mg Al₂O₃. — Na₂O. Aliquote Menge Bodenlg. abdampfen, glühen u. ausziehen mit h. W., auffüllen auf 20 ccm. 0,25 mg Na₂O entsprechende Menge auf 1 ccm abdampfen, zugeben von 2 ccm Uranylzinkacetatlg. (10 g Uranylacetat, 30 g Zn-Acetat, 9 ccm 10⁰/₁₀ig. Essigsäure zu 100 ccm) u. 3 ccm absol. A., 1/2 Stde. stehen lassen, durch Goochtiigel filtrieren, auswachen mit 95⁰/₁₀ig. A. Hellgelben Nd. gel. in 10⁰/₁₀ig. Essigsäure, auf 100 ccm auffüllen. 1 ccm NaCl-Lsg. (= 0,25 mg Na₂O) gleich behandelt u. auf 100 ccm aufgefüllt. Gleiche Mengen Fl., entsprechend 0,025 mg Na₂O auf 19,5 ccm auffüllen, zugeben von 0,5 ccm 20⁰/₁₀ig. Kaliumferrocyanidlg., 5 Min. stehen lassen, dann vergleichen im Colorimeter. — Die Übereinstimmung der so erhaltenen Werte mit den nach üblichen Methoden gewonnenen makrochem. ist gut. (Journ. South African chem. Inst. 13. 64—70. Juli 1930.) GRIMME.

S. N. Aleschin, Zur Methodik der Adsorptionskapazitätsbestimmung. Vf. teilt zwei Modifikationen der BOBKO-ASKINASISCHEN Methode mit: I. 10 g lufttrockenen Boden 2—3-mal mit geringen Mengen n. BaCl₂-Lsg. behandeln, dann auf dem Trichter bis zum Verschwinden der Ca-Rk. mit BaCl₂ perkolieren, dann BaCl₂-frei waschen mit W. Boden trocknen, nebst Filter in STOHMANN-Kolben mit 500 ccm 0,05-n. H₂SO₄ 5 Min. schütteln, durch gehärtetes Filter filtrieren u. aliquoten Teil Filtrat mit 0,1-n. Lauge gegen Phenolphthalein titrieren. Aus Titerdifferenz zwischen Anfangssäure u. Filtrat berechnet man die Adsorptionskapazität in Milliäquivalenten nach der Formel: $(T_2 - T_1) (500 + a) 100/500 \cdot m$, wobei T₂ u. T₁ die Titer von Säure u. Filtrat in ccm 0,1-n. Lauge, a die durch Befeuchtung des Bodens mit BaCl₂-Lsg. bedingte Korrektur u. m = Einwaage bedeutet. Im vorliegenden Falle der Trocknung ist a = 0. II. Man verfährt wie bei I mit dem Unterschiede, daß die Bodeneinwaage nach Ba-Sättigung nicht ausgewaschen wird vom BaCl₂, sondern gleich mit H₂SO₄ behandelt wird. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. A 18. 44—48. 1930. Moskau.) GRIMME.

Walter-Ulrich Behrens, Zur Kenntnis der Bodenacidität. Die üblichen Methoden zur Best. des Basenbindungsvermögens des Bodens liefern infolge hoher Elektrolyt-zusätze schlecht vergleichbare Resultate. Vf. arbeitet deshalb zur Best. von T — S

wie folgt: Auf 10 l 0,01-n. NaOH gibt man 9,3 g $B(OH)_3$. 10 g Boden läßt man mit 250 ccm dieser Lsg. 3 Tage unter öfterem Schütteln stehen, dann filtriert man durch gehärtetes Filter. 100 ccm Filtrat mit 10 ccm 0,1-n. HCl versetzen u. gegen Kongorot mit 0,04-n. NaOH titrieren. Verbrauchte Laugenmenge = der vom Boden gebundenen Basenmenge. Blinder Vers. durch gleiche Behandlung der Na-Boratlg. Bei Vermeidung hoher Elektrolytkonz. hat der Boden bei $p_H = 8-10$ ein nur schwaches Basenbindungsvermögen. Einem Sättigungsgrad $v = 0,5$ entspricht etwa $p_H = 5,5$ in W. u. 4,6 in KCl-Lsg. $v = 0,5$ entspricht eine Austauschacidität von 0,2 ccm n. Säure auf 100 g Boden oder $y_1 = 1$. Je höher die hydrolyt. Acidität, desto kleiner p_H der Acetataus-schüttelung. Bei Humusböden tritt der Endpunkt der Titrationsacidität bereits nach kurzer Einw.-Dauer ein. Die Pufferung wird definiert als $\Delta S/\Delta p_H$, wobei ΔS die Differenz zweier Säurezusätze, Δp_H die Differenz der entsprechenden p_H -Werte ist. Die Pufferungskurve verläuft beim Boden muldenförmig mit Minimum bei $p_H = 5-6,5$. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. A 18. 5-44. 1930. Königsberg i. Pr.) GRIMME.

C. J. Schollenberger und **F. R. Dreibelis**, *Analytische Methoden für Basen-austauschversuche bei Böden*. (Vgl. C. 1930. II. 2036.) Vff. benutzen als Auslaugefl. eine Lsg. von Ammoniumacetat $p_H = 7$ u. als App. eine geeignet aptierte Pyrex-filterkerze. Im Original Analysengang zur Best. von CaO, MgO, Alkalien, Al_2O_3 , Mn, austauschbarem u. gebundenem NH_3 . (Soil Science 30. 161-73. Sept. 1930.) GRI.

S. Ravikovitch, *Austauschbare Kationen und Kalkbedürfnis verschieden gedüngter Böden*. Krit. Unters. der Kalkbreimethode von MATTSON zur Best. des Kalkbedürfnisses eines Bodens. Die austauschbare Ca-Menge verändert sich mit dem zugesetzten Dünger. Durch Calciumcarbonat wird in allen Fällen die Menge des austauschbaren Ca erhöht, desgleichen auch durch Superphosphat. Durch KCl wird die austauschbare Ca-Menge sowohl in gekalkten u. ungekalkten Böden verändert. $(NH_4)_2SO_4$ scheint die stärkste Fähigkeit zu besitzen, austauschbares Ca zu absorbieren. Es wird die Abhängigkeit des p_H -Wertes des Bodens zum Kalkbedürfnis festgestellt. (Soil Science 30. 79-95. Aug. 1930. New Jersey, Agric. Exper. Stat.) SCHULTZE.

H. Tafu, *Über die Bestimmung der wirksamen Prinzipien der Pyrethrumextrakte*. Die von GNADINGER u. CORL (C. 1930. I. 414) vorgeschlagene Prüfung, die auf der Reduktionswrkg. der wirksamen Bestandteile der Pyrethrumextrakte auf FEHLING-sche Lsg. beruht, ist zur Best. des Handelswerts nicht geeignet, da sie zu kompliziert ist u. der Farbumschlag zu verschiedenartig ausfällt, da ferner geringe Abänderungen der Versuchsbedingungen die Resultate stark beeinflussen u. vor allem nicht erwiesen ist, daß zwischen Reduktionsvermögen u. Toxizität ein konstantes Verhältnis besteht. Das von STRAUDINGER u. RUZICKA (vgl. C. 1924. II. 181) ausgearbeitete Verf. der gewichtsanalyt. Best. der Pyrethrine als Semicarbazone ist prakt. schwer durchführbar. Ehe nicht eine direkte Beziehung zwischen Reduktionswrkg. u. Toxizität erwiesen ist, kann nur die relative Giftigkeit Aufschluß über den Wert geben. (Par-fumerie mod. 54. 607-15. Sept. 1930.) ELLMER.

Soc. d'Études Chimiques pour l'Industrie, Genf, *Düngemittel*. Auf unl. Phosphate, besonders Rohphosphate, läßt man, zweckmäßig gleichzeitig, $KHSO_4$ u. HNO_3 einwirken, wobei die Mengen dieser Stoffe so gewählt werden, daß das gesamte entstehende $Ca(NO_3)_2$ sich mit dem entstehenden K_2SO_4 zu KNO_3 u. $CaSO_4$ umsetzt. Die Erzeugnisse sind leicht zu trocknen u. zu mahlen. (Schwz. P. 138 027 vom 20/11. 1928, ausg. 1/8. 1930.) KÜHLING.

Ernst Streicher, Mannheim, *Aufschluß von weicherdigen Rohphosphaten*, z. B. bestimmten nordafrikan. weicherdigen Rohphosphaten, 1. dad. gek., daß die Behandlung in 2 Stufen erfolgt, nämlich zunächst in stückiger Form u. dann nach deren Vermahlung, u. zwar mit Abfallsgg. sauren Charakters, von MM. vegetabil. Ursprungs. — 2. dad. gek., daß als Aufschließungsfll. folgende Abfallsgg. Anwendung finden: Torfpreßwässer, Dauergrünfütterzellsaft, Schwelwässer der Torf- u. Holzdest. u. Loheabwässer. — 2 weitere Ansprüche. (D. R. P. 510 097 Kl. 16 vom 22/2. 1927, ausg. 16/10. 1930.) DR.

Norsk Hydro-Elektrisk Kvalstofaktieselskab, Oslo, *Überführen von Phosphorsäure in transportfähige Form*. H_3PO_4 wird mit SiO_2 oder Silicaten vermischt u. unter Rühren auf 650° nicht übersteigende Temp. erhitzt. Die hierbei entstandenen Verb. enthalten die H_3PO_4 in wasserlöslicher Form. Man kann auch hydratisierte oder K-haltige SiO_2 verwenden. Das Endprod. kann mit NH_3 oder anderen bas. Stoffen behandelt werden, wodurch die Hygroskopizität vermindert wird. Die nach diesem

Verf. erhaltenen Prodd. dienen als Düngemittel. (N. P. 45 688 vom 3/2. 1927, ausg. 15/10. 1928.) DREWS.

Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelfostakieselskab, Oslo, *Düngemittel*. „Kieselphosphat“ wird in Mischung mit anderen Düngestoffen verwendet, deren Pflanzenernährstoffe unter der Einw. der H_3PO_4 in ll. oder für die Pflanzenernährung zweckmäßigere Form übergeführt werden. Z. B. kann man Kieselphosphat mit Rohphosphat oder Kalkstickstoff oder Kalisalzen mischen. — Kieselphosphat erhält man durch Mischen von H_3PO_4 mit SiO_2 . (Hierzu vgl. N. P. 45 688; vorst. Ref.). (N. P. 45 714 vom 28/2. 1927, ausg. 22/10. 1928.) DREWS.

Herbert Wittek, Schomberg, *Darstellung eines harnstoffhaltigen Kalkstickstoffdüngemittels*, 1. dad. gek., daß man den Kalkstickstoff mit Eisencarbonyl behandelt u. der Einw. von W.-Dampf aussetzt. — 2. dad. gek., daß man den Kalkstickstoff wie das Eisencarbonyl in äußerst feiner Verteilung aufeinander zur Einw. bringt. — Die Ggw. von Eisencarbonyl erleichtert die Umwandlung von CN_2H_2 in Harnstoff. Dem mit Eisencarbonyl vorbehandelten Kalkstickstoff setzt man zweckmäßig noch Stoffe zu, welche ebenfalls die Umwandlung von CN_2H_2 in Harnstoff fördern u. zugleich Mischdüngemittel erzeugen. (D. R. P. 509 934 Kl. 12k vom 20/11. 1928, ausg. 14/10. 1930.) KÜHLING.

A. Goll, Budapest, *Kaliumhaltiger Kunstdünger*. Kaliumhaltige Silicate (Leucit, Leptit, Phonolith u. dgl.) werden mit Roh- oder gebranntem Kalk, mit Kreide oder ähnlichen Stoffen in der Kugelmühle feinstens gemahlen. Dieses so innig gemischte u. in feinsten Verteilung sich befindende Prod. löst sich, in die Erde gebracht, sehr leicht. Der Anteil der erdalkalihaligen Stoffe beträgt 10–20% des Gewichtes der Silicate. (Ung. P. 89 149 vom 26/9. 1924, ausg. 15/9. 1930.) G. KÖNIG.

Alexander Orloff und Jean Roginsky, Frankreich, *Insekticides Mittel*, bestehend aus einem Gemisch folgender Substanzen, z. B. in folgendem Verhältnis: 45 g Eucalyptussenz, 20 g Tuyaessenz, 5 g Lorbeeressenz, 3 g Phenol, 20 g Campher, 100 g 90%ig. A., 50 g Terpentinöl, 40 g Quassia-amara-Tinktur, 50 g Seife, 50 g Pyrethrum-extrakt u. Xylol ad 1000 g. Das Ganze wird mit NH_3 gesätt. u. in Form einer Fl. Salbe oder Seife verwendet. (F. P. 679 754 vom 7/12. 1928, ausg. 17/4. 1930.) SARRE.

Z. Kiss und A. und J. Lüdman, Hajduhadháza (Ungarn), *Insektenvertilgungsmittel*, bestehend aus 25 Teilen Stibium sulfuricum (soll wohl bedeuten Stibium sulfuratum aurantiacum), 2,5 Teilen rotes Schwefelantimon, 2,5 Teilen schwarzes Schwefelantimon, 2,5 Teilen Formalinpaste u. 1 Teil K_2FeCy_6 . (Ung. P. 90 067 vom 2/4. 1925, ausg. 16/8. 1930.) G. KÖNIG.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hans Kükenthal**, Wiesdorf, **Wilhelm Scheps** und **Carl Taube**, Leverkusen), *Mittel zur Bekämpfung von Insekten*, bestehend aus arom. Verb., die mehr als 1 Rhodanrest enthalten. — Z. B. löst man 1 Teil *1-Methoxy-2,4-xylyldirhodauid* der Formel $CH_3O \cdot C_6H_3 \cdot (CH_2SCN)_2$ (hergestellt aus dem entsprechenden Halogenid u. NH_4SCN , F. 71–72°, N = 11,28%) in 4 Teilen Aceton unter Zusatz von Seife u. verd. mit W. auf 1000 Teile. Die Emulsion tötet Blattläuse schon in einer Konz. von 0,2–0,3% des Rhodanids. — In gleicher Weise werden Lsgg. von *1,4-Dimethoxy-2,5-xylyldirhodauid* (F. 173°, N = 9,7%) u. von dem Umsetzungsprod. des *1-Methoxy-3-chlor-4,6-xylyldichlorids* mit NH_4SCN hergestellt. (D. R. P. 501 135 Kl. 45l vom 16/11. 1928, ausg. 7/7. 1930.) NOUVEL.

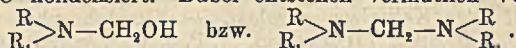
Brabender Elektromaschinen G. m. b. H., Duisburg, *Verfahren zur kontinuierlichen Erzeugung von nicotinhaltigen Gasen aus nicotinhaltigem Pulver*, insbesondere zur Schädlingsbekämpfung, gemäß D. R. P. 486 530, 1. dad. gek., daß Nicotin enthaltendes Pulver durch bekannte Einrichtungen auf ein Transportband gestreut wird, welches über oder zwischen Heizkörpern hindurchläuft, u. so das im Pulver enthaltene Nicotin in Gas- oder Dampfform übergeht. — 2. dad. gek., daß das Nicotin nthalte Pulver von einem endlosen Bande, welches über Rollen läuft u. zwangsläufig zwischen oder über Heizkörper gezogen wird, erfaßt wird. (D. R. P. 509 084 Kl. 45l vom 7/2. 1930, ausg. 3/10. 1930. Zus. zu D. R. P. 486 530; C. 1930. I. 3346.) SARRE.

Bodo Habenicht, Hamburg, *Verfahren zur Schädlingsbekämpfung*, dad. gek., daß Dipyridylmetallverb. oder deren Derivv. u. Homologe verwandt werden. — Z. B. verwendet man: *Cuprotripyridil*, *Mercurotripyridil*, α, β -*Aminopyridinkupferkomplexverb.*, *Cupromonomethylpyridin*. (D. R. P. 509 454 Kl. 45l vom 18/11. 1928, ausg. 9/10. 1930.) SARRE.

Chemische Fabrik Hugo Stoltzenberg, Hamburg, *Verfahren zur Vertilgung von Pflanzen- und Tierschädlingen* gemäß D. R. P. 482 889, 1. dad. gek., daß man den

Klebstofflsgg. Farbstoffe zuzufügen. — 2. dad. gek., daß außer den Farbstoffen noch Geruchs- u. Geschmacksstoffe hinzugefügt werden. (D. R. P. 509 085 Kl. 451 vom 6/10. 1925, ausg. 3/10. 1930. Zus. zu D. R. P. 482 889; C. 1930. I. 888.) SARRE.

Dr. Alexander Wacker Gesellschaft für elektrochemische Industrie G. m. b. H., Deutschland, Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln. Aliphatische Amine werden mit CH₂O kondensiert. Dabei entstehen vermutlich Verbb. vom Typus:



Z. B. läßt man *Dibutylamin* auf einen Überschuß einer CH₂O-Lsg. einwirken. Man erhält ein Öl von hohem Kp. Andere geeignete Amine sind *Butylamin*, *Isobutylamin* u. *Amylamin*. Statt CH₂O kann auch *Trioxymethylen* verwendet werden. Die Prodd. werden im Gemisch mit S oder As₂O₃ bzw. nach erfolgtem Aufsaugen durch Kieselgur als *Schädlingsbekämpfungsmittel* benutzt. (F. P. 684 711 vom 9/11. 1929, ausg. 30/6. 1930. D. Prior. 6/2. 1929.) NOUVEL.

J. Valmari ja Viljo Kanervo, Kasrien vedenkäyttö ja Säätekijät. [Der Wasserverbrauch der Pflanzen mit Berücks. d. Witterungselemente.] Helsinki: Valtioneuvoston Kirjapaino 1930. (90 S.) 8°.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

Rudolf Vogel, *Über das System Eisen-Phosphor-Kohlenstoff*. Das binäre System Fe-P wird nachkontrolliert, insbesondere in dem Bereich von 10 bis 21% P. Es wird festgestellt, daß bei schneller Abkühlung das stabile Krystallisationsgleichgewicht mit der Verb. Fe₃P, bei langsamer Abkühlung das instabile Krystallisationsgleichgewicht mit der Verb. Fe₂P erhalten wird, was aus dem Verhältnis des spontanen Krystallisationsvermögens der beiden Verbb. erklärt werden kann. Ferner wird festgestellt, daß ein geschlossenes γ -Feld im binären System Fe-P entsteht. Die maximale Löslichkeit der γ -Mischkrystalle für P beträgt 0,25%, der Fe-ärmste α -Mischkrystall enthält 0,6% P. Durch Glühen im Umwandlungsgebiet entsteht mkr. deutlich erkennbares, heterogenes Gefüge, das auch andeutungsweise in P-haltigem Schweißbeisen nach langsamer Abkühlung erhalten bleibt. — Es wird das Idealdiagramm des ternären Systems Fe-Fe₃C-Fe₃P diskutiert, insbesondere der Verlauf der 5 primären Sättigungsflächen, ferner der sich daran anschließenden sekundären Gleichgewichtsflächen, endlich der Umwandlungen im festen Zustand u. der dadurch bedingten Zwei-, Drei- u. Vierphasengleichgewichte. Verschiedene Schnitte durch das Idealdiagramm ergänzen die Betrachtungen. — Weiter wird berichtet über Schmelzvers. u. Gefügeunters., die eine Aufstellung des Realdiagrammes ermöglichen. Insbesondere wird das Gebiet des Vierphasengleichgewichtes α -Mischkrystall— γ -Mischkrystall—Fe₃P—Fe₃C untersucht, wobei festgestellt wird, daß bei 745° der Gefügebestandteil Fe₃P verschwindet u. bei P-armen Legierungen der γ -Mischkrystall sich innerhalb des Gebietes von 745° bis 721° in Perlit umwandelt. Die Perlitumwandlung wird also durch P etwas erhöht u. zwar maximal auf 745°. (Arch. Eisenhüttenwesen 3. 369—81. Nov. 1929. Göttingen, Univ., Mitt. Metallograph. Lab., Physikal.-Chem. Inst.) EDENS.

E. Köttgen, *Über Dauerformen und den Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit bei Grauguß*. Der Dauerformguß als ein Verf. zur Erzeugung hochwertiger Graugusses wird beschrieben. Durch Regelung der Abkühlungsgeschwindigkeit wird erreicht, daß bei perlit. Grundmasse Graphit in feinsten Form ausgeschieden wird. Die Unterr. erstrecken sich daher zunächst auf die Regelung der Abkühlungsgeschwindigkeit, beeinflußt durch Wandstärke der Form, Wärmeleitfähigkeit, Vorwärmung, Gießtemp. Daran anschließend wird die Entstehung der Gefügearten, insbesondere der feinsten, des eutekt. Graphits, hervorgerufen durch beschleunigte Abkühlung u. durch Schmelzbehandlung, auf Grund von Haltepunktaufnahmen näher untersucht. (Gießerei 17. 1061—64. 1089—95. 7/11. 1930.) KALPERS.

Fritz Weisgerber, *Einfluß von flüssigem gegenüber festem Roheiseneinsatz auf die Betriebsverhältnisse im Siemens-Martin-Werk*. An Hand von Betriebsergebnissen von 5 westdeutschen Stahlwerken wird der Einfluß eines fl. Roheiseneinsatzes beim SIEMENS-MARTIN-Betrieb untersucht. Es wird berichtet über den Schmelzverlauf, die Stahlgüte, den Roheisenverbrauch sowie über Ausbringen u. Abbrand, ferner über Leistung u. Zeitverbrauch. Mn-, Kalk- u. Dolomitverbrauch, ferner die Haltbarkeit der Öfen werden ebenfalls untersucht. Endlich werden betriebliche u. wirtschaftliche

Betrachtungen angestellt. Vf. kommt zu dem Gesamtergebnis, daß bei fl. Roheisen-sätzen von 20 bis 30% die Ofenleistung um etwa 10% erhöht, der Roheisenverbrauch um etwa 10% vermindert u. der Brennstoffverbrauch um etwa 15% herabgesetzt wird, wobei ferner der Kalkverbrauch etwas abnimmt, der Dolomitverbrauch dagegen zunimmt. (Stahl u. Eisen 50. 1489—95. 23/10. 1930. Oberhausen, Ber. Nr. 194, Stahlwerksaussch. V. d. E.)

EDENS.

Franz Sauerwald, *Über die Kalt- und Warmverformung von austenitischem Nickelstahl und Transformatoreisen*. Nach Versuchen von **F. Fleischer**, **A. Fischnich** und **A. Rademacher**. An einem Ni-Stahl mit 0,72% C u. 24,6% Ni sowie an einem Transformatoreisen mit 4% Si werden Verss. ausgeführt, um den Einfluß der Verformungstemp. unter u. über A_1 auf die Brinellhärte u. die Korngröße festzustellen. Dabei wird auch der Einfluß der Abkühlung nach dem Verformen — Luftabkühlung bzw. Abschrecken — verfolgt. Es wird festgestellt, daß beim austenit. Ni-Stahl nach Verformungen bei 900—1000° noch Verfestigungen festzustellen sind, während bei Fe-Si-Legierungen über 900° kaum noch Verfestigungen feststellbar sind, bei Luftabkühlung nach dem Verformen sogar über 600° nicht mehr. Beide Werkstoffe zeigen ein Maximum der Verfestigungen bei Verformungen im Blaubruchgebiet, Erscheinungen, die nach Ansicht des Vf. durch das Ni bzw. das α -Eisen verursacht sind. Ferner wird festgestellt, daß beim Ni-Stahl Verformungen bei 900—1000°, beim Si-Eisen Verformungen bei 1000° zu einem spontanen Kornwachstum führen. (Arch. Eisenhüttenwesen 3. 365—68. Nov. 1929. Breslau, Mitt. Lehrstuhl Metallkunde, Techn. Hochsch. Breslau.)

EDENS.

E. Greulich und **G. Bedeschi**, *Technologische und metallographische Eigenschaften eines hochlegierten Chrom-Nickelstahles*. An einem hochlegierten Ni-Cr-Stahl mit 0,28% C, 33,61% Ni, 10,10% Cr wird der Einfluß eines Glühens bei Temp. bis zu 1200° nach einer Kaltverformung um 36,1% auf die mechan. Eigg. — Brinellhärte, Zerreißfestigkeit, Streckgrenze, Dehnung —, das Gefüge, die Korngröße u. die Carbidausbldg. untersucht. Es wird übereinstimmend eine starke Änderung der Eigg. bei einer Glüh-temp. von 665° festgestellt, was auf den Beginn der Rekrystallisation zurückgeführt wird. Oberhalb 1150° ändern sich wiederum die Eigg., was auf die Erscheinung der Einförmigkeit zurückgeführt wird. Die Korngröße nimmt zwischen 665 u. 1150° nach einer Hyperbelgleichung, über 1150° aber plötzlich sehr stark zu. — Die Fe- u. Cr-Carbide scheiden sich bei 700° aus der unterkühlten festen Lsg. im Austenit aus, um bei Temp. über 800° wieder in Lsg. zu gehen. Die einzelnen Vorgänge werden mathemat. verfolgt. (Arch. Eisenhüttenwesen 3. 359—63. Nov. 1929. Mannheim, Mitt. Vers.-Anst. Isolaticus A.-G.)

EDENS.

L. J. Stanbery, *Hitzebeständige Legierungen in Öfen*. Nach einer Besprechung der Gesichtspunkte bei der Auswahl von hitzebeständigem Material wird auf die Krystallisation im fl. u. festen Zustande sowie auf die Beeinflussung dieser Krystallisation durch Cr u. Ni eingegangen. Für hitzebeständige Stähle eignen sich solche, die bei Raumtemp. im austenit. Zustand sich befinden, was insbesondere durch Ni-Zusatz erzielt wird. (Fuels and Furnaces 1930. 1031—35. Aug.)

EDENS.

F. Hargreaves, *Wärmebehandlung, Kugeldruckhärte und Allotropie von Blei*. An fast ganz reinem Blei sowie an Pb-Legierungen mit sehr wenig Sn wird der Einfluß verschiedener Abschrecktemp. u. verschiedener Alterungsdauer nach dem Abschrecken auf die Brinellhärte untersucht. Dabei wird festgestellt, daß das abgeschreckte Blei in einem sehr instabilen Zustand sich befindet, da seine Härte sich stark ändert beim Lagern. Ferner werden Unstetigkeiten in der Härtekurve bei Abschrecktemp. von 187° u. 228° gefunden, die auf allotrope Umwandlungen zurückgeführt werden. (Metal Ind. [London] 37. 397—400. 24/10. 1930.)

EDENS.

F. Möller, *Über die Löslichkeit von Silber in Kupfer*. Es wird berichtet über Verss., die Löslichkeit von Ag in Cu durch Widerstandsmessungen an feinen Drähten bei verschiedenen Temp. zu ermitteln. Es wird festgestellt, daß die höchste Mischbarkeit bei einem Geh. von etwa 7% Ag liegt, ferner, daß mit sinkender Temp. die Löslichkeit stark abnimmt. Außerdem wird beobachtet, daß bei gleicher Vers.-Dauer das Gleichgewicht sich bei der Abkühlung vollkommener einstellt als beim Anheizen, da das bei der Abkühlung ausgeschiedene Ag sich zusammengeballt hat u. daher schwerer in Lsg. geht. Die Ergebnisse werden zu denen anderer Autoren in Beziehung gesetzt. Endlich wird eine Arbeitsweise vorgeschlagen, um auf röntgenograph. Wege die Entmischungslinie festzustellen. (Metall-Wirtschaft 9. 879—85. 24/10. 1930. Aachen, Mitt. Inst. Metallhüttenkunde u. Elektrometallurgie T. H. Aachen.)

EDENS.

F. Regler, *Materialuntersuchungen mit Röntgenstrahlen*. Die Elemente der Röntgenphysik u. die Methoden der Grob- u. Feinstrukturunters. werden (für prakt. Anforderungen) geschildert. Beispiele. Abbildungen. (Mikrochemie 8. Beiheft Nr. 2. 1—39. 1930. Wien.) SKALIKS.

B. P. Haigh, *Beziehungen zwischen chemischer Einwirkung und Ermüdung von Metallen*. Ausführliche Wiedergabe der C. 1929. II. 214 referierten Arbeit. (Vgl. auch C. 1930. II. 2568.) (Trans. Institution chem. Engineers 7. 29—48. 1929.) EDENS.

R. Mitsche, *Oberflächenbeschaffenheit und Zunderfestigkeit*. Für den beschriebenen Fall bietet eine Bearbeitung der Oberfläche nicht nur keinen erhöhten Schutz, sondern durch die Entformung der viel widerstandsfähigeren Gußhaut wird die Zunderfestigkeit verringert. Außerdem scheint damit die Überlegung, daß sich eine Schutzwirkg. durch eine Oberflächenbearbeitung nicht bis zu beliebig hohen Temp. auswirken wird, zumindest für den untersuchten Fall bestätigt zu sein. (Gießerei 17. 1047—48. 24/10. 1930.) KALPERS.

A. Lion, *Spritzguß*. Die Spritzgußform muß so gebaut sein, daß alle beweglichen Teile eine gute gegenseitige Führung aufweisen. Einguß u. Entlüftung müssen richtig angeordnet sein, u. zwar muß der Anschnitt aus strömungstechn. Gründen in den meisten Fällen als langgestreckte, nur wenige Zehntel Millimeter starke Rinne ausgebildet werden, deren Breite sich meist über die ganze Länge des Gußstückes erstreckt. Für die Güte des Gußstückes ist es von größter Bedeutung, wenn die Luft während des Gießens vollständig aus der Form austreten kann. Als Formwerkstoff kommen nur Eisenlegierungen in Frage. Formen für Al-Legierungen haben eine Lebensdauer von 10000—80000 Schuß. Die Kolbenspritzpumpen stellen die älteste Bauart der Spritzmaschinen dar. Für hochschmelzende Legierungen eignen sich nur Druckluftgießmaschinen. (Gießerei 27. 353—62. 1/7. 1930.) KALPERS.

E. A. Anderson und C. E. Reinhard, *Die Plattierung von Walzzink und Formguß aus Zinkbasislegierungen*. Vff. geben Bedingungen für einwandfreie Plattierungen von Zn-Gegenständen an. Zur Reinigung wird eine Lsg. von 45 g Na_3PO_4 pro Liter H_2O empfohlen, in welcher die Werkstücke als Kathode aufgehängt in $\frac{1}{2}$ —3 Minuten bei einer zur Gasentw. ausreichenden Stromstärke völlig von Fett befreit werden. Diese Reinigerlsg. muß durch mehrfaches Waschen in k. u. h. W. völlig entfernt werden. Sodann begünstigt eine schwache Ätzung der reinen Oberfläche in 1%,ig. K_2F_2 während 1 Minute eine einwandfreie u. gut haftende Plattierung. — Für jede Art Plattierung ist ein Grundüberzug von Ni (mindestens 0,0003 Zoll stark) vorteilhaft. Es wird hierfür ein Bad mit 75 g Ni-Salz, 113 g Na_2SO_4 , 13 g NH_4Cl , 15 g $\text{B}(\text{OH})_3$ pro Liter bei Zimmer-temp. u. einer Stromdichte von 12—18 Amp. pro Quadratfuß empfohlen (bei einer Anfangsstromdichte von 30 Amp., um Streifenbildg. zu verhindern). Die Acidität der Lsg. soll auf $\text{pH} = 5,8$ — $6,2$ gehalten werden u. kann ebenso wie der erforderliche Ni-Geh. (15 g pro Liter) durch Variierung der Anodenoberfläche reguliert werden. — Der Elektrolyt kann von gel. Verunreinigungen an Zn, Fe, Al prakt. vollkommen durch Zusatz von 7,5 g bas. NiCO_3 zum (auf 60° erhitzten) Elektrolyten langsames Abkühlen über Nacht u. Filtrieren gereinigt werden. — Fehlerhafte Ni-Plattierungen können durch eine Lsg. von 1 Teil H_2O , 2 Teilen H_2SO_4 , 1 Teil HNO_3 , $\frac{1}{16}$ Teil HCl entfernt werden. Bei kombinierten Cr-Ni-Überzügen müssen die Gegenstände als Anode in eine möglichst wasserfreie konz. H_2SO_4 eingehängt werden. — Eine glänzende Ni-Plattierung, welche keine fernere Bearbeitung erfordert, wird durch Zusatz von $\frac{1}{8}$ g Cd/Liter ins Sulfatbad erzielt, eignet sich aber wegen ihrer größeren Sprödigkeit nicht als Grundüberzug für eine spätere Chromierung. — Vff. geben einige Beispiele für das Überziehen der primär Ni-plattierten Gegenstände mit Cr, Ag, Au, Cu, Messing, Bronze, Cd. — Es wird darauf hingewiesen, daß einen sicheren Anhalt für die Korrosionsfestigkeit der Plattierungen nur die Prüfung in Außenatmosphäre gibt, daß dagegen das Salzsprühverf. zu Fehlschlüssen führen kann, wie am Beispiel der Cd-Plattierung gegenüber Zn gezeigt wird. (Brass World 26. 39—41. Metal Ind. [London] 37. 85—86. 1930.) COHN.

E. Krieg, *Das Verhalten von Materialien bei tiefen Temperaturen unter besonderer Berücksichtigung der Braunkohlenbetriebe*. Zusammenfassender Bericht an Hand der Arbeiten mehrerer Forscher über das Verh. von Eisen u. Stahl sowie verschiedener Metallegierungen bei tiefen Temp. Besprechung des Einflusses der Temp. auf die mechan. Eigg., insbesondere auf die Kerbzähigkeit u. auf das Auftreten von Gleitlinien im Gefüge. (Braunkohle 29. 937—47. 18/10. 1930. Halle a. d. S.) EDENS.

T. Liepus und H. Osterburg, *Die Einwirkung von Kühltönen auf Metalle*. Es wird die Einw. verschiedener Solelsgg., wie „Reinhartin“ (Lsg. komplexer Salze von CaCl_2 u. MgCl_2), neutraler u. alkal. CaCl_2 - sowie NaCl -Lsgg., ferner neutraler MgCl_2 -Lsgg. auf die Korrosion von Fe, Cu, Zn, Sn u. Al untersucht. Metallograph. Unterrs. u. Bestst. des Gewichtsverlustes, ferner Verfolgung der Farbenänderungen des Lösungsm. bilden die Grundlage der Unterrs. (Metall-Wirtschaft 9. 904—06. 31/10. 1930.) EDENS.

Harald Skappel, Peking, *Verfahren zur Aufbereitung von Erzen und Hüttenprodukten*. (D. R. P. 504 487 Kl. 1 a vom 26/2. 1924, ausg. 18/9. 1930. N. Prior. 26/2. 1923. — C. 1924. II. 399 [E. P. 211 883].) GEISZLER.

Ture Robert Haglund, Stockholm, *Eisenlegierungen*. Eisenoxydhaltige Rohstoffe werden mit Legierungen, besonders Eisenlegierungen (und Kohle) von Metallen verschmolzen, welche, wie Cr u. Mn, größere Affinität zum C haben als Fe. Die verwendeten Legierungen sollen an den Metallen, welche sich leichter mit C verbinden als Fe, reich sein, man nimmt z. B. 60—80%ig. Ferrochrom oder -mangan. Es soll eine Schlacke entstehen, welche ebenfalls an den als Reduktionsmitteln dienenden Metallen reich ist u. z. B. 60% Cr_2O_3 u. 20% SiO_2 enthält. (Schwz. P. 139 549 vom 6/2. 1928, ausg. 1/7. 1930. Schwed. Prior. 9/2. 1927.) KÜHLING.

Svenska Aktiebolaget Gasaccumulator, Lidingö, Schweden, *Gußeisen aus Schmiedeeisen- oder Stahlschrot*. Die Rohstoffe werden geschmolzen u. zu der Schmelze Kohle u. ein Stoff gegeben, welcher bei der Temp. des Bades ein Gas entwickelt, das die M. in eine Art Siedezustand versetzt, oder einen Stoff, welcher, wie Holz, unter den vorliegenden Bedingungen Kohle u. einen bei der herrschenden Temp. vergasenden Stoff bildet. (Schwz. P. 139 550 vom 26/6. 1929, ausg. 1/7. 1930. Schwed. Prior. 30/6. u. 28/7. u. 28/9. 1928.) KÜHLING.

Hartstoff-Metall Akt.-Ges. (Hametag), Deutschland, *Eisen- und Stahlpulver*. Fe, Stahl oder Stahllegierungen von gleichmäßiger Zus. (zweckmäßig Gußmetall) u. einem Kohlenstoffgeh. von höchstens 0,4% werden durch Hämmern, Walzen o. dgl. in Blatt-, Drahtform o. dgl., zweckmäßig in die Form von Drähten von 2 mm Dicke u. 10—20 mm Länge gebracht, in einer sauerstofffreien Atmosphäre von z. B. H_2 , N_2 oder, besonders, NH_3 auf Rotglut erhitzt u. auf mechan. Wege gepulvert. Die Erzeugnisse werden zur Herst. von Magnetkernen verwendet, besitzen große Permeabilität u. erleiden geringe Verluste durch Hysterese u. Foucaultströme. (F. P. 686 689 vom 16/12. 1929, ausg. 29/7. 1930. D. Prior. 18/12. 1928.) KÜHLING.

Etablissements Métallurgiques de Ris-Orangis, Frankreich, *Reinigen von Kupfer*. Das zu reinigende Cu wird in geschmolzenem Zustand mit CuO behandelt, wobei ohne Einleiten von Luft vorhandenes Pb, Sn u. Sb verschlacken. Die Schlacken werden mit Mischungen eines Alkalisulfides u. eines anderen Alkalimetallsalzes behandelt, das entstandene Cu_2S abgeröstet u. das Rösterzeugnis in einem neuen Kupferreinigungsvf. verwendet. (F. P. 686 641 vom 14/12. 1929, ausg. 29/7. 1930.) KÜHL.

Kali-Chemie Akt.-Ges., Berlin (Erfinder: Friedrich Rüsberg, Berlin-Niederschöneweide, und Paul Schmid, Berlin-Baumschulweg), *Aufschluß von Zirkonerzen*. (D. R. P. 509 514 Kl. 12 m vom 14/12. 1926, ausg. 9/10. 1930. — C. 1928. II. 1025 [E. P. 282 023].) DREWS.

Jean Charles Seailles, Frankreich, *Aufarbeitung aluminiumhaltiger Erze*, besonders Bauxit. Die zerkleinerten Erze werden entweder mit einer etwa 5%ig. Alkalilauge behandelt, welche die vorhandene SiO_2 , aber nur wenig Al_2O_3 löst, u. die filtrierten Rückstände z. B. nach BEYER auf Al_2O_3 verarbeitet, oder sie werden im Druckgefäß mit CaO u. W. erhitzt, u. das abfiltrierte, aus SiO_2 , Fe_2O_3 u. Calciumaluminat bestehende Erzeugnis mit verd. NaOH , welche die SiO_2 löst, aber das Calciumaluminat nicht angreift, behandelt, u. das letztere mittels Sodalsg. zersetzt. (F. P. 686 894 vom 13/3. 1929, ausg. 31/7. 1930.) KÜHLING.

Comp. de Produits Chimiques et Electrometallurgiques Alais, Froges et Camargue, Frankreich, *Elektrolytische Gewinnung von Aluminium*. Bei der bekannten Elektrolyse von Lsgg. von Al_2O_3 in Kryolith wird dieser ganz oder teilweise durch Mischungen von AlF_3 u. Na_2CO_3 ersetzt. Die Mengenverhältnisse von AlF_3 u. Na_2CO_3 können in weiten Grenzen schwanken. (F. P. 686 914 vom 15/3. 1929, ausg. 1/8. 1930.) KÜHLING.

Titan Co. A/S., Fredrikstad, Norwegen (Erfinder: P. Farup, Oslo), *Aufschließen eisenthaltiger Titanminerale*. (D. R. P. 510 200 Kl. 12 i vom 20/5. 1927, ausg. 17/10. 1930. N. Prior. 3/8. 1926. — C. 1927. II. 1616 [F. P. 623 720].) DREWS.

Cerro de Pasco Copper Corp., New York, übert. von: **Thomas H. Donahue**, East Chicago, *Reinigen von Wismut*. Das geschm. Metall wird mit Cl behandelt. Man arbeitet bei ca. 1200°F. Die sich auf der Metalloberfläche abscheidenden Verunreinigungen, wie Pb, Zn, Sn, Al, Cd, werden entfernt. (A. P. 1 778 292 vom 8/7. 1929, ausg. 14/10. 1930.)
DREWS.

Thomas Roberts and Co., London, übert. von: **Einar Haehre**, Oslo, *Silbergewinnung*. Metall. Ag in feiner Verteilung enthaltende Erze werden mit Stoffen, vorzugsweise H₂S oder Alkali- bzw. Ammoniumsulfid, welche das Ag mindestens oberflächlich in Ag₂S verwandeln, zweckmäßig unter gleichzeitiger Dampfteinw. behandelt, u. dann dem Schaumswimmverf. unterworfen. (A. P. 1 747 072 vom 15/2. 1928, ausg. 11/2. 1930. N. Prior. 19/9. 1927.)
KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Gießen von Magnesium und Magnesiumlegierungen in Sandformen*. Dem Formsand wird NH₄FHF, (NH₄)₂SiF₆, letzteres zweckmäßig in Mischung mit C₂O₄H₂, oder Gemische von NH₄F u. C₂O₄H₂, gegebenenfalls auch andere bekannte Schutzmittel, wie Schwefel, beigelegt. Es werden glatte, gegen zerstörende Einww. beständige Gußstücke erhalten. (F. P. 686 642 vom 14/12. 1929, ausg. 29/7. 1930. E. Prior. 19/12. 1928.)
KÜHLING.

Comp. de Produits Chimiques et Électrometallurgiques Alais, Froges et Camargue, Frankreich, *Legierungen*. Mg, Al u. gegebenenfalls Zn, Cu u. dgl. enthaltenden Legierungen werden Elemente, wie B, Ti, Zr o. dgl. beilegiert, welche sich leicht mit N₂ verbinden. Die Beilegierung erfolgt zweckmäßig in Ggw. von Fluoriden, z. B. in der Weise, daß das Doppelsalz 2 KF·TiF₃ in einem Bade von Al reduziert u. die entstandene Legierung von Al u. Ti mit Mg oder einer Legierung von Mg u. Al verschmolzen wird. Die Erzeugnisse haben ein sehr feinkörniges, dichtes Gefüge. (F. P. 686 855 vom 8/3. 1929, ausg. 31/7. 1930.)
KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Veredeln von Magnesiumlegierungen*, welche 80—90% Mg enthalten. Zwecks Erzielung gleichmäßiger Festigkeitseigg. werden die Legierungen bei mehr als 300° ausgeglüht. Es entstehen dabei gesätt. Mischkristalle durch Aufnahme von erstarrter Mutterlauge in die ungesätt. Mischkristalle. (Schwz. P. 139551 vom 8/7. 1926, ausg. 1/8. 1930.)
KÜHLING.

P-M-G. Metal Trust Ltd., übert. von: **Walter Machin, William Bouch o'Brien Goudilock und Uda de Berker**, London, *Kupferlegierungen*. Cu oder kupferreiche Legierungen werden mit vorher bereiteten Legierungen verschmolzen, welche 5—30% Fe, 10—70% Si, mindestens 20% Cu bzw. 30—70% Fe, 20—60% Cu, 10—50% Si u. gegebenenfalls 0,1—10% P sowie bis zu 15% Mn enthalten. Die Erzeugnisse sind leicht gießbar, besitzen gute mechan. Eigg. u. Bearbeitbarkeit. (A. PP. 1 777 174 vom 10/7. 1929, ausg. 30/9. 1930. E. Prior. 4/4. 1929 u. 1 777 192 vom 5/3. 1930, ausg. 30/9. 1930. E. Prior. 12/12. 1929.)
KÜHLING.

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin, übert. von: **General Electric Co.**, übert. von: **S. L. Hoyt**, Schenectady, *Herstellung von sehr harten Legierungen, besonders für Schneidwerkzeuge*, dad. gek., daß man die zu vereinigenden Stoffe, bestehend aus Wolframcarbid u. einem der Eisengruppe angehörigen Hilfsmetall, z. B. Co, Cu, innig mischt u. bei einem Druck von ca. 70 kg/qcm u. bei hohen Temp., 1300—1450°, behandelt. Der Bestandteil der Hilfsmetalle kann 25% betragen. Die anzuwendende Temp. soll unter der Schmelztemp. des Hilfsmetalls liegen. (Ung. P. 97 051 vom 31/3. 1928, ausg. 16/9. 1929. A. Prior. 6/4. 1927.)
G. KÖNIG.

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin, übert. von: **General Electric Co.**, Schenectady, übert. von: **Emery G. Gilson Colonie**, New York, *Herstellung von sehr harten Legierungen, besonders für Schneidwerkzeuge*, dad. gek., daß man W, C u. Hilfsmetall (Cu, Co) in Ggw. reduzierender Gase unter Druck u. hohen Temp. gleichzeitig aufeinander einwirken läßt u. so in einem Arbeitsgang die harte Legierung gewinnt. (Ung. P. 98 262 vom 31/3. 1928, ausg. 2/9. 1929. A. Prior. 28/4. 1927. Zus. zu Ung. P. 97 051; vorst. Ref.)
G. KÖNIG.

International de Lavaud et Mfg. Corp. Ltd., Toronto, Kanada, *Erhöhung der Lebensdauer von Stahlformen für Schleuderguß*, dad. gek., daß die Innenhaut der Stahlform ganz oder mindestens an den besonders beanspruchten Stellen vor der Benutzung künstlich aufgeraut oder mit haarfeinen Rissen versehen wird. — Zweckmäßig wird die Innenhaut zugleich mittels Sandstrahlgebläses oder durch Aufblasen von Stahl-schrot gehärtet. (D. R. P. 510 359 Kl. 31c vom 10/5. 1928, ausg. 18/10. 1930. A. Prior. 8/6. 1927.)
KÜHLING.

American Cyanamid Co., V. St. A., Härten von Metallen. Die zu härtenden Metalle werden in Bäder getaucht, welche aus dem Halogenid eines Erdalkalimetalls, vorzugsweise CaCl_2 , dem Halogenid eines Alkalimetalls, vorzugsweise NaCl , u. dem Cyanid eines Erdalkalimetalls, vorzugsweise $\text{Ca}(\text{CN})_2$ bestehen. Die Menge des CaCl_2 soll wenigstens 50% der Gesamtmenge des Bades, die Menge des $\text{Ca}(\text{CN})_2$ z. B. 450 g auf 40 kg der Halogensalzmischung betragen. Die Härtungsergebnisse sind besser als bei Verwendung von Alkalicyanidbädern. (F. P. 686 628 vom 13/12. 1929, ausg. 29/7. 1930.) KÜHLING.

Standard Electric A/S., Oslo, Bearbeiten von Metallgegenständen. Bei der Bearbeitung von Metallen oder Legierungen, z. B. in Pressen, hält man die Temp. an oder nahe an der eutekt. Schmelztemp., so daß der Zustand der gesätt. festen Lsg. während der gesamten Behandlungsdauer aufrecht erhalten bleibt. (N. P. 45 417 vom 16/12. 1924, ausg. 30/7. 1928. Zus. zu N. P. 44471; C. 1928. II. 2283.) DREWS.

Erwin Hofmann, Deutschland, Metallreinigung. Die zu reinigenden Metalle werden mit einer reduzierenden, aus Holzkohle, Borax, einem Erdalkalisulfid, besonders MgS , gegebenenfalls NH_4Cl u. NaOH bestehenden Mischung behandelt. Zur Herst. dieser M. werden die Einzelbestandteile (NaOH in Form von NaHCO_3) in geschmolzenes Colophonium eingetragen u. das Ganze nach dem Erkalten gepulvert. Das Verf. ist besonders für die Herst. von Buchdrucklettern von Bedeutung. (F. P. 686 810 vom 18/12. 1929, ausg. 31/7. 1930.) KÜHLING.

Aladar Pacz, Cleveland, Ohio, Färben von Metallen durch kathod. Behandlung derselben in einer Lsg. von Ammoniummolybdat unter Zusatz von NH_4 -Salzen, 1. gek. durch Verwendung einer l. Anode, insbes. aus Zn, unter Ausschluß von Sulfomolybdaten als Elektrolytzusatz. — 1 weiterer Anspruch. (D. R. P. 510 380 Kl. 48 a vom 30/10. 1927, ausg. 18/10. 1930.) DREWS.

Julius Rath, Lippstadt, Schützen von Eisen oder sonstigen Metallen gegen Korrosion, dad. gek., daß diese Teile in einem die Wrkg. der an sich bekannten Blitzschutz- bzw. Induktionsschutzerdung derart übertreffendem Maße geerdet werden, daß ein zwischen sie u. eine gute Erdleitung geschalteter Detektor oder sonstiger hochempfindlicher Empfangsapp. für drahtlose Wellen keine Antennenwrkg. des Fe oder der Metallteile erkennen läßt. (D. R. P. 509 820 Kl. 21 e vom 29/11. 1927, ausg. 14/10. 1930.) DR.

Soc. Continentale Parker, Clichy, Frankreich, Bäder für Rostschutzzwecke. Die Bäder bestehen aus Lsgg. der Phosphate mindestens eines Metalles in dem Intervall Mn bis Fe der elektr. Spannungsreihe, z. B. Mn, Zn, Cd oder Fe. Vorzugsweise verwendet man die primären Phosphate dieser Metalle, besonders das primäre Ferrophosphat. (Schwz. P. 139 197 vom 12/10. 1926, ausg. 16/6. 1930. A. Prior. 25/1. 1926.) KÜHLING.

IX. Organische Präparate.

Kurt Peters, Die Umwandlung des Methans in Acetylen. Zusammenfassender Vortrag über die theoret. Grundlagen der Umwandlung von CH_4 in C_2H_2 u. über die prakt. Verwirklichung dieser Rk. auf rein therm. Wege (vgl. C. 1929. II. 2145) u. durch elektr. Entladungen im Vakuum (vgl. C. 1930. II. 1308). (Ztschr. angew. Chem. 43. 855—60. 27/9. 1930. Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Kohlenforschung.) R. K. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Alkoholen. Acetylen oder solches enthaltende Gasmischungen, sowie Mischungen desselben mit seinen Homologen werden mit W.-Dampf über kondensierend wirkende Katalysatoren geleitet u. die so erhaltenen Kondensationsprodd. mit H_2 über hydrierend wirkende Katalysatoren bei einer Temp., die unterhalb der Temp. der Kondensationsrk. liegt. Als Katalysatoren für die Kondensation sind Al-Verbb. oder Verbb. der Metalle mit einem spezif. Gewicht über 4,4 der 2.—7. Gruppe des period. Systems mit Ausnahme des As geeignet. Z. B. wird Acetylen mit W.-Dampf bei 90° beladen u. über ZnO, das auf Silicagel niedergeschlagen ist, bei 380° geleitet. Die Rk.-Prodd. werden anschließend mit H_2 über feinverteiltes Ni bei 200° geführt. Das Kondensat enthält A. u. geringe Mengen Acetaldehyd u. Essigsäure. (E. P. 334 223 vom 23/2. 1929, ausg. 25/9. 1930.) R. HERBST.

Dr. Alexander Wacker Gesellschaft für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., München, Herstellung von aluminiumchloridhaltigen Aluminiumalkoholaten. Al wird in Ggw. eines indifferenten Lösungsm. mit einem Alkohol, wie A. oder seinen Homologen, u. elementarem Chlor oder an Al Chlor abgebenden Chlorverbb., wie HCl,

behandelt. Z. B. wird trockenes Chlor auf eine Mischung von 25 g Al-Spänen, 200 g Essigester u. 105 g absol. A. bei Siedetemp. zur Einw. gebracht. Das Einleiten des Chlors erfolgt so, daß nach 8 Stdn. 6 g Chlor unter Bldg. von $AlCl_3$ verbraucht sind. Chlorsubstitutionsprodd. werden hierbei nur in Spuren gebildet. Das entstandene $AlCl_3$ -haltige *Al-Alkoholat* ist ein wirksamer Katalysator für die Umwandlung von *Acetaldehyd* in *Essigester*. Bei Anwendung eines Überschusses von Al entsteht krystallalkoholfreies *Al-Alkoholat*. (E. P. **334 820** vom 7/1. 1930, ausg. 2/10. 1930. F. P. **688 077** vom 13/1. 1930, ausg. 19/8. 1930. D. Prior. 13/6. 1929.) R. HERBST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Acetaldehyd*. Für die katalyt. Darst. von *Acetaldehyd* aus *Acetylen* u. W.-Dampf werden als Katalysatoren Al-Oxyd, das durch dehydrierend wirkende Zusätze, wie Oxyde, Sulfide, Selenide usw. von Schwermetallen oder die Schwermetalle selbst der I. oder S. Gruppe des period. Systems oder andere Verbb. dieser für sich oder in Mischung untereinander, aktiviert ist, oder Verbb. des W, ausgenommen solche mit Fe, insbesondere Oxyde u. komplexe Säuren des W. verwendet. Die günstigsten Arbeitstemp. liegen bei 300—400°. Z. B. wird ein Gemisch aus 400 l *Acetylen* u. 2000 g W.-Dampf stündlich über 500 g einer Kontaktmasse aus 6,5 g Ni-Oxyd u. 500 g Al-Oxyd, aufgetragen auf Bimsstein, bei 400° geleitet; pro Stde. werden 115 g *Acetaldehyd* gebildet. — Wird bei 300° ein Gemisch von 1 Mol. *Acetylen* u. 6 Moll. W.-Dampf über mit Kieselwolframsäure getränkte Tonscherben geleitet, so setzen sich 20—30% des *Acetylens* zu *Acetaldehyd* um. (F. P. **688 047** vom 11/1. 1930, ausg. 18/8. 1930. D. Prior. 12/1. 1929 u. 25/1. 1929.) R. HERBST.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, und **George Frederick Horsley**, Norton-on-Tees, England, *Herstellung von Acetaldehyd aus Acetylen*. *Acetylen* wird mit dem 2—10fachen Vol. W.-Dampf bei 300—350° über Katalysatoren geleitet. Ein besonders wirksamer Katalysator ist hierbei Zinkoxyd, das durch Hinzufügen einer geringen Menge Molybdänsäure oder eines Molybdates, etwa in der Größenordnung von 1% des Zinkoxydgewichtes, aktiviert worden ist. Es werden 25% des *Acetylens* in *Acetaldehyd* umgewandelt ohne Bldg. wesentlicher Mengen von Nebenprodd.; die Aldehydausbeute, berechnet auf verbrauchtes *Acetylen*, beläuft sich auf 98%. (E. P. **334 427** vom 21/10. 1929, ausg. 25/9. 1930.) R. HERBST.

Holzverkohlungs-Industrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Essigsäure aus Acetaldehyd* durch Oxydation mittels O_2 oder O_2 -haltiger Gase im Überschuß bei 55—80°, insbesondere bei 60—75°. — In das Rk.-Gefäß werden stündlich 79,2 kg *Acetaldehyd* u. 170 cbm Luft bei 70° eingeleitet. Die abziehenden Gase werden in einem Absorptionsturm von der Essigsäure u. durch Waschen mit W. vom *Acetaldehyd* befreit. Der *Acetaldehyd* wird nach dem Austreiben wieder in das Rk.-Gefäß zurückgeleitet. Es werden 97% *Essigsäure* (95%ig) gewonnen. (F. P. **687 789** vom 7/1. 1930, ausg. 13/8. 1930. D. Prior. 26/2. 1929.) M. F. MÜLLER.

Herbert Langwell, Epsom, Surrey, England, *Herstellung von aliphatischen Säuren und anderen Gärungsprodukten* aus cellulosehaltigem Material, durch Neutralisation der entstandenen Säure mit NH_3 u. Zers. der NH_4 -Salze mittels Kalk oder $CaCO_3$. Die erhaltene noch unreine Fl. wird teilweise verdampft, wobei das gel. NH_3 ausgetrieben wird; dann wird filtriert u. die Fl. zu einem neuen Gärungsansatz benutzt. Die Reinigung u. Wiederverwendung wird fortgesetzt, bis eine genügend konz. *Ca-Acetatslg.* erhalten wird. Das *Ca-Acetat* wird durch Umsetzung mit Na_2CO_3 in *Na-Acetat* oder mit H_2SO_4 in *Essigsäure* verwandelt. (E. P. **334 900** vom 11/6. 1929, ausg. 9/10. 1930.) M. F. MÜLLER.

Imperial Chemical Industries, Ltd., London, **Harry Hepworth**, Cheam, Surrey, und **Fred Davison Leicester**, Sutton, St. Helens, Lancaster, *Herstellung von Essigsäureanhydrid* durch Überleiten eines *Essigsäure*, *Essigsäureanhydrid* u. W.-Dampf enthaltenden Dampfgemisches über akt. Kohle. — Ein Gemisch von 45,6% *Essigsäureanhydrid*, 45,2% *Essigsäure* u. 9,2% W.-Dampf wird über 270 g trockene akt. Kohle in einem Aluminium-U-Rohr bei 140° geleitet. Dabei strömt W. mit 1,5% *Essigsäuregeh.* durch die Kohle. Wenn die Kohle halbgesätt. ist, wird das Durchleiten abgebrochen. Das absorbierte *Essigsäure*-*Essigsäureanhydrid*gemisch wird aus der Kohle zunächst bei 10 mm Druck bis 150° u. später bei 1 mm bis 300° abdest. (E. P. **334 986** vom 4/7. 1929, ausg. 9/10. 1930.) M. F. MÜLLER.

Henry Dreyfus, London, *Herstellung von aliphatischen Säureanhydriden*, insbesondere von *Essigsäureanhydrid* durch therm. Zers. der Säuredämpfe unter Überleiten über erhitzte Füllkörper, bestehend aus Cu oder anderen Metallen, von ähnlich

hoher Wärmeleitfähigkeit, bei Temp. von 400—700°. Als Füllkörper dienen z. B. Stücke oder Drehspäne aus Cu. (E. P. 334 533 vom 1/6. 1929, ausg. 2/10. 1930.)
M. F. MÜLLER.

Commercial Solvents Corp., übert. von: **Charles Bogin** und **Carson W. Simms**, Terre Haute, Indiana, *Herstellung von α -Oxy-isobuttersäureestern* höher molekularer Alkohole durch Umesterung. — 12 g α -Oxy-isobuttersäureäthylester, 15 g n-Butylalkohol u. 0,25 g H₂SO₄ (95%ig) werden auf 80—150° erhitzt. Dabei entweicht A. u. es bildet sich α -Oxy-isobuttersäure-n-butylester. In gleicher Weise entsteht der entsprechende Isobutylester. (A. P. 1 775 636 vom 12/5. 1928, ausg. 16/9. 1930.) M. F. MÜ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Reinhold Fick** und **Fritz Nicolai**, Ludwigshafen a. Rh.), *Herstellung von Cyanwasserstoff* gemäß D. R. P. 485 989; C. 1930. I. 435, dad. gek., daß man hier an Stelle von Formamid Ammoniumformiat oder Gemische aus Ammoniumformiat u. Formamid mit oder ohne Zusatz von Ameisensäure oder Ameisensäure allein verwendet. (Hierzu vgl. E. P. 220 771; C. 1925. I. 575.) (D. R. P. 510 407 Kl. 12 k vom 1/5. 1923, ausg. 18/10. 1930. Zus. zu D. R. P. 485 989; C. 1930. I. 435.)
DREWS.

Gesellschaft für Kohlentechnik m. b. H., Dortmund-Eving, *Gewinnung von Cyanwasserstoff bzw. Cyanprodukten durch Oxydation von Rhodanammoniumlauge* mit Salpetersäure bei gleichzeitiger Verarbeitung der Oxydationsrückstände auf Düngemittel unter Neutralisation mit NH₃, dad. gek., daß die Gewinnung des CNH im Anschluß an die Fabrikation der HNO₃ durch Verbrennung von NH₃ erfolgt, wobei die nitrosen Gase aus der Oxydation des CN·S·NH₄ in der Salpetersäureanlage mit verarbeitet werden. — Als Rohstoffe dienen die bei der Verarbeitung von Destillationsgasen bituminöser Brennstoffe entstehenden Rhodanlauge. (D. R. P. 509 935 Kl. 12k vom 8/6. 1929, ausg. 14/10. 1930.)
KÜHLING.

Soc. d'Études Chimiques pour l'Industrie und **Édouard de Luserna**, Schweiz, *Erdalkalicyanamid*. Erdalkalicarbonate oder -oxyde, vorzugsweise gefälltes CaCO₃, werden mit gepulverter Kohle, zweckmäßig Holzkohle, gemischt u. die Mischungen im Strom von gasförmigem NH₃ erhitzt. Gegenüber dem bekannten Erhitzen von kohlefreien Erdalkalicarbonaten im Ammoniakstrom wird eine starke Erhöhung des Geh. der Erzeugnisse an Cyanamid erzielt. (F. P. 687 129 vom 23/12. 1929, ausg. 5/8. 1930. D. Prior. 24/12. 1930.)
KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Calciumcyanamid*. Bei der an sich bekannten Gewinnung von CaCN₂ aus (NH₂·CO·O)₂Ca werden die sehr schlechten Ausbeuten durch möglichst weitgehende Ausschaltung schädlicher Gase u. Dämpfe erheblich verbessert. Man arbeitet z. B. unter vermindertem Druck in strömendem NH₃, CO, N₂ o. dgl. (F. P. 686 935 vom 19/12. 1929, ausg. 1/8. 1930. D. Prior. 24/12. 1928.)
KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Harnstoff oder diesen enthaltenden Gemischen* aus Ammoniumcarbamat durch Erhitzen auf 150 bis 250° in Ggw. von fl. NH₃ oder Carbamate liefernden Prodd., wie NH₄-Carbonat oder NH₄-Bicarbonat. — 1 Teil Ammoncarbamat wird mit 5 Teilen fl. NH₃ in einem geschlossenen Gefäß, das mit Monelmetall ausgekleidet ist u. zu ³/₄ des Inhalts gefüllt ist, 1 Stde. auf 150° erhitzt. Nach dem Abkühlen des Rk.-Gemisches auf Zimmertemp. u. nach dem Verdampfen des fl. NH₃ unter vermindertem Druck wird ein Rk.-Prod. erhalten, das aus prakt. reinem Harnstoff in 95% Ausbeute besteht. — 1 Teil Ammoniumcarbamat, 2 Teile Calciumcarbamat u. 5 Teile fl. NH₃ werden 1 Stde. auf 160° in einem geschlossenen Gefäß erhitzt. Nach dem Abkühlen u. Ablassen des Druckes wird ein Gemisch, bestehend aus 47% Harnstoff u. 53% CaCO₃ erhalten. — 1 Teil NH₄HCO₃ wird mit 7 Teilen fl. NH₃ auf 150° bei 400 at erhitzt. Dabei bildet sich NH₂·COONH₄ als Zwischenprod., das in Harnstoff umgewandelt wird. Nach dem Abkühlen des Rk.-Gemisches u. nach dem Verdampfen des fl. NH₃ wird fast reiner Harnstoff in 94% Ausbeute gewonnen. (E. P. 334 564 vom 2/4. 1929, ausg. 2/10. 1930.)
M. F. MÜLLER.

Richard Gärtner und **Hugo Stoltzenberg**, Deutschland, *Herstellung von Anilinsalz und den Salzen anderer aromatischer Amine* aus ihren Lsgg. mittels Zerstäubungstrocknung. — Z. B. werden 2510 kg HCl von 19—20° Bé zu 1830 kg Anilinöl gegeben, worauf die Lsg. unter Ausnutzung der Rk.-Wärme der Zerstäubungstrocknung unterworfen wird. Man erhält je nach der Größe der Apparatur in 8—24 Stdn. 2500 kg Anilinsalz in Form eines sandigen oder staubfeinen weißen Pulvers. In ähnlicher Weise

wird das *Hydrochlorid des Aminophenols* hergestellt. (F. P. 683 121 vom 11/10. 1929, ausg. 6/6. 1930. D. Prior. 24/10. 1928.) NOUVEL.

Georg Lockemann, Berlin-Grünwald, *Verfahren zur Darstellung N-dialkylierter aromatischer Amine*, dad. gek., daß man fertige sekundäre aliph.-aromat. Amine nach dem Verf. des Hauptpatents 491 856 (C. 1930. II. 982) mit den höheren Homologen des CH₂O behandelt. — Z. B. gibt man zu einer h. Lsg., von 12,1 Teilen *Monoäthylanilin* in 300 Teilen 20%ig. H₂SO₄ allmählich eine Lsg. von 4,4 Teilen *Acetaldehyd* u. gleichzeitig 30 Teile Zn-Staub, dem etwas CuSO₄ beigemischt ist. Nach Beendigung der H₂-Entw. wird alkal. gemacht u. das *N-Diäthylanilin* abgetrennt. Ausbeute 93%. — In ähnlicher Weise wird aus *p-Methylaminobenzanilid* u. *Acetaldehydammoniak* das *N,p-Methyläthylaminobenzanilid* (farblose Nadeln, F. 135—136°, ll. in w. A., Essigester, Bzl., CHCl₃, wl. in Ä. u. Lg.) in 90% Ausbeute erhalten. (D. R. P. 503 113 Kl. 12 q vom 30/7. 1924, ausg. 19/7. 1930. Zus. zu D. R. P. 491 856; C. 1930. II. 982.) NOUVEL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Aldehyden*. CO wird bei erhöhtem Druck in Ggw. von AlCl₃, das durch eine geringe Menge von wasserfreiem Ti-Chlorid, 1% u. weniger, gegebenenfalls in Mischung mit anderen wasserfreien Metallchloriden, wie FeCl₃, aktiviert worden ist, zur Einw. auf neutrale arom. Verb. gebracht. Z. B. wird CO in eine Mischung von 100 Teilen AlCl₃, 1 Teil Ti-Chlorid u. 190 Teilen Bzl., die sich in einem Rührautoklaven befindet, bei 30—35° eingeleitet, bis der Druck bei 60 at konstant bleibt. Es bildet sich *Benzaldehyd*. In ähnlicher Weise werden aus CO u. *Toluol* *p-Toluylaldehyd*, aus CO u. *Chlorbenzol* *p-Chlorbenzaldehyd* erhalten. (E. P. 334 009 vom 4/7. 1929, ausg. 18/9. 1930.) R. HERBST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Friedrich Hans**, Wiesdorf), *Darstellung von aromatischen Carbonsäuren und ihren Substitutionsprodukten*, 1. dad. gek., daß man in Abänderung des Verf. des Hauptpat. an Stelle von Nitrobenzaldehyden hier andere arom. Aldehyde oder ihre Substitutionsprodd. in alkal. Aufschlammung mit Luft oder anderen O-haltigen Gasen behandelt. — 2. daß man die Rk. unter Zusatz eines Katalysators ausführt. — Z. B. erhält man durch Einblasen von Luft in ein Gemisch von 106 Teilen *Benzaldehyd* u. 80 Teilen NaOH, gel. in 50 Teilen W., unter Zusatz von 2 Teilen FeSO₄ in der Siedehitze fast quantitativ *Benzoesäure*. In gleicher Weise lassen sich oxydieren: *Chlorbenzaldehyd*, *2,6-Dichlorbenzaldehyd*, *p-Diäthylamino-o-chlorbenzaldehyd*, *m-Oxybenzaldehyd*. (D. R. P. 506 438 Kl. 12 o vom 5/2. 1926, ausg. 4/9. 1930. Zus. zu D. R. P. 494 110; C. 1930. II. 2830.) ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung einer halogenierten Arylthioglykolsäure*. (Schwz. PP. 138 760 u. 138 761 vom 14/3. 1928, ausg. 2/6. 1930. D. Prior. 18/3. 1927. Zuss. zu Schwz. P. 131 360; C. 1929. II. 3622. — C. 1929. II. 352 [E. P. 287 178].) NOUVEL.

Schering-Kahlbaum A.-G., Berlin (Erfinder: **Hans Jordan**, Berlin-Steglitz), *Verfahren zur gleichzeitigen Darstellung von Methylisoalkenylphenolen und Cumaranen*. (D. R. P. 501 723 Kl. 12 o vom 30/6. 1926, ausg. 15/7. 1930. — C. 1929. I. 2822 [A. P. 1 679 664].) NOUVEL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung cyclischer Kohlenwasserstoffe*. *Acetylen* oder Mischungen desselben mit seinen Homologen oder *aliph. Aldehyde* oder Mischungen der letzteren mit den genannten KW-stoffen werden, gegebenenfalls mit H₂, über kondensierend wirkende Katalysatoren u. die so erhaltenen Reaktionsprodd. mit H₂ über Hydrierungskatalysatoren bei einer Temp., die unterhalb der Temp. der Kondensationsrk. liegt, geleitet. Als Katalysatoren für die Kondensation sind Al-Verbb. oder Verbb. der Metalle mit einem spezif. Gewicht über 4,4 der 2. bis 7. Gruppe des Period. Systems mit Ausnahme des As geeignet. Z. B. wird eine Mischung aus 1 Teil Acetylen u. 2 Teilen H₂ bei 450° über ZnCl₂, das auf Silicagel fein verteilt ist, u. anschließend bei etwa 200° über ein verteiltes Ni geleitet. Im Kondensat der Reaktionsprodd. sind etwa 25% *hydriertes Bzl.* vorhanden. (E. P. 334 203 vom 23/2. 1929, ausg. 25/9. 1930.) R. HERBST.

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), Berlin, übert. von: **Hans Jordan**, Berlin-Steglitz, *Herstellung von Hydrierungsprodukten kernalkylierter Phenole*. (A. P. 1 771 089 vom 5/7. 1927, ausg. 22/7. 1930. D. Prior. 14/7. 1926. — C. 1929. II. 96 [E. P. 274 439, Schwz. P. 129 783].) SCHOTTLÄNDER.

Karl Friedrich Schmidt und **Philipp Zutavern**, Ludwigshafen a. Rh., *Herstellung von Iminoäthern*. (E. P. 331 947 vom 19/4. 1929, ausg. 7/8. 1930. — C. 1930. I. 2797 [F. P. 673 628; KNOLL A.-G.].) ALTPETER.

Schering-Kahlbaum Akt.-Ges., Berlin, *Herstellung von Monobrommenthan* durch Einw. von Brom auf Menthan in Ggw. von Jod. — 21 Teile *Menthan* werden in Ggw. von einigen Körnchen Jod mit 24 Teilen Brom bei 0° versetzt. Dabei spaltet sich HBr ab. Das Rk.-Prod. wird mit W. u. Na₂CO₃-Lsg. gewaschen u. im Vakuum dest. Das Monobrommenthan geht bei 15 mm zwischen 90 u. 130° über. Bei nochmaligem Destillieren zwischen 115 u. 120°. (E. P. 334474 vom 24/12. 1929, ausg. 25/9. 1930. D. Prior. 31/12. 1928.)

M. F. MÜLLER.

Rheinische Kampfer-Fabrik G. m. b. H., Düsseldorf-Oberkassel, übert. von: **Karl Schöllkopf und Arthur Serini**, *Verfahren zur Darstellung von inaktivem Menthol*. Die Isomeren des inakt. Menthols werden mit Erdalkalimetallmentholaten einschl. des Al u. Mg auf Temp. über 100° erhitzt. — 100 Teile fl. inakt. Isomenthol, F. 12—14°, werden mit 10 Teilen Ca-Äthylat (Ca-Methylat, Ca-Isopropylat, Mg-Isopropylat, Al-Äthylat, Al-Methylat, Al-Isopropylat) auf etwa 180° erhitzt. Der infolge Bldg. von Ca-etc. Mentholat frei werdende Äthyl- etc. Alkohol dest. hierbei ab. Man erhitzt etwa 24 Stdn. u. dest. das Rk.-Prod. mit W.-Dampf. Das Dest., welches ein Gemisch von Mentholen einschl. inakt. Menthols (Racemat des natürlichen Menthols) ist, kann durch Ausfrieren oder durch fraktionierte Dest. auf inakt. Menthol verarbeitet werden. Man erhält zunächst das techn. verwertbare rohe inakt. Menthol. Ausbeute ca. 60%. Dieses kann durch Überführen in Ester oder Estersäuren, Krystallisation u. Verseifung der Ester gereinigt u. in einer Ausbeute von ca. 40% erhalten werden. Die von dem inakt. Menthol getrennten Isomeren können erneut einer Behandlung mit Metallmentholaten unterworfen werden. — 100 Teile inakt. Neomenthol, F. 51—52°, saures Phthalat, F. 177°, werden mit 10 Teilen Al-Äthylat auf etwa 180° erhitzt. Der frei werdende Äthylalkohol wird dabei abdest. Nach 24-stdn. Erhitzen wird das nicht an Al gebundene Menthol im Vakuum abdest. u. daraus das inakt. Menthol isoliert. (D. R. P. 495 958 Kl. 12 o vom 28/12. 1926, ausg. 16/4. 1930. A. P. 1 773 500 vom 29/6. 1927, ausg. 19/8. 1930.)

M. F. MÜLLER.

Schering-Kahlbaum Akt.-Ges., Berlin, *Herstellung von Thymol und Menthol*. (Holl. P. 22 189 vom 25/1. 1928, ausg. 15/7. 1930. D. Prior. 22/2. 1927. — C. 1929. I. 2823 [A. P. 1 706 784, F. P. 648 319].)

SCHOTTLÄNDER.

Imperial Chemical Industries Ltd., England, *Herstellung von Triarylcarbinolen*. Ein Gemisch aus einer halogenierten arom. Verb. u. einem Diarylketon, das keine reaktionsfähigen Gruppen enthält, wird allmählich zu einer Suspension eines Alkali-metalls oder einer Legierung eines solchen in einem w. Suspensionsmittel gegeben, wobei nach Beginn der Rk. die äußere Wärmezufuhr abgestellt wird. Z. B. werden 46 Teile Na unter Rühren in 150 Teile Bzl. eingetragen, worauf bis zum Kp. des Bzl. erwärmt wird. Alsdann wird allmählich eine Mischung aus 182 Teilen Benzophenon u. 128 Teilen p-Chlortoluol, die gegebenenfalls mit etwas Bzl. verd. sein kann, hinzugegeben. Nach Zugabe der ersten 20 Teile etwa geht die Rk. ohne weitere Wärmezufuhr von außen vor sich. Es wird *Diphenyl-p-tolylcarbinol* vom F. 72—73° gebildet. In ähnlicher Weise werden erhalten *Phenyl-di-p-tolylcarbinol* aus Di-p-tolylketon u. Brom-bzl., *Triphenylcarbinol* aus Benzophenon u. Chlorbzl., *4-Methoxytriphenylcarbinol* aus Benzophenon u. p-Chloranisol, *Diphenyl-α-naphthylcarbinol* aus Phenyl-α-naphthylketon u. Brombzl., *4,4'-Dimethoxytriphenylcarbinol* aus 4-Methoxybenzophenon u. p-Chloranisol. (F. P. 687 316 vom 27/12. 1929, ausg. 7/8. 1930. E. Prior. 1/1. 1929.)

R. HERBST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Richard Michel**, Uerdingen a. Rh., *Herstellung von Kondensationsprodukten von Olefinen mit wenigstens 3 C-Atomen mit Naphthalinkohlenwasserstoffen*. (A. P. 1 767 302 vom 14/8. 1928, ausg. 24/6. 1930. D. Prior. 22/8. 1927. — C. 1930. I. 3723 [E. P. 295 990].) DERSIN.

General Aniline Works, Inc., New York, übert. von **Wilhelm Eckert** und **Heinrich Greune**, Höchst a. M., *Herstellung von Derivaten der 1,4,5,8-Naphthalimtetra-carbonsäuren*. (A. PP. 1 765 661/2 vom 27/1. 1927, ausg. 24/6. 1930. D. Prior. 9/2. 1926. — C. 1927. II. 337 [E. P. 265 964].)

FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Myrtil Kahn**, Köln, **Wilhelm Scheps**, Leverkusen, und **Ludwig Zeh**, Wiesdorf), *Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten der aromatischen Reihe*, dad. gek., daß man Oxybenzylhalogenide oder Oxybenzylalkohole oder ihre Äther auf arom. KW-stoffe oder solche Substitutionsprod. der letzteren einwirken läßt, die weder bas. noch ausgesprochen saure Eigg. besitzen. — Z. B. werden 5 g ZnCl₂ u. 20 g ω-Chlormethyl-o-kresotinsäure (I) in 200 g Bzl. eingetragen. Man erhitzt, bis die HCl-Entw. beendet

ist, gibt 100 cem 10%_{ig}. Na₂CO₃-Lsg. zu, dest. das Bzl. mit W.-Dampf ab u. fällt mit Säure die *3-Methyl-4-oxydiphenylmethan-5-carbonsäure*, die über das Na-Salz gereinigt u. aus W. umkristallisiert wird (Prismen, F. 147°). — In ähnlicher Weise werden folgende Verbb. hergestellt: *4'-Methyl-3-methyl-4-oxydiphenylmethan-5-carbonsäure* (Prismen, F. 166°) aus I u. *Toluol*, *Naphthyl-3-methyl-4-oxypheylmethan-5-carbonsäure* (Nadeln, F. 190—193°) aus I u. *Naphthalin*, *1'-Chlornaphthyl-3-methyl-4-oxypheylmethan-5-carbonsäure* (Tafeln, F. 232—234°) aus I u. *1-Chlornaphthalin* sowie *Naphthyl-4-oxypheylmethan-5-carbonsäure* (Nadeln, F. 169—170°) aus *Athoxymethylsalicylsäure* u. *Naphthalin*. — Statt ZnCl₂ können auch AlCl₃, H₂SO₄ oder Zn-Staub als Kondensationsmittel benutzt werden. Die Prodd. dienen zur Herst. von *pharmazeut. Substanzen* u. *Farbstoffen*. (D. R. P. 500 438 Kl. 12 q vom 2/10. 1926, ausg. 2/7. 1930.) NOUVEL.

General Aniline Works, Inc., New York, übert. von: **Otto Nicodemus** und **Walter Berndt**, Höchst a. M., *Herstellung von cyclischen Kohlenwasserstoffen*. Zu den Ref. nach E. P. 251 270 usw.; C. 1928. II. 1821, E. P. 258 553; C. 1929. II. 98, F. P. 614 959; C. 1929. II. 797, D. R. P. 481 819; C. 1930. I. 1053 ist folgendes nachzutragen: Durch Überleiten von *o-Tolyl-5-acenaphthen-carbinol* (F. 145°, l. in H₂SO₄ mit indigoblauer Farbe) mit Luft im Vakuum über akt. Kohle bei 320—340°, wobei infolge der Zersetzlichkeit des Ausgangsstoffes die h. Zone schnell durchströmt werden muß, entsteht *4,5-Naphthoacenaphthen*, hellgelbe Blättchen, F. 191°, l. in H₂SO₄ mit rötlich violetter Farbe u. starker Fluorescenz; Ausbeute 35%_o der Theorie. — *2-Methyl-anthracen* wird auch beim Überleiten von *Benzoyl-m-xylol* über mit W.-Dampf aktivierte Kohle bei 380—400° erhalten. (A. PP. 1 776 924, 1 776 925 vom 20/4. 1926, ausg. 30/9. 1930. D. Priorr. 24/4. bzw. 22/6. 1925.) ALTPETER.

Georg Schroeter und **Alexander Glusckhe**, Berlin, *Darstellung von alicyclischen Lactonen hydroaromatischer polycyclischer Kohlenwasserstoffreihen*. (D. R. P. 508 482 Kl. 12o vom 15/10. 1926, ausg. 2/10. 1930. — C. 1929. II. 2502 [F. P. 659119].) M. F. Mü.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von o-Oxyfluoren-carbonsäuren* durch Einw. von CO₂ unter Druck auf Oxyfluoren in Ggw. von Alkalien. — Z. B. werden 115 Teile *2-Oxyfluoren* mit 350 Teilen KHCO₃ fein gemahlen u. unter Zusatz von Glasperlen in einem Autoklaven mit CO₂ 20 Stdn. unter 40 at Druck auf 170° erhitzt. Nach dem Abkühlen löst man das Rk.-Prod. in W., filtriert u. säuert an. Man erhält eine gelbgefärbte M., die abgesaugt, gewaschen u. getrocknet wird. Durch Krystallisation aus A. lassen sich aus ihr 2 Säuren gewinnen, zu 60% die *2-Oxyfluoren-3-carbonsäure* (grau, ll. in A., F. 256—260° unter Zers.) u. zu 40% die *2-Oxyfluoren-1-carbonsäure* (gelb, ll. in A., F. 236—240° unter Zers.). Mit FeCl₃ geben beide Säuren Blaufärbung. Das *o-Anisidid* der *2-Oxyfluoren-3-carbonsäure* schm. bei 157°. (E. P. 330 305 vom 6/3. 1929, ausg. 3/7. 1930.) NOUVEL.

General Aniline Works, Inc., New York, übert. von: **Julius von Braun** und **Otto Bayer**, Frankfurt a. M., *Katalytische Reduktion von Anthrachinonverbindungen*. Zu dem Ref. nach E. P. 248 759; C. 1927. II. 1087 ist nachzutragen: Einer in einem Autoklaven befindlichen Lsg. von 104 Teilen *Anthrachinon* in der gleichen Menge Amylalkohol, Dekahydronaphthalin, Dimethylanilin o. dgl. werden 4 Teile eines Katalysators zugesetzt, der durch Fällen einer Lsg. der Sulfate von Ni, Co u. Cu im Verhältnis 80:20:3 mit Soda erhalten wurde, u. bei 150° 2 Teile H₂ eingeleitet. Das Rk.-Prod. ist reines *Anthron* vom F. 163—165°. In ähnlicher Weise werden erhalten: Aus 1,4-Dimethylantrachinon, *1,4-Dimethylantrachinon* (aus A. farblose Nadeln, F. 112°, am Licht rot werdend), aus *2,3-Tetramethylenanthrachinon*, erhältlich aus Tetrahydronaphthalin u. Phthalsäureanhydrid, *2,3-Tetramethylenanthranol* (aus Bzl. gelbe Nadeln, F. 141°), aus 1-Nitro-2-methylantrachinon *1-Amino-2-methylantrachinon* (aus A. goldgelbe Blättchen, F. 117°). Bei weiterer Hydrierung bei 160—170° entstehen kernhydrierte Prodd., z. B. aus Anthrachinon Tetra- u. Octahydroanthranol, aus 1,4-Dimethylantrachinon vermutlich *1,4-Dimethyl-5,6,7,8-tetrahydroanthranol* (aus PAe. weiße Nadeln, F. 104—106°, oxydierbar zu einem Chinon) u. *1,4-Dimethyloctahydroanthranol* (aus Lg. farblose Nadeln, F. 83—84°), aus 2,3-Tetramethylenanthrachinon *2,3,6,7-bis-Tetramethylen-a-naphthol* (aus Eg. gelbliche Nadeln, F. 159°), *Tetrahydronaphthacen* (aus KW-stoffen grüngelbe Blättchen, F. 235°), *Dekahydronaphthacen* vom F. 82° u. *Perhydronaphthacen*, F. ca. 50°, aus 2-Oxyanthrachinon *2-Oxy-octahydroanthranol* (aus Bzn. farblose Nadeln, F. 164°). (A. P. 1 751 670 vom 27/2. 1926, ausg. 25/3. 1930. D. Priorr. 3/3. 1925. A. PP. 1 758 381 u. 1 758 382 vom 27/2. 1926, ausg. 13/5. 1930. D. Priorr. 3/3. 1925.) HOPPE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Heinrich Hopff**, Ludwigshafen a. Rh.), *Darstellung von Anthrachinoncarbonsäuren und deren Derivaten.* (D. R. P. 499 994 Kl. 12 o vom 29/4. 1928, ausg. 17/7. 1930. — C. 1930. I. 3240 [E. P. 321 916].) **HOPPE.**

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Arthur Lüttringhaus**, Mannheim, **Heinrich Neresheimer**, Ludwigshafen a. Rh., und **Hans Josef Emmer**, Mannheim), *Darstellung neuer Kondensationsprodukte der Benzanthronreihe*, dad. gek., daß man 2-Alkylbenzanthron oder ihre Halogenierungsprodd., die beide noch weitere Substituenten enthalten können, mit alkal. Kondensationsmitteln behandelt. Die Prodd. sind weder 2,2'- noch Bz.-1, Bz.-1'-Dibenzanthronyle. *2-Methylbenzanthron* wird mit 10 Teilen Trichlorbz. u. 3 Teilen gemahlenem KOH 1—2 Stdn. auf 120—125° erhitzt. Durch Dampfdest., Filtrieren u. Auskochen mit Nitrobz. werden 2 Prodd. verschiedener Löslichkeit erhalten, die braune Pulver vom F. über 360° bilden u. in konz. H₂SO₄ mit roter Farbe l. sind. Ähnliche Prod. entstehen durch Erhitzen von *Brom-2-methylbenzanthron* (erhalten durch Einw. von Br auf 2-Methylbenzanthron in Eg.) mit KOH, Na-Acetat u. CH₃OH auf 110—115° oder von *2,4-Dimethylbenzanthron* (erhältlich nach D. R. P. 200 335, Beispiel 2, geht bei der Oxydation in *Anthrachinon-1,2,4-tricarbonsäure* über) mit KOH in Xylol auf 130—135°. (D. R. P. 490 988 Kl. 12 o vom 6/12. 1924, ausg. 7/2. 1930.) **HOPPE.**

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Paul Nawiasky**, Ludwigshafen a. Rh.), *Darstellung von Chlorbenzanthronen*, dad. gek., daß man auf Nitrobenzanthron Chlor einwirken läßt. — In eine Suspension von *6-Nitro-Bz.-1-chlorbenzanthron* vom F. 285—286° (erhältlich durch Nitrieren von Bz.-1-Chlorbenzanthron in Nitrobz.) in 4 Teilen Trichlorbz. wird bei 160—170° ein langsamer Chlorstrom eingeleitet, bis die entweichenden Gase nicht mehr braun gefärbt sind. Nach Erkalten wird das auskristallisierte *6-Bz.-1-Dichlorbenzanthron* vom F. 164° abgusagt. Dieselbe Verb. wird aus *Dinitrobenzanthron* gebildet. In ähnlicher Weise entstehen: Aus *Dinitrochlorbenzanthron* vom F. 305° (erhältlich durch Dinitrieren von 2-Chlorbenzanthron) oder aus *Trinitrobenzanthron* vom F. 282—284° (erhältlich durch längere Einw. von HNO₃ 47° Bé auf Benzanthron) ein *Trichlorbenzanthron* vom F. 257—258° bzw. 259—261°, aus Bz.-1-Nitrobenzanthron *Bz.-1-Chlorbenzanthron* vom F. 180—182°, aus Bz.-1-Nitro-2-methylbenzanthron ein *Trichlormethylbenzanthron*, gelbe Nadeln vom F. 184—186°, u. aus *8-Bz.-1-Dinitrobenzanthron* vom F. 236° (erhältlich als Nebenprod. bei der Darst. von 6-Bz.-1-Dinitrobenzanthron vom F. 269°) *8-Bz.-1-Dichlorbenzanthron* vom F. 220°. (D. R. P. 490 989 Kl. 12 o vom 11/7. 1925, ausg. 15/2. 1930.) **HOPPE.**

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Heinrich Neresheimer** und **Wilhelm Schneider**, Ludwigshafen a. Rh.), *Darstellung von Halogenbenzanthronen* oder deren Ketohalogeniden, dad. gek., daß man Säurehalogenide auf Nitrobenzanthron einwirken läßt u. gegebenenfalls die Ketohalogenide verseift. 10 Teile *Bz.-1-Nitrobenzanthron* werden mit 50 Teilen Nitrobz. u. 15 Teilen PCl₅ auf 95° erhitzt, bis eine Probe in konz. H₂SO₄ mit roter Farbe l. ist. Beim Erkalten scheidet sich das *Ketochlorid* des *Bz.-1-Chlorbenzanthrons* in grünlichbraunen Krystallen ab, die mit W. in reines *Bz.-1-Chlorbenzanthron* übergehen. Durch Kochen von *2-Chlor-Bz.-1-nitrobenzanthron* (erhalten durch mäßige Einw. von HNO₃ auf 2-Chlorbenzanthron; gelbe Nadeln vom F. 268°, geht mit alkal. Na₂S₂O₄ in Bz.-1-Aminobenzanthron über) mit Benzoylchlorid, o-Chlorbenzoylchlorid oder Benzotrichlorid wird *2-Bz.-1-Dichlorbenzanthron*, aus Eg. gelbe Nadeln, F. 218°, gebildet. (D. R. P. 492 248 Kl. 12 o vom 12/8. 1926, ausg. 24/2. 1930. Zus. zu D. R. P. 490 989; vorst. Ref.) **HOPPE.**

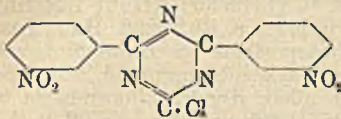
Goodyear Tire & Rubber Co., Akron, übers. von: **Jan Teppema** und **Lorin Beryl Sebrell**, Ohio, V. St. A., *Herstellung von Thiazolen*. Hierzu vgl. auch A. P. 1 662 015 usw.; C. 1929. I. 146. — Alkalisalze des Aminothiophenols werden in Ggw. von CS₂ der Einw. von CO₂ ausgesetzt, wobei das freimachte Aminothiophenol mit dem CS₂ zum *Mercaptobenzothiazol* sich zusammenschließt. — Auch durch Einw. von H₂S oder NaSH auf *o-Diaminodiphenylsulfid* (dargestellt durch Erhitzen von *Anilin* mit S auf 160—180° während 8—15 Stdn. am Rückfluß) läßt sich Aminothiophenol erhalten, welches mit CS₂ umgesetzt werden kann. (Aust. P. 22 153/1929 vom 31/8. 1929, ausg. 8/4. 1930. A. Prior. 26/11. 1928.) **ALTPETER.**

Monsanto Chemical Works, Missouri, V. St. A., *Herstellung von Kaffein durch Einwirkung von CH₂Cl auf Theobromin* (I) oder dessen Salze in Ggw. einer bas. Verb. zwecks Neutralisation der entstehenden HCl. — Die Methylierung wird z. B. in Ggw.

von NaOH bei 70° unter Druck bewirkt, wobei man zum Schluß noch einige Zeit auf 85° erwärmt. Aus 180 Teilen I werden 181—186 Teile *Kaffein* erhalten. E. P. 334 741 vom 7/10. 1929, ausg. 2/10. 1930.

ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von 2,4-Di-



[nitrophenyl]-6-halogen-1,3,5-triazinen durch Einw. von P-Halogeniden auf die zugehörigen 6-Oxyverb. — Z. B. wird 2,4-Di-[3'-nitrophenyl]-6-oxy-1,3,5-triazin (F. 280—281°) 8 Stdn. mit der 10-fachen Menge POCl₃ am Rückfluß erhitzt. Die entstandene 6-Chlorverb. (nebensteh. Zus.) schm.

nach Umkrystallisieren aus Xylol bei 180°. Ausbeute 90%. — Hierzu vgl. auch D. R. P. 501 087; C. 1930. II. 1448. (E. P. 334 887 vom 10/6. 1929, ausg. 9/10. 1930.) ALTP.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

Oranienburger Chemische Fabrik A.-G., Laboratorium, *Erwiderung zu dem Aufsatz von Landolt, Basel: „Neuere Hilfsprodukte für die Textilveredlung.“* Die Oranienburger Chemische Fabrik A.-G. stellt die Angaben von Dr. LANDOLT (C. 1930. II. 3084), Basel, bzgl. der von ihr hergestellten Netzmittel als veraltet u. unvollständig richtig. Zahlen nach der Untersinkmethode werden für Wolle u. Baumwolle als Beweis der guten Kalknetzfähigkeit von Oranit aufgeführt. (Melliands Textilber. 11. 788—89. Okt. 1930.) FRIEDEMANN.

H. Brandenburger, *Die Färberei der Acetatseide: Farbe und Glanz.* (Jentgen's artificial Silk Rev. 2. 250—54. Sept. 1930. — C. 1930. I. 2480.) H. SCHMIDT.

Hans Engel, *Aus der Praxis der Viscosefärberei.* (Jentgen's artificial Silk Rev. 2. 255—56. Sept. 1930. — C. 1930. II. 1138.) H. SCHMIDT.

G. W. Thompson, *Das wahre Färbvermögen von weißen Pigmenten.* Vf. versucht, eine Gleichung aufzustellen, welche die Helligkeit einer Mischung von weißen u. schwarzen Pigmenten in Beziehung setzt zu der Zus. der Mischung. Nimmt man an, daß das weiße Pigment die Helligkeit 1 u. das schwarze Pigment die Helligkeit 0 hat, dann liegt die „proportionale“ Helligkeit (y) der Mischung zwischen 1 u. 0. Der Einfluß des Schwarzpigments auf die Helligkeit ist pro Mengeneinheit viel größer, wenn die Zahl der zugesetzten Einheiten gering, als wenn die Zahl groß ist. Durch Extrapolation läßt sich zeigen, daß die Wirksamkeit des zugesetzten schwarzen Pigments bei Annäherung an die proportionale Helligkeit 1 zehnfach größer ist als bei Annäherung an die Helligkeit 0. Der Einfluß des Schwarzanteils variiert mit 10⁷. Die theoret. Erwägungen des Vfs. basierten auf Verss. mit Bleiweiß, Titanox u. Titandioxyd, welche in Öl angerieben u. mit einem Schwarzpigment, welches mit einem schwachdeckenden Weißpigment verschnitten war, versetzt wurden. (Proceed. Amer. Soc. testing Materials 29. Part II. 924—34. Juni 1929. Brooklyn, N. Y., National Lead Co.) SCHEFFELE.

Paul Kraus, *Neue Farbstoffe und Musterkarten.* (Textile Forsch. 12. 54—64. Okt. 1930. — C. 1930. II. 2963.) FRIEDEMANN.

Paul Kraus, *Neue Farbstoffe und Musterkarten.* CHEM. FABRIK VORM. SANDOZ, Basel: Solarfarben, lichtechte, direkte Baumwollfarbstoffe. *Thionalrotbraun RS*, echter Schwefelfarbstoff. *Artisildirektblau BP u. 2 RP* für Acetatseide. *Xylenlichtgelb 2 GP*, saurer Wollfarbstoff von besonders guter Durchfärbefähigkeit. *Omegachrom-Blau 35 u. -Schwarzblau G* sind echte Chromierungsfarbstoffe. — GESELLSCHAFT FÜR CHEM. INDUSTRIE in Basel: Die *Rigan-Farben*, z. B. *Rigan-Blau G, R, 2 R, 5 R u. -Marineblau R u. G* egalisieren besonders gut auf Viscoseide. Für Baumwolle bestimmt sind die lichtechten *Direktviolett BL u. 2 RL*, ebenso *Chlorantlicht-Scharlach B, -Braun 8 RL u. -Bordeaux BLN*. *Cibaorange R* ist ein klarer Küpenfarbstoff für Färberei u. Druck. Für Wolle u. Seide sind *Neolan-Rosa BA, -Orange RS, -Blau 4 GS u. 2 GRS*. Für Echtfärberei *Chromecht-Grau GL u. -Rot BL*. — I. G. FARBENINDUSTRIE A.-G., Frankfurt a. M.: Für Baumwolle u. Kunstseide: *Benzollichtgrau G, Siriusgrau GG u. Siriusrubin BB*. Neue Färbesalze für Naphthol sind *Echtblausalz RR u. BB* sowie *Echtkorinthsalz V konz.* — Lebhaft, echte Schwefelfarbstoffe sind *Thioegenneublau 3 GL u. FBL*. Sehr echte, neue Küpenfarben sind *Indanthren-Goldgelb RK dopp. Teig, -Rot FBB Pulver fein, -Marineblau BRF Pulver fein*, ferner *Indigosolviolett ABBF*. Auf Viscose färben egal: *Benzoviscose-Grau 5 B u. -Blau R*; auf Acetat zieht *Cellitazol AZ Teig*. *Supranol*farben sind echt auf Wolle, ihre Reibechtheit wird durch *Intrasol* verbessert. Neu: *Supranol-Orange GS, -Rot BR*

u. -*Brillantröt 3 B*. *Supramingelb 3 GL* übertrifft die älteren Marken an Lichtechtheit. Bei den *Anthracyaninen* konnte neuerdings die Schweißechtheit bei gleich guter Lichtechtheit verbessert werden. Sehr lebhaft ist der saure Wollfarbstoff *Anthosinviolett B*. Küpenfarben für Wolle sind: *Helindonkhaki CR* u. *Indigosol-Scharlach ID* u. -*Braun IRRD*. — Außerdem gibt die Firma eine Reihe von neuen Musterkarten, meist auf Wolle, heraus. (Monatsschr. Textil-Ind. 45. 411—12. Okt. 1930.) FRIEDEMANN.

G. Raeman, *Violette Farbstoffe für Wolle*. Die *Chromoxanviolette R, B u. 5 B* sind Triphenylmethanfarbstoffe von mäßiger Lichtechtheit, aber sonst guten Eig., besonders die Pottingechtheit ist hervorragend. Man färbt sie mit Nachchromierung. *Naphthochromviolett R* ist sehr klar, es läßt sich nach allen drei Verf. chromieren; die Eisenempfindlichkeit ist bei der nachchromierten Färbung am größten. *Eriochrom-Geranol R u. B* sind klar u. gut walkecht, aber von mäßiger Lichtechtheit; Seideneffekte werden besonders von der *R*-Marke leicht angefärbt. *Metachromviolett B u. 2 R* sind, vor allem das erstere, mäßig liechecht, sonst gut, Effekte werden kaum angefärbt. *Chromogen-Cyanin R*, nachchromiert, ist mäßig lichtecht, die anderen Eig. sind vorzüglich. Ähnlich, aber sehr wenig lichtecht, ist das neue *Chromoxan-Cyanin R*. Ebenso ist *Eriochromcyanin R*, das sich zum Schönen von tiefen Blaus eignet. *Omegachrom-Violett BN conc.* ist auf Chrombeize sehr lichtecht u. auch sonst vortrefflich, bis auf die stumpfe Nuance. Klarer, aber weniger lichtecht sind die Marken *R u. RC*, von denen das letztere nur nachchromiert werden kann. (Dyer Calico Printer 64. 391—92. 3/10. 1930.) FRIEDEMANN.

G. Raeman, *Violette Farbstoffe für Wolle*. Verbesserte Echtheitseig. bekommen durch Nachbehandlung mit CuSO_4 : *Chrom-Schwarzblau R u. Eriochrom-Dunkelblau B*. Gemische von CuSO_4 mit Farbstoffen sind: *Wollblau 3 R* (aus *Solochromschwarz 6 B*), *Erio-Echtpurpur A* (aus *Eriochromschwarz A*), *Echt-Säureviolett* (aus *Eriochrom-Schwarzblau B*) u. *Eriochrot BC* (aus *Palatin-Chromviolett*). Lichteuchtigkeit u. Walke sind bei diesen Mischungen gut. Für ähnlich hält Vf.: *Echt-Säure-Purpur A*, -*Rot RH*, -*Violett 79 446*, *Ianosolviolett B*, *Brillant-Echt-Kupferblau 2 R*, *Erio-Brillantechtblau 3 R* u. *Brillant-Echt-Kupferblau G*. Der Cu-Geh. dieser lichtechten Farben erfordert viel Vorsicht beim Druck. Küpenfarbstoffe für Wolle sind: *Ciba-Violett R, 2 R u. B*, *Ciba-Bordeaux u. Ciba-Heliotrop*. Bis auf die Reibecktheit ist die Echtheit der Färbungen gut, gutes Absäuren nach dem Färben ist für die Klarheit unerlässlich. Von vorzüglicher Echtheit ist *Helindonviolett BBN*. *Duranthren-Rotviolett 2 RN* erfordert viel Alkali u. kann daher nur mit Vorsicht u. in hellen Tönen auf Wolle gefärbt werden; es ist kein indigoide Farbstoff. Auch kein Indigofarbstoff, sondern ein Anthrachinon ist *Duranthren-Brillantviolett R*. Es erfordert weniger NaOH als die *2 RN*-Marke u. ist sehr echt; auf Baumwolle ist es in einigen Mischungen weniger echt. (Dyer Calico Printer 64. 453—54. 17/10. 1930.) FRIEDEMANN.

C. A. Klein, *Anstrichfarben, Pigmente, Lacke und Harze*. Bericht über die Fortschritte in 1928. Einleitung u. kurzer Überblick von **C. A. Klein**, Harze u. Lösungsmm. von **T. H. Barry** trocknende Öle, Öllacke u. Trockenstoffe von **R. P. L. Britton**, Celluloseesterlacke u. -emailen von **R. G. Daniels**, Pigmente u. Anstrichfarben von **W. E. Wornum**. (Report. Progress of Applied Chemistry 13. 381—424. 1928. Sep.) SCHEIFELE.

Fr. B. Höffmann, *Wasserglas in der Anstrichtechnik*. In der Praxis wird ein gemischtes Natron-Kaliwasserglas dem einfachen Kali- oder Natronwasserglas vorgezogen, da es die Nachteile des Natronwasserglases (Ausblühungen) nicht zeigt u. gleichzeitig billiger als Kaliwasserglas ist. Für Anstriche mit Wasserglas kommen als brauchbare Farbkörper in Betracht: Neuburger Kreide, Zinkweiß, Schwerspat, Blanc fixe; natürliche u. künstliche Ocker, Terra di Siena, Neapelgelb, Cadmiumgelb, Urangelb; säure- u. gipsfreie Eisenoxyde, gebrannte Terra di Siena, Chromrot, Chromorange; gipsfreies Ultramarinblau, Kobaltblau; Ultramarinröten. Chromoxydgrün, grüne Erde; Umbra natürlich oder gebrannt, Manganbraun, Ocker; Elfenbeinschwarz, Koksschwarz. Farbige Wasserglasanstriche sind im Freien nur im Frühjahr oder Herbst auszuführen, wo infolge länger bestehender Luftfeuchtigkeit ein langsames Austrocknen angenommen werden darf. (Farbe u. Lack 1930. 414. 432. 454. 489—90. 503. 22/10. 1930.) SCHEIFELE.

R. H. Sawens, *Ein handlicher Apparat zum Prüfen von Hypochloritbleichlaugen*. Nachdem der Unterschied zwischen „harter“ Bleiche (mit Chlorkalk) u. „weicher“ Bleiche (mit Na-Hypochlorit) dargelegt ist, wird ein einfacher, von der *Solvay Process Co.* ausgearbeiteter App. beschrieben, bei dem das Hypochlorit durch

H₂O₂ zers. u. der entstandene Sauerstoff in einem graduierten Gefäß aufgefangen wird. Für die Best. genügt einfaches Handels-Wasserstoffsuperoxyd. (Amer. Dyestuff Reporter 19. 414. Paper Ind. 12. 867-23/6. 1930.) FRIEDEMANN.

Louis M. Larsen, *Identifikation von Aluminium und Magnesium in Druckfarben*. Die Druckerfarbe wird mit 2-n. HCl-Lsg. ausgekocht u. evtl. filtriert. Zum Al-Nachweis versetzt man mit dem gleichen Vol. *Aluminon* (250 g krystallin. Ammonacetat, 10 g Eg. u. 1 g *Aurintricarbozylsäure* in 1 Liter W.), schüttelt, bringt vorsichtig zum Sieden, kocht 1 Min u. läßt 5 Min. stehen. Ein tieferer, flockiger Nd. zeigt Al an. Zur sichern Identifikation füge man das gleiche Vol. Ammoncarbonatlsg. hinzu (100 g Ammoncarbonat, 50 cem konz. Ammoniaklsg., 850 cem W.). Falls der Nd. nach Schütteln bei gewöhnlicher Temp. unverändert bleibt, rührt er bestimmt von Al her. — Zum Mg-Nachweis kocht man die Probe mit 5%ig. Essigsäure 2 Min. lang aus, filtriert u. entfärbt evtl. durch Kochen mit frischer, 2%ig. Chloramin-T-Lsg. Nach dem Abkühlen wird mit dem gleichen Vol. 5%ig. Sodalsg. behandelt u. sodann je cem 1 Tropfen *Benzopurpurin 4 B*-Lsg. (1 g in 4 Liter W.) hinzugefügt. Nach 2—5 Min. tritt bei gewöhnlicher Temp. ein rosenrot gefärbter Nd. auf, der Mg anzeigt. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 2. 416—17. 15/10. 1930. New York, Internat. Print. Ink Corporation.) WINKELMANN.

Auguste Escaich und Jean Paul Worms, Paris, Frankreich, *Färbeverfahren*. (A. P. 1 774 428 vom 20/11. 1923, ausg. 26/8. 1930. D. Prior. 25/11. 1922. — C. 1925. I. 1655 [F. P. 576 061].) FRANZ.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, *Beständige Küpenfarbstoffpasten*. (Schwz. P. 139 485 vom 3/2. 1928, ausg. 1/7. 1930. A. Prior. 9/2. 1927. — C. 1928. I. 2998 [E. P. 285 041].) FRANZ.

Durand & Huguenin Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Herstellung echter Bunttätzen*. (D. R. P. 508 563 Kl. 8 n vom 14/12. 1927, ausg. 27/9. 1930. — C. 1929. I. 2829 [E. P. 302 291].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zum Drucken mit Farbstoffen, insbesondere Küpenfarbstoffen, die zu ihrer Fixierung Alkali benötigen*. Man druckt mit alkalifreien Druckpasten, die als Verdickungsmittel polymerisierten Vinylalkohol enthalten u. behandelt dann mit Alkalilsgg. Die Paste kann noch andere Verdickungsmittel u. nicht alkal. Reduktionsmittel, wie *Formaldehydsulfoxylat* oder *Glucose*, enthalten. Das Reduktionsmittel kann auch dem alkal. Bade zugesetzt werden. Man bedruckt das Gewebe z. B. mit einer Mischung aus einer wss. *Polyvinylalkohollsg.* u. *Indanthrenblau G. C. D.*, *Indanthren Goldorange R*, *Indanthren grün B* oder *Algolscharlach G*. Die Drucke werden getrocknet u. dann mit einer Lsg. behandelt, die Soda, *Natriumformaldehydsulfoxylat* u. Glycerin enthält u. dann gedämpft. Der Druckpaste kann noch als weiteres Verdickungsmittel *Weizenstärke* zugesetzt werden. (E. P. 329 207 vom 22/6. 1929, ausg. 5/6. 1930.) SCHEDES.

British Dyestuffs Corp. Ltd. und James Baddiley, Blackley b. Manchester, *Färben von regenerierter Cellulose*. (D. R. P. 508 253 Kl. 8 m vom 3/5. 1927, ausg. 29/9. 1930. E. Prior. 13/12. 1926. — C. 1928. I. 2997 [E. P. 287 214].) FRANZ.

Henry Dreyfus, London, übert. von: **George Holland Ellis**, Spondon b. Derby, *Färben von Celluloseestern mit Küpenfarbstoffen*. (Can. P. 275 535 vom 11/8. 1926, ausg. 15/11. 1927. — C. 1927. I. 2359 [E. P. 263 473].) FRANZ.

General Aniline Works, Inc., New York, übert. von: **Erich Fischer und Carl Erich Müller**, Höchst a. M., *Färben und Bedrucken von Celluloseestern*. (A. P. 1 765 142 vom 20/4. 1927, ausg. 17/6. 1930. D. Prior. 23/4. 1926. — C. 1927. II. 1092 [E. P. 269 934].) FRANZ.

General Aniline Works, Inc., übert. von: **Oskar Spengler**, Berlin-Neubabelsberg, und **Werner Müller**, Leipzig, *Färben von Celluloseacetatseide*. (A. P. 1 770 714 vom 14/8. 1926, ausg. 15/7. 1930. D. Prior. 15/8. 1925. — C. 1927. II. 331 [F. P. 619 329].) FRANZ.

Henry Dreyfus, London, übert. von: **George Holland Ellis**, Spondon b. Derby, England, *Färben von Celluloseacetatseide*. (Can. P. 276 513 vom 8/4. 1926, ausg. 20/12. 1927. — C. 1926. II. 2947 [E. P. 255 962].) FRANZ.

Henry Dreyfus, England, *Mustern von Celluloseacetat*. (F. P. 681 530 vom 9/9. 1929, ausg. 15/5. 1930. E. Prior. 20/9. 1928. — C. 1930. I. 2635 [A. P. 1 744 829].) F.

Morton Soudour Fabrics, Ltd., Carlisle, **J. Morton**, Craigiehall, **Cramond Bridge**, West Lothian, und **J. E. G. Harris**, Edinburgh, *Verfahren zur Herstellung*

verschiedenfarbiger Gewebe. Man behandelt Textilfasern mit Oxydationsmitteln, die beim Dämpfen die Oxydation von *Estersalzen von Leukoküpenfarbstoffen* bewirken können, u. verwebt diese Fäden mit nicht imprägnierten Fäden. Das Gewebe wird dann mit einer Paste bedruckt, die das Salz eines *Schwefelsäureesters* eines Leukoküpenfarbstoffes mit oder ohne Verdickungsmitteln u. einen Katalysator enthält, um die Oxydation zu beschleunigen, u. dann gedämpft. Die Estersalze müssen leicht l., farblos oder fast farblos sein u. keine oder nur eine geringe Affinität zur Faser unter den gewöhnlichen Färbebedingungen besitzen. Die Estersalze, die sich von Farbstoffen der Indigo- u. Thioindigoreihe ableiten, sind besonders geeignet. Mischungen von Ammoniumsulfocyanid oder anderen l. *Sulfocyaniden* u. $KClO_3$ oder anderen l. Chloraten werden als Oxydationsmittel u. *Ammoniumvanadat* u. *Kaliumferrocyanid* als Katalysator verwendet. Die imprägnierten Fäden werden mit nicht imprägnierten auf einen Jacquart derartig verwebt, daß die imprägnierten Fäden ein Muster bilden. Das Gewebe wird nach dem Drucken gedämpft u. durch eine schwache Alkalilsg. genommen zur Neutralisation etwa vorhandener Säure, um einer Entw. des Estersalzes auf den nicht imprägnierten Fäden während des Spülens vorzubeugen. (E. P. 329 334 vom 13/11. 1928, ausg. 12/6. 1930.) SCHMEDES.

Wilhelm Wieghorst, Hannover, *Herstellung buntgemusterter Florgewebe.* (D. R. P. 507 203 Kl. 8 b vom 27/9. 1927, ausg. 13/9. 1930. — C. 1929. I. 1051 [E. P. 297 727].) FR.

Joseph Brandwood, England, *Nachbehandeln von Kunstseide in aufgewickelter Form.* (Aust. P. 19 282/1929 vom 4/4. 1929, ausg. 29/4. 1930. — C. 1930. I. 3244 [E. P. 323 216].) ENGEROFF.

Rotaprint A.-G., Deutschland, *Herstellung von Flachdruckformen.* Eine sehr dünne (unter 0,05 mm dicke) Metallfolie, die durch Papier verstärkt ist, wird auf mechan. Wege gekörnt u. dann mit einer Schreibmaschine beschrieben. (F. P. 689 239 vom 1/2. 1930, ausg. 3/9. 1930.) GROTE.

Amand Braun, Schweiz, *Herstellung eines komplexen Rhodanids des p-Phenylendiamins.* 25 Teile *p-Phenylendiamin* werden in 160 Teilen W. verteilt, 47 Teile NH_4SCN (oder ein anderes l. Rhodanid) zugegeben, worauf man unter Rühren 75 Teile 36%_{ig} HCl zusetzt. Man erhitzt dann einige Stunden am W.-Bad, bis die M. zu kristallisieren beginnt, neutralisiert mit NH_3 , läßt abkühlen u. trennt die Krystalle ab; F. 193°, läßt sich acetylieren oder benzoyleieren. Das Prod. soll in der *Färberei* Verwendung finden. (F. P. 686 021 vom 4/3. 1929, ausg. 21/7. 1930.) ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Carbonsäurearylidien der Benzolreihe* durch Kondensation von Aroylaminocarbonsäuren oder deren Halogeniden mit Aminophenolen, bei denen wenigstens 1 o-Stellung (oder p-Stellung zur OH-Gruppe unbesetzt ist, oder durch Kondensation dieser Aminophenole mit einer Aminoarylcarbonsäure bzw. einer Nitroarylcarbonsäure (wobei die Nitrogruppe nachher zu reduzieren ist) u. anschließende Kondensation des Prod. mit einer arom. Carbonsäure. — Man läßt z. B. in Toluol auf ein Gemisch von *Salicylsäure* (I) u. *p-Aminobenzoessäure* (II) bei 70—80° PCl_3 einwirken, vertreibt durch Erhitzen auf 110° die HCl, verjagt das Toluol mit Dampf u. kocht den Rückstand mehrmals mit W. aus. Die zurückbleibende *o'-Oxybenzoyl-p-aminobenzoessäure* ist unl. in organ. Lösungsm. u. läßt sich durch Umfällen reinigen. Durch Einw. von PCl_3 auf ein Gemisch der Säure mit *m-Aminophenol* (III) in Dimethylanilin bei 70—80° erhält man das *o-Oxybenzoyl-p-aminobenzoyl-m-aminophenol*, unl. in organ. Lösungsm. Die gleiche Verb. entsteht, wenn man zunächst III mit *p-Nitrobenzoessäure* umsetzt u. das Prod. dann mit I behandelt. — Aus *m-Kresotinsäure* (IV) u. *m-Aminobenzoessäure* in Ggw. von PCl_3 wird eine Verb. vom F. 280° (Krystalle aus Eg.) erhalten, die bei der Einw. auf III in Ggw. von PCl_3 ein Prod. vom F. 215° liefert. — IV liefert mit *3-Amino-4-toluylsäure* die *m'-Kresoylaminotoluylsäure*, F. 258—261°, die mit *p-Aminophenol* ein Prod. vom F. 240—243° bildet. — Weiter lassen sich darstellen: *m'-Kresoyl-p-aminobenzoessäure*, F. über 350°, die mit III ein Prod. vom F. 245—247° liefert u. mit *3-Amino-6-oxytoluol* zu einer Verb. vom F. 180—182° umgesetzt werden kann, — aus *o-Kresotinsäure* u. II ein Prod. vom F. 274°, welches mit III eine Verb. vom F. 293 bis 294° bildet, — aus *p-Aminosalicylsäure* (V) u. *m-Nitrobenzoylchlorid* die *m'-Nitrobenzoyl-p-aminosalicylsäure*, F. 250—251°, die mit III ein Prod. vom F. 205—206° bildet, — aus I u. V ein Prod. vom F. 290°, das mit III eine Verb. vom F. 310° bildet. — Löst man *m'-Nitrobenzoyl-m-aminophenol* in NH_3 u. A. u. fügt in der Siedehitze Zn-Staub zu, so entsteht die entsprechende *m'-Aminoverb.* (F. 210°), die mit I in Ggw. von PCl_3 ein Kondensationsprod. vom F. 187—188° bildet. — Die Verb. sind in

Alkalien l. u. besitzen Affinität zur vegetabil. Faser. (F. P. 684 034 vom 28/10. 1929, ausg. 20/6. 1930. D. Prior. 31/10. 1928.) ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Werner Lange, Dessau-Ziebigk), Darstellung von Beizenfarbstoffen. (D. R. P. 510 480 Kl. 22a vom 12/2. 1927, ausg. 20/10. 1930. — C. 1928. I. 2998 [E. P. 285 097].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Erwin Hoffa und Fritz Müller, Frankfurt a. M.-Höchst), Darstellung von Azofarbstoffen. (D. R. P. 510 479 Kl. 22a vom 14/12. 1926, ausg. 23/10. 1930. — C. 1929. I. 579 [F. P. 645 588].) FRANZ.

J. R. Geigy A.-G., Basel, Schweiz, Herstellung von Disazofarbstoffen für Baumwolle. Man vereinigt die Tetrazoverb. von 3,3'-Diamino-4,4'-dioxydiphenylsulfon mit 2 Moll. 2-Arylamino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure. Die Farbstoffe liefern unter Zusatz von CuSO₄ sehr licht- u. waschechte violette Färbungen. Der Disazofarbstoff aus tetrazotiertem 3,3'-Diamino-4,4'-dioxydiphenylsulfon u. 2-Phenylamino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure färbt Baumwolle nach dem Behandeln mit CuSO₄ violett. Tetrazotiertes 3,3'-Diamino-4,4'-dioxi-5,5'-dimethyldiphenylsulfon liefert mit 2-Phenylamino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure einen Disazofarbstoff, der Baumwolle nach dem Behandeln mit CuSO₄ violett färbt. An Stelle der Phenyl-2-amino-5-naphthol-7-sulfonsäure kann man o-, m-, p-Tolyl-, p-Salicyl-2-amino-5-naphthol-7-sulfonsäure verwenden. (F. P. 684 551 vom 7/11. 1929, ausg. 27/6. 1930. D. Prior. 15/11. 1928.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Arthur Wolfram und Heinrich Greune, Frankfurt a. M.-Höchst), Darstellung von Kondensationsprodukten der Anthracenreihe. Zu dem Ref. nach F. P. 607 181; C. 1928. I. 2209 ist nachzutragen: Zu einer Lsg. von 30 Teilen Arsensäure in 50 Raumteilen konz. H₂SO₄, 30 Teilen W. u. 50 Teilen Eg. gibt man bei 115—120° innerhalb ³/₄ Stdn. eine Lsg. von 20 Teilen Anthranol u. 10 Teilen Crotonaldehyd in 50 Teilen Eg. Das durch Eingießen in Eis, Dest. mit überhitztem Dampf, Ausküpen u. Umkrystallisieren erhaltene Bz.-3-Methylbenzanthron bildet goldgelbe Prismen vom F. 113—114°. In gleicher Weise wird aus α-Oxyanthranol (vom F. 133—135°, vgl. D. R. P. 242 053) ein Oxy-methylbenzanthron erhalten. Aus Lg. gelbe Nadeln, mit k. verd. NaOH rotbraune Lsg., aus der sich beim Erkalten das Na-Salz abscheidet. Es kann auch das durch Einleiten von trockenem HCl in eine Lsg. von Anthranol u. Crotonaldehyd in Chlorbzl. bei 0—3° gebildete primäre Kondensationsprod. der weiteren oxydativen Kondensation unterworfen werden. Wird das durch 6 std. Sieden von Anthron mit Crotonaldehyd in einer Lsg. von Pyridin u. etwas Piperidin gebildete Kondensationsprod. mit der 7-fachen Menge Al₂Cl₆ oder NaCl, Al₂Cl₆ kurze Zeit auf 80—150° erhitzt, so erhält man nach Umlösen aus A.-Bzl. ein Bz.-Methylbenzanthron vom F. 168°. (D. R. P. 499 050 Kl. 12 o vom 5/12. 1924, ausg. 3/6. 1930.) HOPPE.

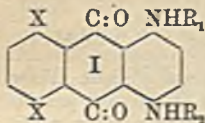
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Arthur Wolfram, Frankfurt a. M.-Höchst), Darstellung von Kondensationsprodukten der Anthracenreihe. (D. R. P. 500 298 Kl. 12 o vom 14/11. 1925, ausg. 4/7. 1930. Zus. zu D. R. P. 499 050; vorst. Ref. — C. 1928. I. 2751 [E. P. 261 400].) HOPPE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Paul Nawiasky und Georg Kretzschmar, Ludwigshafen a. Rh.), Herstellung von Kondensationsprodukten der Anthrachinonreihe. (D. R. P. 503 205 Kl. 12 q vom 30/6. 1928, ausg. 25/7. 1930. — C. 1930. II. 819 [E. P. 322 701].) HOPPE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Georg Kalischer, Frankfurt a. M., und Ernst Honold, Frankfurt a. M.-Fechenheim), Herstellung von Wollfarbstoffen der Anthrachinonreihe. (D. R. P. 507 341 Kl. 22 b vom 2/2. 1928, ausg. 15/9. 1930. — C. 1930. I. 2018 [F. P. 668 871].) FRANZ.

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, Herstellung von Farbstoffen der Anthrachinonreihe. Man läßt auf Verb. der Formel (I) Stoffe einwirken, die die Nitrogruppe in eine NHR²-Gruppe, in der R¹ H, Alkyl, Aralkyl oder einen hydroaromat. Rest bedeutet, überführen, die Farbstoffe können sulfoniert, alkyliert oder acidyliert werden. Die Farbstoffe färben Celluloseester oder -äther, Zaponlacke usw. sehr echt blau bis blaugrün, sie sind in organ. Lösungsm. wie A., Anilin, Pyridin, Nitrobenzol usw. l. Das durch Einw. von Anilin auf das technische Gemisch von 1,5-Diamino-4,8-dinitroanthrachinon u. 1,8-Diamino-4,5-dinitroanthrachinon bei 150—160° erhältliche Kondensationsprod. wird mit A. u. Schwefelnatrium unter Rückfluß erhitzt, man erhält einen Celluloseacetatseide blau färbenden Farbstoff. Den gleichen Farbstoff erhält man aus 1,5-Diamino-4,8-dinitroanthrachinon oder

1,8-Diamino-4,5-dinitroanthrachinon. Die Nitrogruppe kann auch durch doppelte Umsetzung ersetzt werden, man erhält aus *1,5-Diamino-4-nitro-8-phenylaminoanthrachinon* durch Erhitzen mit einer wss. Lsg. von *Methylamin* im Autoklaven auf 165—170°



Ein X = Nitrogruppen, R₁ = H, od. Alkyl, andere X = NHR, R₂ = arom. oder hydroaromat. Rest.

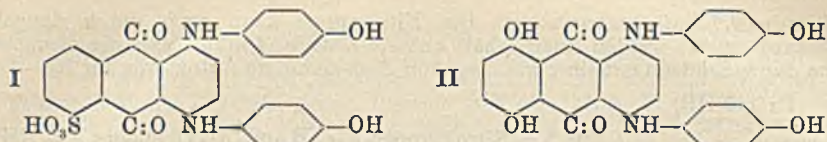
ein *1,5-Diamino-4-methylamino-8-phenylaminoanthrachinon*, Krystalle aus Anilin, F. 206°, das Acetatseide grünstichigblau färbt. Ersetzt man das Methylamin durch *Hexahydroanilin*, so erhält man *1,5-Diamino-4-hexahydroanilino-8-phenylaminoanthrachinon*, Krystalle aus Anilin, F. 217°. Beim Erhitzen von *1,5-Diamino-4,8-dinitroanthrachinon* mit *p-Anisidin* in o-Dichlorbenzol auf 155—160° erhält man *1,5-Diamino-4-nitro-8-p-anisidinoanthrachinon*, kupferglänzende Blättchen aus Anilin, F. 273—275°. Die isomere auf anologe Weise erhaltene *1,8-Verb.* schm. bei 275—277°. Erhitzt man *1,5-Diamino-4-nitro-8-p-anisidinoanthrachinon* mit A. u. Schwefelnatrium, so entsteht *1,4,5-Triamino-8-p-anisidinoanthrachinon*, violette Krystalle, F. 220°, das Celluloseacetatseide grünstichigblau färbt. Die gleiche Verb. erhält man auch aus *1,8-Diamino-4-nitro-5-p-anisidinoanthrachinon*. Aus *1,5-Diamino-4,8-dinitroanthrachinon* u. *p-Toluidin* bei 150—155° entsteht *1,5-Diamino-4-nitro-8-p-toluidinoanthrachinon*, F. 288—290°, das hieraus darstellbare Red.-Prod., F. 201°, färbt Celluloseacetatseide grünstichigblau. Aus *1,5-Diamino-4,8-dinitroanthrachinon* u. *o-Anisidin* erhält man *1,5-Diamino-4-nitro-8-o-anisidinoanthrachinon*, mit *Hexahydroanilin* bei 95—100° *1,5-Diamino-4-nitro-8-hexahydroanilinoanthrachinon*, mit *p-Chloranilin* bei 160—165° *1,5-Diamino-4-nitro-8-p-chloranilinoanthrachinon*, mit *Kresidin* bei 140—150° *1,5-Diamino-4-nitro-8-p-cresidinoanthrachinon*. Ähnliche Prod. erhält man mit α - oder β -Naphthylamin, *Aminonaphtholäthern*, *Aminodiphenylamin* usw. Die hieraus hergestellten Red.-Prodd. färben Zaponlacke blau bis grün. Das durch Red. des techn. Gemisches von *1,5-Diamino-4,8-dinitroanthrachinon* u. *1,8-Diamino-4,5-dinitroanthrachinon* mit A. u. Schwefelnatrium erhaltliche Prod. wird mit Dimethylsulfat in Nitrobenzol 12 Stdn. auf 100° erhitzt, man erhält einen Farbstoff, Krystalle aus A. oder Anilin, der Acetatseide grünstichigblau färbt. An Stelle des Dimethylsulfats kann man auch Propionyl-, Butyl-, Amyl- oder Allylchlorid verwenden. *1,4,5-Triamino-8-phenylaminoanthrachinon* wird mit A. u. wenig W. bei 50—55° verrieben u. durch die Fl. ein langsamer Strom von *Äthylendioxyd* geleitet, man erhält einen Acetatseide grünstichigblau färbenden Farbstoff. Durch Sulfonieren von *1,4,5-Triamino-8-p-toluidinoanthrachinon* mit H₂SO₄ entsteht ein Wolle aus saurem Bade grün färbender Farbstoff. Einen ähnlichen Farbstoff erhält man durch Sulfonieren von *1,4,5-Triamino-8-phenylaminoanthrachinon*. Beim Erhitzen von *1,4,5-Triamino-8-phenylaminoanthrachinon* in Nitrobenzol auf 180—185° unter allmählichem Zusatz von Essigsäureanhydrid erhält man einen Acetatseide blau färbenden Farbstoff. (F. P. 687 299 vom 27/12. 1929, ausg. 6/8. 1930. Schwz. Prior. 29/12. 1928.)

FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Klaus Weinand, Köln-Flittard), *Darstellung von Farbstoffen der Anthrachinonreihe*, dad. gek., daß man 1-Amino-4-halogenanthrachinon-2-sulfonsäuren mit m-Aminobenzonitril bzw. m-Aminotolunitril umsetzt. — Die erhaltenen Farbstoffe zeichnen sich durch gute Löslichkeit u. durch gutes Egalisierungsvermögen aus. Beim Erhitzen von *1-Amino-4-bromanthrachinon-2-sulfonsäure* mit m-Aminobenzonitril, NaHCO₃, CuCl in W. auf 80° entsteht ein Farbstoff, blaue Nadeln aus W., der Wolle aus saurem Bade rotstichigblau färbt. (D. R. P. 511 043 Kl. 22b vom 26/2. 1929, ausg. 25/10. 1930.)

FRANZ.

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, Herstellung von Anthrachinonfarbstoffen. Auf Lenko-oxyanthrachinone oder Lenko- α -oxyaminoanthrachinone oder ihre Derivv. läßt man in W. primäre arom. Basen in Ggw. von Borsäure einwirken. Man kann auch von den Anthrachinonderivv. ausgehen u. die Kondensation in Ggw. eines Reduktionsmittels vornehmen. Die erhaltenen sauren Farbstoffe färben die tier. Faser, die nicht sulfonierten Farbstoffe dienen zum Färben von Celluloseacetatseide, Harzen, Lacken, Zaponlacken usw. Man erhitzt *1-Oxy-4-aminoanthrachinon-5-sulfonsäure* in W. mit p-Aminophenol, Borsäure u. Natriumhydro-sulfat auf 40°, setzt allmählich Eg. zu u. erwärmt auf 90—95°, man macht mit Sodalsg. alkal. u. bläst einen Luftstrom durch. Der erhaltene Farbstoff (I) färbt Wolle aus saurem



Bade grün. Aus *p*-Diaminochryszindisulfonsäure u. Anilin erhält auf gleiche Weise einen Wolle blaugrün färbenden Farbstoff. Beim Erhitzen von *p*-Diaminochryszindisulfonsäure mit Anilin, W., Borsäure u. Hydrosulfit auf 95° erhält man einen nicht sulfonierten Farbstoff, der Acetatsäure blau färbt. Einen ähnlichen Farbstoff erhält man aus *p*-Diaminochryszindisulfonsäure u. *p*-Aminophenol, der Acetatsäure blaugrün färbt. Die Farbstoffe aus *p*-Dimonomethylaminoanthrarufindisulfonsäure u. Anilin oder *p*-Aminophenol färben Acetatsäure blaugrün. Man erhitzt eine Mischung von *p*-Diaminoanthrarufindisulfonsäure u. *p*-Diaminochryszindisulfonsäure mit *p*-Aminophenol, Borsäure u. Natriumhydrosulfit auf 50°, hierauf gibt man Ameisensäure zu u. erwärmt unter Rühren auf dem Wasserbade, es entsteht ein Celluloseacetatsäure blaugrün färbender Farbstoff. Beim Erhitzen der Leukoverb. des 1,4,5,8-Tetraoxyanthrachinons mit W., Borsäure u. *p*-Aminophenol entsteht eine Leukoverb., die nach dem Filtrieren mit alkoh. Lauge erwärmt u. mit Luft oxydiert wird; man erhält einen Farbstoff (II), der nach dem Sulfonieren Wolle grün färbt. Beim Erhitzen von *p*-Diaminochryszin mit Hydrosulfit, Borsäure u. Anilin erhält man einen Acetatsäure blaugrün färbenden Farbstoff. An Stelle des Anilins kann man auch *p*-Aminophenol verwenden. Erwärmt man *p*-Diaminoanthrarufin-2,6-disulfonsäure mit W., Borsäure u. β -Naphthylamin, so erhält man ein mit organ. Lösungsm. blaue Lsgg. lieferndes Kondensationsprod. An Stelle des β -Naphthylamins kann man auch Benzidin verwenden. Die Prodd. färben Acetatsäure blau. (F. P. 687039 vom 20/12. 1929, ausg. 4/8. 1930. Schwz. Prior. 22/12. 1928.)

FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Küpenfarbstoffe der Anthrachinonreihe*. Auf Dianthrachinonylamine, welche wenigstens einen halogensubstituierten Acridonring enthalten, u. außerdem wenigstens eine Acylaminogruppe läßt man Kondensationsmittel, wie Chlorsulfonsäure oder H₂SO₄ bei niedriger Temp. einwirken, die erhaltenen Prodd. können erforderlichenfalls oxydiert werden. Hierbei findet ein Carbazolringschluß statt. Das durch Kondensation von 1 Mol. Trichloranthrachinonacridon mit 1 Mol. 1-Benzoylamino-5-aminoanthrachinon erhaltliche Prod. wird in H₂SO₄ bei gewöhnlicher Temp. stehen gelassen, nach dem Eingießen in W. oxydiert man mit NaNO₂ oder Hypochlorit, man erhält einen Baumwolle schwarzbraun färbenden Küpenfarbstoff. Die durch Red. des Nitrodichloranthrachinonacridons erhaltene Aminoverb. kondensiert man mit 1-Benzoylamino-5-chloranthrachinon u. behandelt das gebildete Dianthrachinonylaminderiv. mit Chlorsulfonsäure bei gewöhnlicher Temp. Man erhält den gleichen Farbstoff. (F. P. 678015 vom 8/7. 1929, ausg. 18/3. 1930. D. Prior. 9/7. 1928.)

FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie Basel, *Küpenfarbstoffe*. (Tschechosl. P. 28 543 vom 1/12. 1926, ausg. 10/4. 1929. Prior. 8/12. 1925. — C. 1927. I. 2365 [E. P. 262 774].)

SCHÖNFELD.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Küpenfarbstoffe*. (Schwz. P. 139 808 vom 25/6. 1928, ausg. 16/7. 1930. D. Prior. 18/8. 1927. — C. 1929. I. 1622. [E. P. 300 432].)

FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Walter Bruck, Mannheim), *Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthrachinonacridonreihe*. (D. R. P. 507 561 Kl. 22 b vom 28/10. 1928, ausg. 18/9. 1930. — C. 1930. II. 992 [E. P. 327 758].)

FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Georg Kränzlein, Heinrich Vollmann, Heinrich Greune und Arthur Wolfram, Frankfurt a. M.-Höchst), *Darstellung von Benzanthronen*. Zu dem Ref. nach F. P. 631 995; C. 1928. I. 2210 ist nachzutragen: Additionsverb. aus Anthron u. Methylacetone durch kurzes Erwärmen, farblose Nadeln vom F. 172°, geht beim Erwärmen mit mäßig konz. H₂SO₄ in *Bz*-1-Methylbenzanthron, aus A., Bzl. oder Eg. gelbe Nadeln, F. 164°, über. Anthron bildet beim Erhitzen mit β -Chlorpropiophenone unter Abspaltung von HCl oder mit Phenylvinylketone ein Kondensationsprod., aus Eg. farblose Prismen, F. 186°. Oxyanthranol u. β -Chlorpropiophenone liefern beim Erhitzen mit mäßig verd. H₂SO₄ + Eg. auf 110—120° Phenylbenzanthron, aus Eg. gelbe Nadeln, F. 183—184°. Durch Erhitzen

der *Additionsverb.* von *Anthron* u. *p-Methoxy-β-chlorpropioiophenon* (aus Anisol u. *β-Chlorpropionylechlorid* mittels AlCl_3 , F. 64°), aus A. farblose Krystalle, F. 181°, mit H_2SO_4 62° Bé auf 100° entsteht vermutlich *Bz-1-p-Methoxyphenylbenzanthron*, aus Eg. gelbe Nadeln, F. 186°. In gleicher Weise entsteht aus *Anthron* mit *Äthoxymethylenacetylaceton* oder mit *Äthoxymethylenacetessigester* in sd. Chinolin *Bz-1-Methylbenzanthron*, mit *Äthoxymethylenmalonsäurediäthylester* in sd. Chinolin *Bz-1-Oxy-Bz-2-benzanthron-carbonsäureester* (aus Eg. gelbe Nadeln, F. 206°), mit *Oxymethylenphenyllessigester* beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 + Eg. *Bz-1-Oxy-2-phenylbenzanthron*, aus Eg. orange-farbene Nadeln, F. 230°. (D. R. P. 488 608 Kl. 12 o vom 4/4. 1926, ausg. 18/1. 1930.) HOPPE.

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung von Küpenfarbstoffen der Dibenanthronreihe.* Man läßt auf Aminodibenanthrone Halogenchinone einwirken; die Farbstoffe färben Baumwolle aus der Küpe in chlor-echten grünen bis blaugrünen Tönen. Das durch Red. von Nitrodibenanthron erhaltliche *Aminodibenanthron* suspendiert man in Nitrobenzol, versetzt mit *Tetrachlorbenzochinon* u. erwärmt unter Rühren auf 190°, nach mehrstdg. Erwärmen auf 190—200° kühlt man auf 100° ab, verd. mit Nitrobenzol u. filtriert den ausgeschiedenen Farbstoff bei 70°, der so erhaltene chlorhaltige Küpenfarbstoff färbt Baumwolle blaugrün. Einen ähnlichen Farbstoff erhält man aus *Dimethylaminodibenanthron*. (F. P. 688 029 vom 11/1. 1930, ausg. 18/8. 1930. Schwz. Prior. 25/1. 1929.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Küpenfarbstoffen der Dibenanthron- und Isodibenanthronreihe.* Man kondensiert stickstoffhaltige Derivv. des Dibenanthrons oder Isodibenanthrons, die noch wenigstens ein ersetzbares Wasserstoffatom am Stickstoff enthalten, mit Halogeniden, Anhydriden oder Estern von mehrkernigen Carbonsäuren oder man kondensiert halogensubstituierte Dibenanthrone oder Isodibenanthrone mit den Amiden mehrkerniger Carbonsäuren, vorteilhaft in Ggw. eines Lsgs.- oder Verdünnungsmittels, Katalysatoren oder säurebindenden Mitteln. Als mehrkernige Carbonsäuren verwendet man die Carbonsäuren des Anthrachinons, der Benzanthrone, des Perylens, Pyranthrons, Anthanthrons, Dibenzpyrenchinons, ms-Anthradianthrons usw. Die Farbstoffe färben Baumwolle aus der Küpe violett, blau, grün u. schwarz. *Aminodibenanthron*, erhältlich durch Red. des Mononitrodibenanthrons, das durch Nitrieren von reinem Dibenanthron mit HNO_3 in Nitrobenzol dargestellt wird, liefert beim Kochen mit *1-Chloranthrachinon-2-carbonsäurechlorid* in Nitrobenzol einen Baumwolle aus der Küpe dunkelblau färbenden Farbstoff. *1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäurechlorid* gibt in Nitrobenzol mit dem durch Red. von Nitroisodibenanthron, darstellbar durch Nitrieren von Isodibenanthron mit HNO_3 in Nitrobenzol, erhältlichen *Aminoisodibenanthron* einen blau färbenden Küpenfarbstoff, dessen Färbungen durch Wasser nicht geändert werden. Aus *Aminoisodibenanthron* u. *1-Chloranthrachinon-2-carbonsäurechlorid* in Nitrobenzol entsteht ein Baumwolle grünstichigblau färbender Küpenfarbstoff. Einen Baumwolle violett färbenden Küpenfarbstoff erhält man aus *Monobromisodibenanthron* u. dem *Diimid* der *Perylentetracarbonsäure*. (F. P. 682 228 vom 24/9. 1929, ausg. 24/5. 1930. D. Prior. 20/10. 1928.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Max A. Kunz, Mannheim, und Karl Köberle, Ludwigshafen a. Rh.), *Darstellung von halogenhaltigen Küpenfarbstoffen der Dibenanthron- und Isodibenanthronreihe* gemäß D. R. P. 499 169, dad. gek., daß man hier die Einw. von Br auf *Dibenanthron* oder *Isodibenanthron* oder deren Derivv. in Chlorsulfonsäure bei Temp. unterhalb 50° vornimmt. — Die neuen Farbstoffe können durch Umkrystallisieren aus organ. Lösungsm. oder durch Lösen in H_2SO_4 u. fraktioniertes Fällen mit W. gereinigt werden; die mit ihnen hergestellten Färbungen zeichnen sich vor den bei hoher Temp. hergestellten Prodd. durch bessere Wasch- u. Sodakohechtheit aus. — Man l. Dibenanthron in Chlorsulfonsäure, versetzt unter Rühren nach Zugabe von Selen mit Br, nach dem Verdünnen mit H_2SO_4 gießt man in Eiswasser, der erhaltene Br u. Cl enthaltende Farbstoff färbt Baumwolle aus der Küpe rotstichigdunkelblau. Aus Isodibenanthron in Chlorsulfonsäure erhält man mit Jod u. Brom einen Br aber kein Cl enthaltenden Küpenfarbstoff, der Baumwolle blauviolett färbt. Aus Dibenanthron erhält man unter diesen Bedingungen einen 20% Br u. 1—2% Cl enthaltenden Küpenfarbstoff, der Baumwolle aus der Küpe rotstichigmarineblau färbt. Man verrührt Dibenanthron in Chlorsulfonsäure mit Se u. Br u. erwärmt dann auf 35—40°, der erhaltene Küpenfarbstoff enthält 26—27% Br u. 4—5% Cl, färbt Baumwolle blauviolett. Der unter den gleichen Bedingungen aus

Iodibenzanthron erhältliche Farbstoff färbt Baumwolle aus der Küpe rotviolett. Verwendet man an Stelle von Selen Schwefel, so erhält man in beiden Fällen bläulichiger färbende Prodd. Den durch Behandeln von Dioxydibenzanthron mit p-Toluolsulfosäurechloräthylester erhältlichen Farbstoff löst man in Chlorsulfonsäure, versetzt mit Jod u. Br u. rührt bei Zimmertemp. Der erhaltene Küpenfarbstoff färbt Baumwolle blaugrün. Eine Lsg. von Isodibenzanthron in Chlorsulfonsäure versetzt man mit Br u. rührt bei 35—40°, bis die Hauptmenge des Br aufgenommen ist, der erhaltene Küpenfarbstoff färbt Baumwolle blauviolett. (D. R. P. 510 600 Kl. 22b vom 8/7. 1928, ausg. 21/10. 1930. Zus. zu D. R. P. 499 169; C. 1930. II. 993.) FR.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von grauen bis schwarzen Küpenfarbstoffen*. Man behandelt Aminosodibenzanthrone, die noch wenigstens ein ersetzbares Wasserstoffatom am Stickstoff enthalten, mit negativ substituierten arom. Verb. vorteilhaft in Ggw. von Lsgs.- oder Verdünnungsmitteln, Katalysatoren u. säurebindenden Mitteln. Man verwendet z. B. negativ substituiertes Anthrachinon, Benzanthron, Dibenzanthron, Isodibenzanthron, Pyranthron, Anthanthron, ms-Naphthodianthron, ms-Benzdianthron, Anthrachinonacridon, Indigo, Thioindigo usw. Man erwärmt *Tetrabrompyranthron* in Nitrobenzol mit Na-Acetat, CuO u. *Monoaminoisodibenzanthron*, erhältlich durch Red. des durch Natrieren von Isodibenzanthron mit HNO₃ in Nitrobenzol darstellbaren *Mononitroisodibenzanthrons*, es entsteht ein marineblau färbender Farbstoff. Beim Erhitzen von *Dichlor-allo-ms-naphthdianthron* in Naphthalin mit Na-Acetat, CuO u. *Monoaminoisodibenzanthron* erhält man einen Baumwolle blau färbenden *Küpenfarbstoff*. Durch Einw. von *Tetrabrom-ms-benzdianthron*, erhältlich durch Behandeln von ms-Benzdianthron mit überschüssigem Br in Nitrobenzol in Ggw. von Jod u. Fe, auf *Monoaminoisodibenzanthron* in Nitrobenzol in Ggw. von Na-Acetat u. Cu entsteht ein Baumwolle blau färbender *Küpenfarbstoff*. Aus *Trichloranthrachinonbenzacrison*, erhältlich durch Kondensation von 1-Chloranthrachinon-2-carbonsäure mit p-Chloranilin, Ringschluß u. Halogenieren des erhaltenen Acridons in Nitrobenzol mit Sulfurylchlorid, erhält man durch Erwärmen mit Na-Acetat, CuO u. *Methylaminoisodibenzanthron*, erhältlich durch Methylieren von Aminosodibenzanthron mit p-Toluolsulfonsäuremethylester in Nitrobenzol, ebenfalls einen blauen *Küpenfarbstoff*. Der *Küpenfarbstoff* aus *Aminosodibenzanthron* u. *Chloranil* färbt blau. (F. P. 36 353 vom 29/10. 1928, ausg. 10/5. 1930. Zus. zu F. P. 651 152; C. 1929. II. 497.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Rudolf M. Heidenreich, Leverkusen), *Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthanthronreihe*. (D. R. P. 510 482 Kl. 22b vom 11/3. 1928, ausg. 21/10. 1930. — C. 1929. II. 224 [E. P. 307 481].) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, übert. von: Hugo Siebenbürger, Basel, Schweiz, *Küpenfarbstoffe der Violanthronreihe*. (A. P. 1 770 815 vom 21/7. 1925, ausg. 15/7. 1930. Schwz. Prior. 9/8. 1924. — C. 1926. I. 1051 [E. P. 238 225].) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, übert. von: Bertram Mayer und Hugo Siebenbürger, Basel, Schweiz, *Küpenfarbstoffe der Violanthronreihe*. (A. P. 1 771 802 vom 23/11. 1926, ausg. 29/7. 1930. Schwz. Prior. 8/12. 1925. — C. 1927. I. 2365 [E. P. 262 774].) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Küpenfarbstoff der Isoviolanthronreihe*. (Schwz. P. 1 40 014 vom 10/7. 1928, ausg. 1/8. 1930; Zus. zu Schwz. P. 137 212. — C. 1929. II. 2380 [E. P. 315 276].) FRANZ.

Durand & Huogenin A.-G., Basel, Schweiz, *Darstellung von rotorange bis braunrot färbenden basischen Farbstoffen*. (Oe. P. 118 614 vom 16/7. 1929, ausg. 25/7. 1930. D. Prior. 28/7. 1928. — C. 1930. I. 750 [E. P. 316 315].) FRANZ.

British Dyestuffs Corp., Ltd., übert. von: Anthony James Hailwood, Blackley, Manchester, England, *Löslüchmachen von Perylenetracarbonsäurediimidfarbstoffen*. (A. P. 1 776 971 vom 25/7. 1927, ausg. 30/9. 1930. E. Prior. 19/8. 1926. — C. 1928. I. 1099 [E. P. 280 647].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Darstellung von Oxybenzothiophanthrenchinonen*. Zu dem Ref. nach E. P. 296 761; C. 1929. I. 448 ist nachzutragen: Ein Gemisch von 10 Teilen Thionaphthen-2,3-dicarbonsäureanhydrid u. 6 Teilen Hydrochinon wird bei 180° in eine Schmelze von 10 Teilen NaCl u. 50 Teilen AlCl₃ unter Rühren eingetragen u. darauf 5 Stdn. auf 190° erhitzt. Das entstandene 1,4-Dioxybenzo-thiophanthrenchinon wird über die Diacetylverb. oder durch Umkrystallisieren

aus Pyridin gereinigt u. bildet rote Blättchen vom F. 253—254°. In gleicher Weise entsteht aus 5-Chlor-7-methylthionaphthen-2,3-dicarbonensäureanhydrid mit Hydrochinon *1,4-Dioxy-6-methyl-8-chlorbenzothioanthrenchinon*, aus Pyridin federartige Nadeln, F. 291—292°, aus Thionaphthen-2,3-dicarbonensäureanhydrid mit Oxyhydrochinon ein *Trioxybenzothioanthrenchinon*, F. 241—242°. (Schwz. P. 137 740 vom 16/8. 1928, ausg. 1/4. 1930. D. Prior. 7/9. 1927 u. Schwz. PP. 139 373, 139 374 [Zus.-Patt.] vom 16/8. 1928, ausg. 16/6. 1930. D. Prior. 7/9. 1927.) HOPPE.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung von indigoiden Farbstoffen*. Man kondensiert *4,5-Dichlor-7-methyl-3-oxythionaphthen* oder die sich hiervon ableitenden Thionaphthenchinonderivv. mit den für die Herst. von indigoiden Farbstoffen üblichen Komponenten. Man acetyliert *Chlortoluidin* ($\text{CH}_3 : \text{NH}_2 : \text{Cl} = 1 : 2 : 4$) mit Essigsäureanhydrid, chloriert das Acetylderiv. u. verseift, das erhaltene *4,5-Dichlor-o-toluidin* wird durch Diazotieren, Einw. von K-Xanthogenat, Verseifen u. Kondensieren mit Monochloressigsäure in *3,4-Dichlor-6-methyl-1-phenylthioglykolsäure* übergeführt, das nach den üblichen Methoden *4,5-Dichlor-7-methyl-3-oxythionaphthen*, Krystalle aus A., F. 173°, liefert. *5,7-Dichlorisatin-chlorid* gibt bei der Kondensation mit *4,5-Dichlor-7-methyl-3-oxythionaphthen* in Chlorbenzol einen Farbstoff, der die pflanzliche Faser aus der Küpe in sehr echten violetten Tönen färbt. Der Küpenfarbstoff aus *4,5-Dichlor-7-methyl-3-oxythionaphthen* mit *Acenaphthenchinon* färbt Baumwolle rot, mit *Isatin- α -anilid* rötlich violett, mit *5,7-Dibromisatin* bordeauxrot, mit dem *p-Dimethylaminoanil* des *Thionaphthenchinons* blaustichigrot mit dem *p-Dimethyl-aminoanil* des *5-Chlor-7-methylthionaphthenchinons* blaurot, mit dem *p-Dimethyl-aminoanil* des *1-Chor-2,3-benzothionaphthenchinons* violett. Durch Bromieren des Farbstoffes aus *4,5-Dichlor-7-methyl-3-oxythionaphthen* u. *Isatin- α -anilid* in H_2SO_4 erhält man einen violett färbenden Küpenfarbstoff. (F. P. 689 230 vom 1/2. 1930, ausg. 3/9. 1930. Schwz. Prior. 2/2. 1929.) FRANZ.

Imperial Chemical Industries, Ltd., London, und **Kenneth Herbert Saunders**, Blackley, Manchester, *Herstellung von Leukoindigo*. Alkal. Indigopaste wird in Ggw. von Wasserstoff unter Druck bei erhöhter Temp. (ca. 120—140°) in kontinuierlichem Strom über einen Ni-Katalysator, der sich auf einem starren oder halbstarren Träger in Form einer körnigen, netzartigen oder geflochtenen M. befindet, geleitet oder durch denselben hindurchgepreßt. Als Katalysatoren kommen z. B. oberflächlich oxydierte u. darauf reduzierte Ni-Wolle oder reduziertes Ni auf Carborundum in Betracht. (E. P. 328 104 vom 8/4. 1929, ausg. 15/5. 1930.) HOPPE.

Imperial Chemical Industries, Ltd., London, **Alfred Davidson**, **Anthony James Hailwood**, **Fred Henesey** und **Arnold Shepherdson**, Blackley, Manchester, *Herstellung haltbarer Leukoindigopräparate* durch Red. von hochdispertem Indigo (Teilchengröße $< 10 \mu$) mittels Alkalien u. reduzierenden Zuckern, wie Glucose, invertierter Melasse u. dgl., wobei auf 1 Mol. Indigo weniger als 1 Mol. Zucker u. weniger als 7 Mol. Alkali zur Anwendung kommen. — Indigopulver wird unter Zusatz von Sulfitecellulosepech im WERNER-PFLEIDERER-Mischer zu einer ca. 44°/ig. wss. Paste vermahlen u. darauf mit invertierter Zuckerrohmelasse u. NaOH in luftfreier Atmosphäre auf 75° erhitzt. Wenn nach 10—15 Min. die Red. beendet ist, wird mit HCl neutralisiert. Die Prodd. sind zum Ansatz von Gärungsküpen geeignet. (E. P. 327 864 vom 15/4. 1929, ausg. 8/5. 1930.) HOPPE.

J. R. Geigy, Akt.-Ges., übert. von: **Emil Bauder**, Basel, Schweiz, *Herstellung von beständigen, trockenen, leicht löslichen Leukoverbindungen von Küpenfarbstoffen*. (A. P. 1 771 763 vom 8/8. 1927, ausg. 29/7. 1930. D. Prior. 16/8. 1926. — C. 1927. II. 2578 [E. P. 276 023].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Max A. Kunz**, Mannheim, und **Karl Köberle**, Ludwigshafen a. Rh.), *Darstellung von halogenhaltigen Küpenfarbstoffen*. (D. R. P. 510 481 Kl. 22b vom 9/12. 1928, ausg. 20/10. 1930. Zus. zu D. R. P. 457 493; C. 1928. I. 2544. — C. 1930. II. 1289 [E. P. 327 175].) FRANZ.

General Aniline Works, Inc., New York, übert. von: **Georg Kränzlein**, **Heinrich Greune** und **Heinrich Vollmann**, Höchst a. M., *Gelbe Küpenfarbstoffe*. (A. P. 1 767 377 vom 9/2. 1925, ausg. 24/6. 1930. D. Prior. 6/2. 1924. — C. 1926. I. 1053 [F. P. 593 117].) FRANZ.

Leopold Cassella & Co. G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Gelboranger Küpenfarbstoff*. (Schwz. P. 140 102 vom 9/8. 1928, ausg. 1/8. 1930. D. Prior. 11/8. 1927; Poln. P. 10 899 vom 10/8. 1928, ausg. 5/12. 1929. D. Prior. 11/8. 1927. — C. 1929. I. 305 [E. P. 295 600].) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie Basel, *Neue Küpenfarbstoffe und Zwischenprodukte.* (Tschechosl. P. 28 263 vom 10/7. 1926, ausg. 25/4. 1929. Prior. 29/7. 1925. — C. 1927. II. 340 [E. P. 267 177].) SCHÖNFELD.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Darstellung von Kondensationsprodukten und Farbstoffen aus Arylthiophen-2,3-dicarbonensäuren und ihren Derivaten.* (Tschechosl. P. 28 541 vom 30/10. 1926, ausg. 10/5. 1929. D. Prior. 10/11. 1925. — C. 1929. I. 149 [E. P. 261 383].) SCHÖNFELD.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Friedrich Muth**, Wuppertal-Elberfeld), *Darstellung von Schwefelfarbstoffen.* (D. R. P. 510 483 Kl. 22d vom 16/9. 1927, ausg. 22/10. 1930. Zus. zu D. R. P. 453 373; C. 1928. I. 759. — C. 1929. I. 449 [E. P. 297 123].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Erwin Kramer**, Köln-Deutz, **Bernhard Bollweg**, Leverkusen, und **Ludwig Zeh**, Wiesdorf), *Darstellung von Schwefelfarbstoffen.* (D. R. P. 510 484 Kl. 22d vom 1/9. 1927, ausg. 20/10. 1930. — C. 1929. II. 2514 [F. P. 656 897].) FRANZ.

Wilhelm Koreska, Österreich, *Korrekturen auf Schablonenblättern.* Die zu ändernden Stellen des Schablonenbogens werden mit der Lsg. eines höheren Fettsäureesters eines Kohlenwasserstoffes von der Formel (C₆H₁₀O₅)_n, z. B. eines Cellulosedistearats in einem flüchtigen, nicht entflammaren Lösungsm. behandelt. (F. P. 688 425 vom 18/1. 1930, ausg. 22/8. 1930. E. Prior. 27/12. 1929.) GROTE.

Eduard Zühlke, Praktischer Leitfaden zum Färben von Textilfasern in Laboratorien für Studenten der Hochschulen und für Schüler an höheren Textilfachschulen. Berlin: J. Springer 1930. (VII, 234 S.) 8°. M. 9.50.

XI. Harze; Lacke; Firnis.

L. F. Gabel, *Der Einfluß von Hitze auf Gummi arabicum.* Längere Zeit auf 40 bis 100° erhitztes *Gummi arabicum* liefert einen viel viscoseren Schleim als unerhitztes. Fertiger Schleim ändert beim Erhitzen seine Viscosität nicht. Das Pulver verliert bei 100° mehr an Gewicht, als über konz. H₂SO₄; offenbar tritt chem. Umwandlung ein. Nach der Einw. von H₂SO₄ erhält man einen sehr viscosen, trüben Schleim. In beiden Fällen dürfte der Grund in dem Übergang von *Arabinsäure* in *Metarabinsäure* zu suchen sein. (Journ. Amer. pharm. Assoc. 19. 828—30. Aug. 1930. Detroit [Michigan], PARKE, DAVIS & Co.) HERTER.

W. B. Burnett und **H. K. Salzberg**, *Einfluß der Lagerdauer auf die Eigenschaften von Terpentintöl.* Vff. haben vom August 1927 bis Februar 1929 Proben von reinem Balsamterpentintöl aus großen Lagertanks in regelmäßigen Zwischenräumen entnommen u. auf ihre Kennzahlen untersucht. Die bemerkenswerteste Veränderung bestand in einer Zunahme des hochsd. Anteils. Demzufolge zeigte sich ein Anstieg der Temp., bei der 95% überdestilliert sind, ferner eine Erhöhung des Verdampfungs-rückstandes sowie eine Abnahme der Bromzahl. Die beiden letzteren Kennzahlen entsprachen nach der Lagerung nicht mehr den deutschen Normen. Hingegen entsprachen die gelagerten Terpentintöle noch den amerikan. Normen. (Proceed. Amer. Soc. testing Materials 29. Part II. 935—42. Juni 1929. Pittsburgh, Pa., Pine Inst. of America Fellowship, Mellon Inst.) SCHEIFELE.

Frank Rabak, *Kleben von Lack- und Farbenüberzügen im Innern von Behältern, welche mit Rotzedernholz ausgeschlagen sind.* Kleben u. Wiedererweichen zeigen nur solche Lack- u. Farbenüberzüge, welche größere Mengen trocknender Öle enthalten, während ganz ölarme Anstriche sowie Überzüge mit Celluloseesterlacken hart u. klebefrei bleiben. Es ist anzunehmen, daß das Rotzedernholz äther. Öle abgibt, welche als Lösungsmm. gegenüber dem Ölbindemittel wirken u. dadurch ein Kleben des Films bewirken. (Ind. engin. Chem. 22. 1136. Okt. 1930.) SCHEIFELE.

—, *Herstellung von Öl- und Celluloseesterlacken in der Fabrik von Wm. Harland & Son, Merton.* Beschreibung der Herst. Abbildungen. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 6. 393—98. Okt. 1930.) SCHEIFELE.

A. Hollander, *Über geblasenes Leinöl, Sulfoleinöl und Sulfoholzöl.* Die schon früher vom Vf. (vgl. C. 1930. II. 1915) nachgewiesene große Wasserfestigkeit des geschwefelt-geblasenen Leinöles wird im Anschluß an die von B. SCHEIFELE (C. 1929. II. 1868) entwickelten Vorstellungen auf die Überlagerung zweier Gelbildungsprozesse vor dem Trockenprozeß zurückgeführt. Der Schwefel ist an den Molekularvalenzen der Doppel-

bindungen übermolekular gebunden. An diesen Doppelbindungen scheint beim Trocknen kein Sauerstoff angelagert zu werden, da die Jodzähl beim Sulfoleinfilm gegenüber dem Leinölfilm nur eine geringe Abnahme zeigt. Die Hinderung der Sauerstoffanlagerung, welcher, wie auch die verringerten Säurezahlen zeigen, eine Verminderung des oxydativen Abbaus parallel geht, erscheint beim Sulfoholzlöl geringer als beim Sulfoleinföl. (Farben-Ztg. 36. 118—20. 18/10. 1930. Lab. Altona-Eidelstedt der A. G. Johannes Jeserich, Berlin.)

SCHEIFELE.

H. C. Cohen, *Eine neue Farbenreaktion auf Kolophonium*. Nach Unters. des Vfs. ist Chlorsulfonsäure ein geeignetes Reagens für den Nachweis von Kolophonium. Geeignet ist eine Mischung von 4 Vol.-Teilen Chlorsulfonsäure in 20 Vol.-Teilen Chlf. Davon gibt man 1 ccm zu 1 ccm einer ca. 0,1^o/g. Kolophonium-Chlf.-Lsg. Es tritt sofort eine violettrote Färbung auf, die stundenlang bestehen bleibt. Albertole u. Glycerin-Harzester geben schwach rosarote, statt violette Färbung. Kopale, Holzöl, Leinöl, Standöl, Ölsäure zeigen keine Rk. Geringe Mengen von Kolophonium in Ölen u. Wachsen lassen sich durch die Rk. gut nachweisen. (Farben-Ztg. 36. 121. 18/10. 1930. Krommenie, Lab. d. N. V. Nederlandsche Linoleumfabriek.)

SCHEIFELE.

Jan Kofa, *Qualitative Reaktionen auf Kienöl*. Prüfung auf Verfälschung von Terpentingöl durch Kienöl. Die einzig zuverlässigen sind die modifizierten Rkk. mit dem HALPHENSCHEN Reagens u. die Rk. nach WOLFF mit FeCl₃ u. K₃Fe(CN)₆. Die erste Rk. ist empfindlicher u. sicherer; eine Verfälschung durch Kienöl zeigt sich durch carminrote bis violette Färbung nach Zugabe von Phenol zu dem Öl u. Berührung dieser Lsg. mit Br-Dämpfen. Ausführliche Angaben über diese u. andere Methoden im Original. (Chemické Listy 24. 150—53. 169—79. 25/4. 1930.)

MAUTNER.

Joseph Eusébe Porion, Frankreich, *Verfahren zum Verzieren der Oberfläche von Holz für Möbel u. dgl.*, dad. gek., daß man auf das Holz zunächst das Muster mittels einer gravierten oder ciselierten Metallwalze aufdrückt, die glühend gemacht ist, um einen schwarzen Grund zu erzeugen u. das Muster genügend hervortreten zu lassen, u. dann mit einem gefärbten Lack, beispielsweise Celluloslack, lackiert. (F. P. 687 714 vom 6/1. 1930, ausg. 12/8. 1930.)

SCHEDES.

Lydia Stalder, V. St. A., *Verfahren zum Verzieren von Gegenständen und zum Nachahmen von Einlegearbeiten*. Papier wird zunächst mit einer Gummischicht oder mit einer anderen wasserlöslichen Schicht bestrichen u. auf diese Schicht eine dünne, klare u. biegsame Lackschicht aufgetragen. Auf die Lackschicht werden nach dem Trocknen mit den gewünschten Farben die Umrisse des Musters aufgedruckt u. dann mit der Hand die umrissenen Muster mit der gleichen Farbe ausgemalt, wozu ein gefärbter Lack verwendet werden kann. Die Lackschicht wird nun durch Eintauchen in Wasser von dem Papier abgelöst u. dann in geeigneter Weise, beispielsweise mit Gummi arabicum, auf den zu verzierenden Gegenstand aufgeklebt. Man kann auf diese Weise billig eingelegte Arbeiten nachahmen. (F. P. 687 208 vom 24/12. 1929, ausg. 6/8. 1930.)

SCHEDES.

Robert Schneider, Georges Corbasson, Jacques Battut und Fernand Laurent, Frankreich, *Verfahren zum Lackieren und Färben von Glas, Leder, Holz, Stroh usw.* Auf die Oberfläche werden zunächst eine oder mehrere Schichten eines Lackes, wie Nitrocellulose, aufgestrichen. Nach dem Trocknen bringt man dann auf diese Grundlackierung die Suspension eines Pigments, die mit dem Lösungsm. des Grundlackes oder mit der Lsg. dieses Grundlackes selbst hergestellt ist, u. trocknet. (F. P. 687 541 vom 25/3. 1929, ausg. 9/8. 1930.)

SCHEDES.

Gebr. Jentsch Akt.-Ges., Großenhain, Sa. (Erfinder: **Heinz Perndanner** und **Josef Hackl**, Großenhain, Sa.), *Verfahren zum Löslichmachen von in Wasser schwerlöslichen oder nur quellbaren Pflanzengummiarten* durch Behandlung des in W. gequollenen Gummis mit Oxydationsmitteln, gek. durch die Verwendung von wasserlöslichen Hypochloriten oder *p*-Toluolsulfonchloramidnatriumchlorid bzw. dessen Homologen als Oxydationsmittel. (D. R. P. 506 037 Kl. 8k vom 3/6. 1928, ausg. 28/8. 1930.)

BEIERSDORF.

Walter Dux, Hannover, *Verfahren zur Herstellung von schellackähnlichen Massen*, 1. dad. gek., daß man aliphat. höhere Oxyfettsäuren mit den Halogenadditionsprodd. von Resinolsäuren durch Erhitzen kombiniert. — 2. dad. gek., daß man die Einw.-Prodd. des Cl₂ auf ungesätt. höhere Fettsäuren mit hydroaromat. Oxy-carbonsäuren kombiniert. — 3. dad. gek., daß man die Anlagerungsprodd. des Cl₂ an höhere ungesätt. Fettsäuren einerseits, an Resinolsäuren andererseits miteinander zur Umsetzung

bringt. — 4. dad. gek., daß man die Umsetzung in Ggw. von Katalysatoren vor sich gehen läßt. — Z. B. werden 50 Teile *Trioxystearinsäure* u. 100 Teile *Chlorabietinsäure* (erhältlich durch Einleiten von 25 Teilen Cl₂ in eine alkal. Lsg. von 100 Teilen Kolophonium u. Ausfällen mit Säure) auf 140° erhitzt. Wenn die M. ruhig fließt, geht man unter Anwendung von Vakuum allmählich auf 180°. Man erhält 130—135 Teile Harz mit einem Erweichungspunkt, der bis über 100° getrieben werden kann, l. in einem Gemisch von A. u. Bzl., unl. in fetten Ölen. — In ähnlicher Weise wird *chlorierte Ricinolsäure mit Oxyabietinsäure* (darstellbar durch Einblasen von erwärmter Luft in geschmolzenes Kolophonium) umgesetzt. Auch durch Erhitzen eines Chlorierungsgemisches, das durch Einleiten von Cl₂ in die alkal. Lsg. von *Leinölfettsäure* u. *Manilkopal* erhältlich ist, bekommt man ein Harz von gleichen Eigg. — Die Rk. kann durch Zusatz von Katalysatoren, wie AlCl₃ oder ZnCl₂, beschleunigt werden. — Die Harze dienen als *Schellackersatz*. (D. R. P. 504 828 Kl. 12 o vom 22/11. 1927, ausg. 14/8. 1930.) NOUV.

John Stogdell Stokes, Huntingdon Valley Post Office, übert. von: **Emil E. Novotny**, Philadelphia, V. St. A., *Herstellung von synthetischen Harzen*. 1 Mol. Resorcin wird mit höchstens 1/2 Mol. Paraformaldehyd in Abwesenheit eines Katalysators kondensiert. — Z. B. erhitzt man 55 Teile *Resorcin* u. 12 Teile *Paraformaldehyd* in einem offenen Gefäß auf 110°, wobei eine lebhafte Rk. unter Steigerung der Temp. auf 138° stattfindet. Man erhitzt weiter bis zu dem gewünschten Viscositätsgrad. Das erhaltene Harz ist ein Resol. — 55 Teile Resorcin u. 8 Teile Paraformaldehyd werden auf 150° erhitzt. Man erhält einen Novolak, der mit Paraformaldehyd oder *Hexamethylenetetramin* gehärtet werden kann. — Die Harze dienen zur Herst. von *Preßmischungen*, *Lacken* oder zu *Imprägnierzwecken*. (A. P. 1 767 696 vom 14/8. 1926, ausg. 24/6. 1930.) NOUVEL.

Consortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H. (Erfinder: **Wolfram Haehnel** und **Willy O. Herrmann**), München, *Verfahren zur Herstellung von Kunstharzen*, die in Alkalien l. sind, 1. dad. gek., daß man Aldehydharze in Ggw. von fetten Ölen, insbesondere Oxyfettsäuren bzw. deren Verb., mit starken Alkalien behandelt. — 2. dad. gek., daß man die aus Aldehydharzen u. Oxyfettsäuren bzw. deren Verb. gewonnenen Harze mit starken Alkalien behandelt. — 3.—6. dad. gek., daß man die Behandlung mit starken Alkalien bei erhöhter Temp., in Ggw. von organ. Lösungsm., in Ggw. von Lösungsvermittlern, wie Harzen, u. unter erhöhtem Druck vornimmt. — Z. B. werden 10 kg eines nach D. R. P. 422 538 (C. 1) 6. I. 2254) erhältlichen *Acetaldehydharzes* mit 30% *Ricinolsäure* verschmolzen u. mit 100 kg 4%ig. NaOH 3 Stdn. auf 80° erhitzt. Die erhaltene Lsg. wird verd. u. mit HCl angesäuert. Man bekommt 8,5 kg *Harz*, l. in Na₂B₄O₇, Na₂CO₃, NH₃, A. u. fetten Ölen. — Die Rk. kann auch bei gewöhnlicher Temp., erhöhtem oder vermindertem Druck, in Ggw. oder Abwesenheit von Lösungsm. (A.) sowie in Ggw. von Lösungsvermittlern, wie natürlichen oder synthet. Harzen, verseifbaren Ölen oder Oxyssäuren, vorgenommen werden. (D. R. P. 502 432 Kl. 12 o vom 11/10. 1927, ausg. 12/7. 1930.) NOUVEL.

Consortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H. (Erfinder: **Wolfram Haehnel** und **Willy O. Herrmann**), München, *Verfahren zur Herstellung eines harzartigen Kondensationsproduktes*, dad. gek., daß man CH₂O, Paraformaldehyd oder CH₂O abgebende Substanzen in solchen Mengen auf Polyvinylalkohol einwirken läßt, daß im wesentlichen Kondensationsprodd. der beiden Komponenten entstehen. — Z. B. werden 5 kg *Polyvinylalkohol* u. 5 kg 40%ig. CH₂O 16 Stdn. im Autoklaven auf 100° erhitzt. Das Rk.-Prod. wird mit W.-Dampf von unangegriffenem CH₂O befreit u. bei 120° getrocknet. Das *Harz* wird in Blockform erhalten. — Der CH₂O kann als Gas, als Lsg. oder in fester polymerer Form verwendet werden. Als CH₂O-abspaltende Mittel kommen *Formaldehydhydrosulfit* oder *Rongalit* in Betracht. Die Rk. kann bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck ausgeführt werden. Die Reinigung erfolgt durch W.-Dampf oder durch Dest. im Vakuum oder durch Behandeln mit NaHSO₃. Die erhaltenen Harze sind klebrig oder hart u. pulverisierbar. Sie lassen sich acylieren. Z. B. erhält man mit *Essigsäureanhydrid* eine braune M. vom F. 130° u. VZ. 645, mit *Benzoylchlorid* eine hellgelbe M. vom F. 140° u. VZ. 310. Die Harze geben beim Behandeln mit verd. Säuren oder Alkalien allmählich CH₂O ab. Sie dienen zur Herst. von geformten Gegenständen u. von Desinfektionsmitteln. (D. R. P. 507 962 Kl. 12 o vom 30/4. 1927, ausg. 22/9. 1930.) NOUVEL.

Dominion Rubber Co. Ltd., Montreal, Quebec, übert. von: **Morris Goodwin Shepard**, Waterbury, Conn., *Gewinnung von wasserfreien harzartigen Aldehyd-Amin-Kondensationsprodukten* durch Zusammenschmelzen u. Erhitzen derselben mit z. B.

10% einer Fettsäure, wie Stearinsäure. (Can. P. 279 629 vom 25/5. 1927, ausg. 24/4. 1928.)
M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Kondensationsprodukten aus Harnstoff oder dessen Derivaten und Formaldehyd oder dessen Polymeren* in Ggw. von organ. Lösungsm. Die Kondensationsprodd. werden durch W.-Dampfdest. vom Lösungsm. befreit u. dann eventl. nach dem Trocknen h. verpreßt. — 2000 Teile einer 43%ig. Lsg. eines Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprod. in Isobutylalkohol werden bei 100° mit W.-Dampf dest. Nach etwa 1 Stde. wird das ausgefallene hydrophobe Gel vom W. abgetrennt, zu dünnen Schichten gepreßt u. bei 50—60° getrocknet. Nach dem Zerkleinern des vorgetrockneten Prod. wird dieses im Vakuum bei 50—60° nachgetrocknet u. h. verpreßt oder in A. gel. u. zu Lacken verarbeitet. An Stelle des Isobutylalkohols kann man auch Amylalkohol oder Benzylalkohol benutzen. — 2 kg Harnstoff werden bei 90—100° in 2 l A. 96%ig gel. Nach Zusatz von 20 cem konz. HCl wird die Lsg. allmählich in 11,5 l einer 20%ig. Lsg. von Formaldehyd in Amylalkohol bei 110° eingetragen. Wenn die Rk. beendet ist, wird die Lsg. mit 50 g Na₃PO₄ neutralisiert. Nach dem Abtreiben der Lösungsm. mit W.-Dampf wird das ausgefallene Kondensationsprod. getrocknet u. entweder auf Preßmassen oder zu einem Firnis verarbeitet. (F. P. 688 185 vom 14/1. 1930, ausg. 20/8. 1930. D. Prior. 15/1. 1929.)
M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von gefärbten, polymerisierten Vinylesterlacken* durch Zusatz von in W. unl. hochmolekularen Monod- oder Polyaminoanthrachinonen oder deren Deriv. oder Substitutionsprodd. zu der Lsg. der polymerisierten Vinylester. Die Farbstoffe können in dem Lacklösungsm. l. oder unl. sein. Eventl. werden auch zugesetzt Al-, Cu- oder andere Metallpulver, sowie Metalloxyde, Weichmachungsmittel oder Härtungsmittel, sowie Lösungsm. oder Füllstoffe, z. B. Asbestmehl, Asphalt, Graphit etc. (E. P. 334 145 vom 3/12. 1929, ausg. 18/9. 1930. Prior. 3/12. 1928.)
M. F. MÜLLER.

Bakelite G. m. b. H., Berlin (Erfinder: Ernst Elbel und Fritz Seebach, Erkner b. Berlin), *Herstellung härterer Ölfirnisse* aus härtbaren oder gehärteten Phenolaldehyd-kondensationsprodd. u. lufttrocknenden Ölen, l. dad. gek., daß man die Phenolaldehyd-kondensationsprodd. in Kugelmühlen, Farbmühlen oder ähnlich wirkenden Mühlen mit den lufttrocknenden Ölen verreibt. — 3 weitere Ansprüche. (D. R. P. 509 425 Kl. 22 h vom 23/6. 1927, ausg. 10/10. 1930.)
DREWS.

B. J. Goodrich & Co., übert. von: **William C. Geer**, New York, *Firnis oder Schutzmittel für metallische Oberflächen u. dgl.* Man dispergiert in einer verhältnismäßig schnell trocknenden Fl., wie Benzol, Gasolin, Terpentin, Stoffe, die ein künstliches Isomeres des Kautschuks darstellen, unter Zusatz von Füllmitteln, wie Paraffin, Leinöl, Baryt, Lithopone, ZnO, Fe₂O₃ u. dgl., u. einem reduzierend wirkenden Mittel, wie einem Kondensationsprod. der Aldehyde, mit Basen. (A. P. 1 744 881 vom 6/6. 1927, ausg. 28/1. 1930.)
SCHÜTZ.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

H. Staudinger und **H. Joseph**, *Über Isopren und Kautschuk*. XXII. Mitt. *Über das Isokautschuknitron*. (XXI. vgl. C. 1930. II. 2314.) Die Behauptung von PUMMERER u. GÜNDEL (C. 1928. II. 818), daß das aus Kautschuk u. Nitrosobenzol entstehende Isokautschuknitron die Formel $[C_8H_8 \cdot C_6H_5NO]_n$ besitzt, widerspricht der bekannten Auffassung von STAUDINGER, daß die primären Kolloidteilchen des Kautschuks Makromoleküle u. nicht micellare Gebilde darstellen. Wie STAUDINGER früher (C. 1929. I. 1751) nachgewiesen hat, wirken Halogene als starke Oxydationsmittel auf Polystyrol oder Kautschuk so ein, daß zuerst die eukolloiden Makromoleküle in hemikolloide Bruchstücke irreversibel gespalten werden — die Irreversibilität schließt die Micellnatur der ursprünglichen Lsg. aus — u. auch, wo unl. Deriv. entstehen, z. B. mit Schwefelchlorür, ist sekundäre Bldg. von dreidimensionalen Makromoll. aus zuerst gebildeten Bruchstücken anzunehmen. Wenn also auch Kautschuk (0,2-mol. Lsg.) mit Nitrosobzl. (0,01 bis 3 Moll.) dieden Befunden von PUMMERER u. GÜNDEL entsprechende Viscositätsabnahme erleidet, so läßt sich aus den erhaltenen Molgrößen-Werten kein Schluß auf die Größe des Kautschukmol. ziehen. Ebenso wie mit Dibenzoylperoxyd in sehr geringem Maße oder sehr stark mit Stickstoffdioxid findet mit Nitrosobenzol zuerst ein oxydativer Abbau des Kautschuks u. dann die Umsetzung statt. Daher

ist das „Isokautschuknitron“ auch beim Arbeiten unter völligem Luftabschluß stets sauerstoffreicher, als seiner Formel entspräche. Dasselbe gilt vom Nitrosit. Das Mol.-Gew. des Nitrons war in Bzl. etwa doppelt so groß (von 2430—5050) wie in Nitrobenzol, doch schwankten die Werte sehr. Für die Auffassung der Vff. u. gegen PUMMERER u. GÜNDEL spricht ferner die Tatsache, daß das Nitron nicht einheitlich ist, sondern aus Polymerhomologen entsteht — wie das auch beim acetolyt. Abbau der Polyoxymethylene u. der Cellulose, sowie beim therm. Abbau des Kautschuks u. der Polystyrole beobachtet worden ist. Mit k. Bzl. konnte das Nitron in einen leichter u. einen schwerer l. Anteil zerlegt werden; letzterer gab in Nitrobenz. höhere Mol.-Werte u. besaß die höhere Viscosität in Chlf. Zu demselben Ergebnis führte die Unters. der beiden Anteile in dem SIGNERSCHEN Apparat (C. 1930. I. 2593) nach der Methode der isothermen Dest. Bei der Einw. von Nitrosobenzol in der Kälte findet der Abbau bis zu einer Kettenlänge von 30 bis 60 C-Atomen statt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 2888—99. 12/11. 1930. Freiburg i. Br., Univ.)

BERGMANN.

H. Staudinger und **H. F. Bondy**, *Über Isopren und Kautschuk*. XXIII. Mitt. *Über kryoskopische Messungen an Kautschuklösungen*. (XXII. vgl. vorst. Ref.) Erwiderung auf die Arbeit von PUMMERER, ANDRIESEN u. GÜNDEL (C. 1929. II. 2834). Mol.-Gew.-Bestst. von Kautschuk in Campher sind unmaßgeblich, da in geschmolzenem Campher sehr weitgehender Abbau stattfindet. Es entstehen hemikolloide Prodd., die schmierig u. nicht mehr elast. sind, sie lösen sich ohne Quellung zu niederviscosen Lsgg. auf. Das Mol.-Gew. ist von 100 000 auf 2700 gesunken, wie sich aus der Best. von η_{sp} :c ergibt. In Tetralin ist der Abbau nicht so weitgehend, wahrscheinlich weil die verwendete Lsg. von Kautschuk in Campher 10-mal so konzentriert war wie die in Tetralin. — Da schon 1%₀ig. Lsgg. von Kautschuk keine Sol- sondern Gellsg. darstellen, können Mol.-Gew.-Bestst. entgegen den Verss. von PUMMERER nur in viel verdünnten Lsgg. ausgeführt werden. — Die Vermutung von PUMMERER, daß Vff. einen nicht ganz stickstofffreien Kautschuk zu ihren Verss. benutzt haben, wird zurückgewiesen, ebenso die Behauptung, daß die „Molekülkolloide“ besonders solvatisiert sind. — Auch die Methode der isothermen Dest. von SIGNER (C. 1930. I. 2593) liefert sogar, wenn nicht auf völligen Sauerstoffausschluß geachtet wurde (vgl. STAUDINGER u. LEUPOLD, C. 1930. I. 3250.) höhere Werte als die von PUMMERER angegebenen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 2900—2905. 12/11. 1930. Freiburg i. Br., Univ.)

BERGMANN.

Adolf Gorgas, *Über die Einwirkung von Stickoxyd auf Kautschuk*. Bei den bisherigen Verss. über die Einw. von NO₂ auf Kautschuk, die C. O. WEBER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35 [1902]. 1947) zu einem Prod. C₁₀H₁₆N₂O₄, EMDEN (C. 1926. I. 1059) zu einem solchen der Formel C₁₀H₁₆N₂O₂ geführt haben, war zwar stets reiner Kautschuk, nie aber reines NO₂ benutzt worden. Vf. stellte solches durch Einw. von konz. Salpetersäure auf Formaldehyd u. anschließende Oxydation des verflüssigten Rk.-Prod. mit Sauerstoff dar. Die Umsetzung mit *Totalkautschuk*, nach PUMMERER u. PAHL (C. 1927. II. 2783) dargestellt, wurde in Tetrachlorkohlenstoff ausgeführt, u. zwar bei 0°; die Rk.-Dauer betrug 15 Min. oder 24 Stdn. In keinem Fall entstanden einheitlich zusammengesetzte Prodd. Neben der Addition von NO₂ tritt nämlich auch Oxydation ein (ALEXANDER, Ztschr. angew. Chem. 24 [1911]. 680), u. zwar mit steigender Rk.-Dauer in steigendem Maße. Die Addition von NO₂ führt nicht zu Nitro-, sondern wohl zu Isonitrosogruppen. Denn konz. Lauge spaltet etwa $\frac{1}{3}$ des Gesamtstickstoffs als Ammoniak ab, was Vf. durch den Selbsterfall primär gebildeten Hydroxylamins 3NH₂OH = NH₃ + 3H₂O + N₂ deutet. — Auch bei der — erheblich langsamer sich vollziehenden — Einw. von Stickstoffmonoxyd, die nicht wie die von NO₂ zu pulverisierbaren, sondern zu kautschukähnlichen Prodd. führt, tritt nebenher beträchtliche Oxydation ein; auch in dem erhaltenen nicht einheitlichen Prod. der ungefähren Zus. C₁₅H₁₉O₁₀N₂ sind Isonitrosogruppen enthalten. Die Einw. von verd. Salpetersäure auf Kautschuk (vgl. DITTMAR, Ber. Dtsch. chem. Ges. 35 [1902]. 1401, u. HARRIES, Ber. Dtsch. chem. Ges. 35 [1902]. 3256) lieferte ein stickstoffhaltiges Prod., das durch Aceton in einen unl. stickstofffreien u. einen ll. N-haltigen Anteil zerlegt werden konnte. Ersterer bildet das Hauptprod., wenn man durch Zusatz von Harnstoff die bei der primären Rk. entstehende salpetrige Säure unschädlich macht; es ist gelb gefärbt u. pulverisierbar. Ähnliche Verhältnisse hat FUCHS (C. 1928. II. 1103) bei den Huminsäuren festgestellt. — Der verwendete Kautschuk zeigte ebenso wie der daraus hergestellte Sol- u. Gelkautschuk nach der verbesserten HANUS-Methode theoret., der Gelkautschuk mit Bromjod eine 10%₀ zu niedrige Jodzähl. Durch die rhodanometr.

Methode ließen sich die beiden Kautschukkomponenten nicht unterscheiden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 2700—05. 12/11. 1930. Bietigheim-Stuttgart.) BERGMANN.

Lothar Hock, *Die Quellungswärme des Rohkautschuks*. Die von HOCK u. Mitarbeitern gemessenen negativen Quellungswärmen von Kautschuk stimmen in Vorzeichen u. Größenordnung mit den Messungen VAN ROSSEMS überein; aufgenommene Wärme ist als negativ bezeichnet. Die Behauptung von STAMBERGER u. BLOW (C. 1930. II. 18), daß die negativen Werte des Vfs. alleinstehend seien, trifft also nicht zu. (Kolloid-Ztschr. 51. 190—91. April 1930.) KROEPELIN.

P. Stamberger und **C. M. Blow**, *Die Quellungswärme des Rohkautschuks*. Auf die Bemerkungen von HOCK (vgl. vorst. Ref.) ist zu antworten, daß die negative Quellungswärme von Kautschuk insofern alleinstehend ist, als alle anderen bisher untersuchten Stoffe positive Quellungswärmen zeigen. Eine gesetzmäßige Beziehung zwischen integraler Quellungswärme u. Volumkontraktion besteht für Kautschuk nicht. (Kolloid-Ztschr. 51. 376. Juni 1930.) KROEPELIN.

F. Jacobs, *Versuche an technischen Mischungen unter Berücksichtigung ihrer elektrischen Eigenschaften*. Die Verss. wurden an Gummimatten u. -fußbodenbelag durchgeführt. An den Stellen, an denen die einzelnen Platten bei der Vulkanisation vereinigt werden u. an den Grenzflächen zweier Farben bei marmorierten Mustern erfährt die Isolation keine Verminderung. Einige Füllstoffe u. pigmentierende Metalloxyde beeinflussen die elektr. Isolationseigg. äußerst ungünstig. (Caoutchouc et Guttapercha 27. 15 044—46. 15/6. 1930.) FROMANDI.

E. A. Hauser, **H. Miedel** und **M. Hünemörder**, *Neue Methoden bei der mikroskopischen Untersuchung der Vulkanisation*. (Vgl. C. 1928. II. 2293.) Um die Temp. der beobachteten Probe genau zu kennen, wird eine kleine, dampfgeheizte Plattenpresse verwandt. Die untersuchten Mischungen enthielten neben 100 Teilen Kautschuk: I. 3 Teile S; II. 3 Teile S + 5 Teile ZnO; III. 3 Teile S + 5 Teile ZnO + 1 Teil Beschleuniger. Beim Abkühlen der untermulkanisierten Mischungen I u. II scheidet sich S ab, erst in Tröpfchen kolloider Größenordnung, dann in Kryställchen. Bei Ggw. von Beschleunigern wird diese Ausscheidung nicht beobachtet, doch erscheinen nach einigen Tagen an der Oberfläche der Proben rhomb. S-Kryställchen. Nachdem die in den Proben I u. II vorhandenen S-Abscheidungen begonnen haben, sich aufzulösen, erscheinen auch an ihrer Oberfläche S-Kryställchen. Thiuramidisulfid verhält sich insofern besonders, als nach dem Abkühlen sehr feine Nadeln ausgeschieden werden. Zu Beginn der Vulkanisation geraten die Mischungen in starkes Fließen, das bei Ggw. von Beschleunigern rasch wieder aufhört. Die nach PUMMERER erhältlichen, leicht in Ä. l. α - bzw. β -Fraktionen scheiden den S schnell aus, mit Ausnahme der ersten α -Fraktion, aus der man bei der Acetonextraktion ein Öl erhält, das wohl ein Oxydationsprod. ist. (Colloid Symposium Monograph 6. 207—14. 1928.) KROEPELIN.

R. Ditmar und **O. Fuhrmann**, *Die Verwendung von Antimontrisulfid als Kautschukfarbstoff im Vergleich zu Antimonpentasulfid*. Die Farbkraft von Antimontrisulfid ist bei der S-Vulkanisation — für die S₂Cl₂-Vulkanisation ist das Trisulfid nicht geeignet — höher als die von Pentasulfid. Das Trisulfid bevorzugt Heptaldehydanilin u. Dinitrophenyldithiocarbamat als Beschleuniger. (Caoutchouc et Guttapercha 27. 15 088—89. 15/7. 1930.) FROMANDI.

H. L. Trumbull, *Herstellung und Eigenschaften wässriger Kautschukdispersionen*. Bei der Zerteilung einer Kautschuklsg. in W. kommt man nicht über einen Geh. von 5—10%; außerdem enthalten die Teilchen stets Lösungsm. Ein vom Vf. u. J. B. DICKINSON angegebenes Verf. arbeitet mit 2 Paar Walzen. Auf dem einen Paar wird der Kautschuk mastiziert. Dann wird er in Streifen geschnitten, u. auf dem zweiten Paar allmählich in einer Paste aus gleichen Teilen Leim u. W. zerteilt. Man muß dabei häufig W., hin u. wieder NH₃ hinzufügen. Wenn zu wenig W. vorhanden ist, tritt eine Phasenumkehr ein, indem der Kautschuk als Dispersionsmittel dient für die Leimpaste. Bei weiterer Behandlung wird der Kautschuk wieder dispergiert. Man arbeitet bei 70°. Gegenwärtig werden die Dispersionen meist in geschlossenen Mischern mit besonders gestalteten Armen hergestellt. Man kann damit sehr stark gefüllte Mischungen verarbeiten, sowie auch den Kautschuk zum größten Teil durch Regenerat ersetzen, das sich besser dispergieren läßt. Die Dispersionen unterscheiden sich vom Latex dadurch, daß sie vornehmlich kugelige Teilchen enthalten, sowie durch die abweichenden Eigg. des eingetrockneten Films, dessen Klebrigkeit u. Festigkeit man bei der Herst. der Zerteilung willkürlich regeln kann. Als Schutzkolloid kann man auch Na-Resinat, Casein, Blutalbumin usw. verwenden. (Colloid Symposium Monograph 6. 215—24. 1928.) KROE.

XV. Gärungsgewerbe.

W. Diemair und K. Sichert, *Beitrag zur Kenntnis der Wasserstoffionenkonzentration und ihrer Bedeutung in der Brennerei*. II. (I. vgl. C. 1929. I. 2113.) Messung des p_H u. der Pufferung ist ein wertvolles Mittel zur Verfolgung der Gärungsvorgänge in der Brennerei u. bei der Maisverarbeitung. Maismaischen unterscheiden sich bzgl. der Acidität u. N-Verhältnisse wesentlich von Kartoffelmaischen u. zeigen diese Unterschiede auch während des ganzen Gärprozesses. Auffallende Abweichungen treten auch bei Kartoffelflockenmaischen auf. Im Verlauf der Gärung weisen Kartoffelmaischen ein niedrigeres p_H -Maximum ($p_H = 4,7$) als Maismaischen ($p_H = 4,58$) auf. Auch ist die Bldg. titrierbarer Säure (Azolithmin-, Neutralrot- u. Phenolphthaleinsäure) bei Maismaischen größer, als bei Kartoffel- u. Kartoffelflockenmaischen. Im Gegensatz zu **BERMANN** (vgl. C. 1928. I. 1539. II. 607) konnte keine Gesetzmäßigkeit im Ansteigen der Säure- u. Pufferungskurve beobachtet werden. (Biochem. Ztschr. 204. 414—30. 1929. Weihenstephan, Inst. f. landw. Technolog.) SCHÖNFELD.

W. Diemair und K. Sichert, *Beitrag zur Kenntnis der Wasserstoffionenkonzentration und ihrer Bedeutung in der Brennerei*. III. (II. vgl. vorst. Ref.) Vers. über die Bereitung u. Vergärung von *Dari-* u. *Maismaischen*. Darimaischen erreichen im Verlaufe der Gärung ein höheres p_H -Maximum (4,52) als Maismaischen (4,58). (Biochem. Ztschr. 210. 286—95. 1929. Weihenstephan.) SCHÖNFELD.

Arminius Bau, *Über die Veränderung des Verhältnisses der Maltose zu den Dextrinen beim Kochen der Würze*. Im Anschluß an eine Arbeit von **STADNIK** (Wehschr. Brauerei 47. 413), der eine Zunahme der Dextrine beim Kochen der Würze festgestellt hat, weist Vf. darauf hin, daß die in der Würze vorhandenen Monosaccharide die Werte für Dextrin erniedrigen u. daß eine genaue Best. des Dextrins nach Vergärung der Monosaccharide mit dem *Saccharomyces apiculatus* möglich ist. (Wehschr. Brauerei 47. 457—58. 4/10. 1930.) KOLBACH.

George Herbert Condict, Plainfield, N. J., *Herstellung von denaturiertem Alkohol unter Verwendung eines Prod. als Denaturierungsmittel*, das erhalten wird bei der unvollständigen Verbrennung fester organ. Brennstoffe. An Hand von Abbildungen ist die Apparatur u. der Gang des Verf. zur Gewinnung von A. aus Bier oder Wein u. die Denaturierung desselben beschrieben. (A. P. 1 777 035 vom 21/12. 1923, ausg. 30/9. 1930.) M. F. MÜLLER.

Karel Cuker, Tavikovice, Tschechoslowakei, *Verarbeitung von Alkohol-Destillationsrückständen*. Die Rückstände werden zunächst zentrifugiert. Mit der so gereinigten Fl. wird weitere Maische behandelt. Der Vorgang wird so oft wiederholt, bis der wachsende Geh. an Kalisalzen die Gärung zu stören beginnt. Der Dest.-Rückstand kann nunmehr auf Kalisalze verarbeitet werden. (A. P. 1 778 381 vom 25/3. 1927 ausg. 14/10. 1930. Tschechoslowak. Prior. 30/3. 1926.) DREWS.

Edmond Henry, Frankreich, *Herstellung eines Erfrischungsgetränkes*. Man setzt Bier einer *Limonade* während ihres Herstellungsvorganges mittels einer geeigneten Vorr. zu, worauf das Prod. *pasteurisiert* wird. (F. P. 688 631 vom 21/1. 1930, ausg. 27/8. 1930.) SCHÜTZ.

Wilhelm Kleinsorgen und Helmut Jusatz, Gotha, *Auftrieb-Volumeter zur Messung der bei fermentativen, insbesondere bei katalytischen und Gärungsprozessen entstehenden Gasmengen*, gek. durch zwei nach dem Prinzip der Ganzglasspritze aufeinander eingeschliffene Hohlzylinder, von denen der eine, innere, welcher zur Aufnahme und Abmessung des Untersuchungsmaterials dient, oben offen, unten geschlossen und mit einem Fuß versehen ist, während der zweite äußere Zylinder, der durch die entstehende Gasmenge angehoben wird und zur Messung derselben mit einer Skala versehen ist, oben einen weiten, zum Einfüllen des Untersuchungsmaterials bestimmten Hals trägt, dessen Öffnung nach der Füllung durch einen Gummistopfen verschlossen wird. — Der App. ist einfach konstruiert, läßt sich leicht bedienen u. reinigen. (D. R. P. 509 848 Kl. 42 I vom 20/11. 1928, ausg. 13/10. 1930.) GEISZLER.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

J. R. Katz und J. C. Derksen, *Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung*. IV. *Verkleisterung der Stärke und Mercerisierung der Cellulose*. (III. vgl. C. 1930. II. 3096.) Das Röntgenspektrum einer mittels wss. NaOH

verkleisterten Weizenstärke ist ebenfalls ein typ. V-Spektrum; Kartoffelstärke gibt nach der Verkleisterung mit wss. NaOH, Auswaschen des NaOH u. Entwässern mit A. dasselbe V-Spektrum wie Weizenstärke. Durch Einw. von NaOH geht also die β_A -Stärke in α -Stärke über, u. es besteht eine Parallele zwischen α -Stärke u. mercerisierter Cellulose. Unters. des Einflusses der NaOH-Konz. auf die Verkleisterung der Stärke ergibt, daß auch hier eine untere Grenze (0,07—0,08-n. NaOH bei 25°) für die Änderung des Röntgenspektrums besteht; Endzustand bei 0,102—0,104-n. NaOH; in dazwischenliegenden Bereich wächst die relative Intensität der Interferenzen des V-Spektrums mit der NaOH-Konz. Werden die mit NaOH verkleisterten, lufttrockenen, pulverisierten u. mit W. angefeuchteten Stärkepräparate langsam an der Luft austrocknen gelassen, so tritt Retrogradation ein. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 150. 81—89. Sept. 1930. Amsterdam, Univ.)

KRÜGER.

J. R. Katz und Th. B. van Itallie, *Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Broterzeugung*. V. *Alle Stärkearten haben das gleiche Retrogradationspektrum*. (IV. vgl. KATZ u. DERKSEN, vorst. Ref.) Eine Einteilung der nativen Stärkearten nach dem Röntgenspektrum: in 2 scharf getrennte Gruppen (vgl. NÁRAY-SZABÓ, C. 1928. II. 1858) ist nicht möglich. Zwischen den beiden extremen Typen, wo der 1-Ring ganz fehlt, bzw. eine konstante Intensität hat, stehen native Stärkearten, z. B. von *Musa paradisiaca* u. *Manihot utilissima*, wo er mittelgroße u. solche, wie von *Metroxylon*, wo er geringe Intensität hat; ferner wechselt seine Intensität bei einigen Stärkearten, z. B. *Maranthastärke*, mit der Varietät der Pflanzenart u. vielleicht mit anderen Faktoren. Vff. nehmen eine vorläufige Klassifikation der Stärkearten nach den Röntgenspektren auf Grund folgender Kriterien vor: 1. 1-Ring fehlend, 6-Ring einfach: A-Spektrum (Weizen-, Reis-, Mais-, Roggen-, Hafer-Samen); 2. 1-Ring anwesend, 6-Ring doppelt: B-Spektrum (Kartoffel-, *Canna indica*-Knollen, Roßkastaniensamen); 3. 1-Ring anwesend, 6-Ring einfach: C-Spektrum (*Marantha*- u. *Manihotknollen*, *Musafrüchte*, *Metroxylonbaumstamm*). Weizen- u. Roggenstärke (β_A -Modifikation) geht also durch den Backprozeß in eine neue (α -)Modifikation über, die sich beim Altbackenwerden in eine β_B -Modifikation mit dem Spektrum einer typ. Kartoffel- oder Cannastärke verwandelt. Das B-Spektrum ist schärfer, die Linien sind schmaler als beim A- oder C-Spektrum u. die peripheren Interferenzen sind besser sichtbar. Alle untersuchten Stärkearten haben im 2. Grade der Verkleisterung ein typ. V-Spektrum u. bekommen beim Retrogradieren ein typ. B-Spektrum; die Geschwindigkeit der Umsetzung von α - in β_B -Stärke bzw. die Vollständigkeit dieser Umsetzung ist jedoch bei verschiedenen Stärkearten verschieden u. anscheinend bei den Stärkearten mit B- oder C-Spektrum größer als bei denjenigen mit A-Spektrum im nativen Zustande. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 150. 90—99. Sept. 1930. Amsterdam, Univ.)

KRÜGER.

J. R. Katz und J. C. Derksen, *Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Broterzeugung*. VI. *Die Änderungen im Röntgenspektrum der Stärkepräparate beim Trocknen*. (V. vgl. KATZ u. VAN ITALLIE, vorst. Ref.) Anschließend an die Beobachtungen von KATZ u. MARK (C. 1924. II. 2321) über die Änderung des Röntgenspektrums gewisser Stärkearten beim Trocknen fand KATZ („X-ray Spectrography of Starch“ in WALTONS Comprehensive Survey of Starch Chemistry, New York [1928], S. 74—75) bei einer Reihe von nativen Stärkearten, bei einigen Arten l. Stärke u. bei Amylodextrin nach v. NAEGELI ähnliche Änderungen intensiv getrockneter Präparate u. beschrieb die Diagramme der am intensivsten getrockneten Stärke als ähnlich denen von Fll., bei denen um einen breiten amorphen Ring herum ein Hof mit scharf begrenztem Rande liegt. Manche Stärkearten zeigen diese Änderungen leichter. Die Erscheinung wurde durch ein Verwittern wasserhaltiger, kristallin. Micelle erklärt. Vff. untersuchen jetzt die Änderungen im Röntgenspektrum bei zunehmendem Trocknungsgrad für native Stärkearten mit A-, B- u. C-Spektrum. Beim Trocknen von Kartoffelstärke verschwinden zunächst die peripheren Interferenzen (8, 9 usw.), der 4-Ring wird breiter, verschmilzt etwas mit dem 3-Ring, 6a u. 6b verschmelzen u. es entsteht eine diffuse Schwärzung zwischen 4- u. 6-Ring (1. Stadium der Trocknung); im 2. Stadium verschwindet der 1-Ring, 3- u. 4-Ring verschmelzen zu einem breiten, anscheinend amorphen Ring, die 6-Ringe äußern sich nur noch als scharfe Grenze einer um den 3- u. 4-Ring herumliegenden diffusen Schwärzung; sehr schwacher, schlecht vermeßbarer Interferenzring innerhalb des 3-Ringes. Bei Wiederaufnahme des hygroskop. W. durch bei Zimmertemp. scharf getrocknete Stärke an der Luft kommt das alte Spektrum ungefähr, aber nicht ganz zurück; intensiv bei

höherer Temp. getrocknete Präparate erlangen ihr früheres Spektrum nur sehr unvollständig zurück, das dann einem A-Spektrum ähneln kann. Weizenstärke wird bei gleicher Intensität des Trocknens weniger angegriffen als Kartoffelstärke, Diagramm der intensiv getrockneten Weizenstärke ähnlich wie für Kartoffelstärke im 2. Trocknungsstadium. Das Röntgenspektrum von Manihotstärke ist noch schwerer durch Trocknung zu verändern als dasjenige von Weizenstärke. Auch das V-Spektrum ändert sich beim Trocknen; falls das V-Spektrum scharf war, tritt ein Diagramm (V T-Spektrum) mit 3 nahe zusammenliegenden, intensiven, im V-Spektrum oder im Spektrum der nativen Stärke fehlenden Krystallinterferenzen, innerhalb derselben noch ein schwacher Ring von kleinem Durchmesser liegt, auf; zwischen den 3 Ringen diffuse Schwärzung. Nach Anziehen von hygroskop. W. an der Luft Rückkehr eines V-Spektrums. Sämtliche Substanzen der Stärkegruppe enthalten Krystallwasser. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 150. 100—109. Sept. 1930. Amsterdam, Univ.) KRÜ.

Walter H. Eddy, E. F. Kohman und Nellie Halliday, *Vitamine in Nahrungsmittelkonserven*. VII. *Einfluß der Lagerzeit auf den Vitamingehalt von Spinatkonserven*. Der *Vitamin C*- u. *Vitamin A*-Geh. änderte sich von 1923/24 bis 1926 nur wenig. Da 1923/24 die Existenz von *Vitamin B 1* u. *B 2* noch unbekannt war, so ist der Vergleich von 1923/24 bis 1926 nicht möglich gewesen. (Ind. engin. Chem. 21. 347. 1929. New York, Columbia Univ.) SCHÖNFELD.

R. C. Malhotra, *Einfluß des Pulverisierungsgrades und des Gewichts der Proben auf quantitative Analysen. Mit besonderer Beziehung auf pflanzliche Stoffe*. Es wurde getrocknetes Obst u. Gemüse in verschiedenem Zerkleinerungsgrad untersucht (auf Protein, Zucker, Stärke, Hemicellulose, Pentosane u. Asche). Dabei zeigte es sich, daß ein Pulver, welches durch ein 60-Maschensieb gegangen war, fein genug war. Ferner erwies sich ein Probengewicht von 3 bis 4 g als das günstigste. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 2. 398—401. 15/10. 1930. Chicago, Univ.) WINKELMANN.

Kálmán Konopi, *Apparat zur Bestimmung der Qualität des Weizens*. Es wird ein nach dem Prinzip des REJTÖschen Teigprüfungsapparates konstruierter einfacher Apparat beschrieben, mit welchem sich die Eigg. des Teiges bewerten u. graph. darstellen lassen. (Mezőgazdasági-Kutatások 3. 426—31. Okt. 1930.) SAILER.

Gebrüder Bühler, Uzwil, Schweiz, *Behandeln von Müllereiprodukten*. Man behandelt diese Prodd., z. B. Mehl, mit Lsgg. oder Gasen, die ClO_2 als wirksamen Bestandteil enthalten. (N. P. 45 424 vom 16/6. 1927, ausg. 30/7. 1928. F. Prior. 17/3. 1927.) DREWS.

Soc. an. des Établissements Neu, Frankreich, *Verfahren zum Frischhalten von Brot* durch Einbringen desselben in eine Kammer, durch die ein gleichmäßiger feuchter Luftstrom geblasen wird. Zweckmäßig wird das Brot auf fahrbare Wagen verteilt, die in die Kammer hineingefahren werden. Eine Zeichnung erläutert die Apparatur. (F. P. 687 439 vom 31/12. 1929, ausg. 8/8. 1930.) M. F. MÜLLER.

Philip Phillips, Orlando, V. St. A., *Konservieren von Citronen*. Man entfernt die Schale u. die Kerne, schneidet das Mark der Frucht in mehrere Teile, die dann in üblicher Weise sterilisiert u. in geschlossenen Dosen aufbewahrt werden. (A. P. 1 759 464 vom 10/6. 1929, ausg. 20/5. 1930.) SCHÜTZ.

Alin Caillas und Auguste Condamin, Frankreich, *Herstellung von natürlichem Nährhonig*. Man isoliert *Bienen* in besonderen Käfigen u. dgl., die bestimmte Blumen enthalten, u. zwingt sie, eine Nahrung, die aus einem mit *Fe*-, *Ca*-, *P*-haltigen Verbb. versetzten Honig besteht, aufzunehmen. Nach der Nahrungsaufnahme läßt man die *Bienen* ihren üblichen *Bienenkorb* aufsuchen, wo sie die in ihrem Organismus umgewandelte Nahrung als *Honig* absondern. (F. P. 688 982 vom 28/1. 1930, ausg. 1/9. 1930.) SCHÜTZ.

John Page Croft, London, England, *Veredeln von Tee*. Tee wird in einer Knetmaschine bei Dampftemp. mit einer Lsg. von *Thein* in h. W. vermischt u. so lange erwärmt, bis alles W. verdampft ist. Durch die Erhöhung des Alkaloidgeh. wird die Tanninwrgk. geschwächt. Auch *Kaffein* ist brauchbar. (E. P. 334 224 vom 1/3. 1929, ausg. 25/9. 1930.) ALTPETER.

Victoire Wayaffe, Belgien, *Herstellung von Schokolade*. Die zur Anwendung kommenden *Kakaobohnen* werden vor der Behandlung mit Wärme entschält, dann zerkleinert u. mit geeigneten Mengen *Butter* u. *Zucker* zwecks Herst. einer *Paste* vermischt, deren Feinheit durch Zerreiben erhöht wird. Die M. wird dann so hoch

erwärmt, bis das erwünschte Aroma u. der Geschmack erreicht werden. (F. P. 688 501 vom 20/1. 1930, ausg. 26/8. 1930. Belg. Prior. 19/3. 1929.) SCHÜTZ.

Gesellschaft für Lupinen-Industrie m. b. H., Berlin, *Entbittern von Lupinen* durch Extraktion mit wss. Fl. unter gleichzeitiger Gewinnung eines an Kohlehydraten, Eiweiß, organ. Säuren u. Salzen reichen Extraktes, dad. gek., daß die wss. Fl. nach ihrer Einw. auf die Lupinen in an sich bekannter Weise mit in W. u. evtl. Alkaloidlösungsamm., wie *A.* oder *CHCl₃*, behandelt u. sodann nach Abtrennung der entstandenen alkaloidhaltigen Lsg. im Kreislauf auf die Lupinen zur erneuten Einw. gebracht wird. (D. R. P. 509 869 Kl. 53g vom 28/5. 1925, ausg. 13/10. 1930.) SCHÜTZ.

Christian Hackmann, Hannover, *Gerät zur colorimetrischen Prüfung des Säuregrades von Milch mittels Farbenindicators in Form von flüssigen Reagenzien*, dad. gek., daß die zur Probenahme u. zum Vergleichen der Färbung dienende Vorr. an einem als Vorratsbehälter für Reagenzien dienenden Hohlkörper angebracht ist u. der Hohlraum des letzteren mit dem zur Aufnahme der Milchprodd. bestimmten Teil durch eine regulierbare Öffnung in Verb. steht. — Die Bestimmung ist einfach. Außerdem lassen sich sämtliche zur Feststellung des Säuregrades erforderlichen Operationen mit einem einzigen Gerät vornehmen. (D. R. P. 503 245 Kl. 421 vom 30/9. 1927, ausg. 15/10. 1930.) GEISZLER.

Karl Schmorl, Vom Getreidekorn zu Mehl und Backwaren. Moderne nahrungsmittelchem. Betrachtgn. von Mehl u. Teigzutaten. Coburg, Leipzig: M. Schäfer in Komm. 1930. (III, 115 S.) gr. 8°. M. 3.—

Paul Thieme, Über Mutterkorn in Getreide, Mehl und Brot, seinen Nachweis und die Verhütung von Mutterkornvergiftungen. Berlin: R. Schoetz 1930. (53 S.) gr. 8°. = Veröffentlichungen aus d. Gebiete d. Medizinalverwaltg. Bd. 33, H. 1. (= der ganzen Sammlg. 294. H.) nn. M. 3.—

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

W. Kristen, *Die Wandlung der Elektrolyte NaOH und Na₂CO₃ im alternden Kernseifenkolloid*. Kennzeichnung der Herkunft dieser Stoffe in der fertigen Seife u. der Schwierigkeiten, sie exakt zu bestimmen. Aus der Unters. einer Seife mit 62% Fettgeh., 0,1% freiem NaOH bei 1% Harz im Fettansatz ergab sich, daß sich Na₂CO₃ nicht proportional der Anreicherung an Reinseife anreichert, da NaOH carbonisiert wird. Immer aber sind die mittleren Schichten die carbonatreichsten. Bei einer Seife mit 0,34% unverseiftem Fett stieg die Konz. des Na₂CO₃ im Quellungswasser der Rindenschicht auf ein anfängliches Maximum u. sank dann ebenfalls rasch. Die der Rinde nächstliegende Schicht hatte die höchste Konz. Das Unverseifte nahm überall nahezu gleichmäßig ab. Die rasche Carbonisierung der NaOH in der Oberfläche ist wahrscheinlich gefährlich, da Na₂CO₃ das Unverseifte nicht verseift, wodurch Ranziditätsflecken auftreten. (Seifensieder-Ztg. 57. 423—25. 442—43. 12/6. 1930. Maribor, Zlatorog-Werke.) H. HELLER.

John Woods Beckman, *Gewinnung vegetabilischer Öle und Fette durch Bakterien*. Ein neuer Prozeß wird beschrieben, der darauf beruht, daß *Bacillus Delbrueckia*, der aus Braugerste leicht erhältlich ist, Zucker verdaut, wobei ein Enzym entsteht, das Proteine stark angreift u. sie zu wasserl. Aminosäuren abbaut. Wird z. B. Copra mit einer Kultur des Bac. gemischt u. mit kalkhaltigem W. bei 50° belassen, so scheidet sich infolge Zerstörung der Zellwände innerhalb 6 Tagen das Öl an der Oberfläche des Systems ab. SZ. des Öles steigt dabei von 1,94% auf 2,1, bzgl. von 10,6% auf 13%. Wird *f r i s c h e* Cocosnuß dem Prozeß unterworfen, so ergibt sich wasserhelles Öl höchster Qualität. Der getrocknete Rückstand enthält noch ca. 5% Fett u. stellt infolge seines Geh. an Ca-Lactat ein hochwertiges Viehfutter dar. Schnittzeichnungen einer industriellen Anlage. Erläuterung der wirtschaftlichen Vorteile des Verf. (Ind. engin. Chem. 22. 117—18. 1930. Oakland, Cal., 7157 Chat Road.) H. HELLER.

C. H. Bankes und **A. R. Lange**, *Jodzahlen von Menhadenfischöl*. Vergleichende JZ.-Bestst. nach HANUS u. WIJS. Die Methode WIJS erfordert weniger Zeit; bei beiden Methoden nimmt die JZ. mit der Einw.-Zeit zu. Nach 15 Min. ist die Halogenaddition bei der WEISS-Methode beinahe vollendet, bei HANUS noch nicht nach 90 Min. Die WIJS-Methode ist die zuverlässigere; es genügt eine Einw.-Zeit von 30 Min. bei einem Fettsäuregeh. des Öls bis 5% u. 1-std. Einw. bei Ölen mit höherem Geh. an freien Fettsäuren. Ein geringer Cl-Überschuß der WIJS-Lsg. beeinflußt nicht die JZ. Für

je 10° F über 70° F nimmt die JZ. (nach WIJS oder HANUS) um 0,6 zu. (Oil Fat Ind. 6. Nr. 7. 31—33. 1929.) SCHÖNFELD.

J. van Loon, *Über die scheinbare Jodzahl des chinesischen Holzöles als Kriterium seiner Reinheit.* (Vgl. C. 1930. II. 1461.) Durch Variierung der Menge WIJSScher Lsg. wurde die scheinbare JZ-Kurve eines chines. Holzöles konstruiert. Es wird gezeigt, daß durch die Best. der SJZ. eines Holzöles u. Vergleich mit der SJZ-Linie (durch Umrechnung nach einer im Original angegebenen Formel) sich Schlüsse über die Reinheit u. Frische des Holzöles ziehen lassen. Die SJZ-Linie eines älteren Holzöles lag bedeutend niedriger als die der reinen, frischen Öle. Unter den Versuchsbedingungen der WIJSSchen Vorschrift ist die SJZ keine Konstante, sondern eine Variable. (Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 37. 229—32. 1930.) SCHÖNFELD.

J. van Loon, *Zur Bestimmung der Ungesättigtheit von Fetten und Fettsäuren.* III. Die Jodzahl nach Wijs. (II. vgl. C. 1930. II. 1628; vgl. auch vorst. Ref.) Mit vom Unverseifbaren befreiten Fettsäuren u. deren Estern u. mit Ölen mit höherem Geh. an Unverseifbarem, namentlich Petersilien- u. Efeusamenöl ausgeführte JZ.-Bestst. nach WIJS führten zu folgenden Schlußfolgerungen: Die WIJS-JZ.-Methode zeigt bei Wahl richtiger Versuchsbedingungen die theoret. wahren JZZ. von reinen Fettsäuren u. deren Estern (ausgenommen, wenn dreifache Bindungen zugegen sind, die nur zur Hälfte von Halogen gesättigt werden) u. es findet bei diesen Substanzen keine Substitution statt. Natürliche Fette zeigen bei richtigem Halogenüberschuß u. der für die WIJS-Methode geltenden Einw.-Zeit JZZ., welche mit der wahren Ungesättigtheit übereinstimmen. Bei fortgesetzter Einw. der WIJS-Lsg. kann eine Zunahme der JZ. stattfinden, wenn ungesätt. Verbb. enthalten sind, die nur sehr langsam Halogen addieren; es ist aber auch möglich, daß die JZ.-Erhöhung dem Reinheitszustand des Öles (Einfluß von Licht, Luft, Fermenten usw.) zuzuschreiben ist. Bei Schiedsanalysen bestimme man neben der JZ. des Öles auch die JZ. der vom Unverseifbaren befreiten Gesamtfettsäuren. Nimmt die JZ. dieser mit der Versuchsdauer zu, so liegt ein polymerisiertes Prod. vor oder es ist eine besondere Säure zugegen, sonst wird ein konstanter Wert erhalten. Die Best. der JZ. nach WIJS, event. erweitert nach BÖESEKEN u. GELBER (C. 1927. I. 2453) ist in der Fettchemie allgemein anwendbar. (Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 37. 257—62. 16/9. 1930.) SCHÖNFELD.

Jakob Lund, Fredrikstad, *Verarbeiten von Walfischen.* Die Fischabfälle werden in rotierenden Druckbehältern, in denen sie in rollender Bewegung bleiben, mit direktem hochgespannten W.-Dampf behandelt. (N. P. 45 528 vom 2/6. 1927, ausg. 3/9. 1928. Zus. zu N. P. 43094; C. 1928. II. 2609.) DREWS.

L. Norenberg, Oslo, und V. Faurskov, Sandefjord, *Herstellung homogener Produkte aus Fetten.* Das fetthaltige Material wird zwischen in gleicher Richtung rotierende Trommelflächen gebracht, wobei es mit Umfangsgeschwindigkeiten eingeführt wird, die über 30 m je Minute, vorzugsweise 50—200 m je Minute, betragen, so daß das im Raum zwischen den Cylinderwandungen befindliche Material in stark wirbelnde Bewegung versetzt wird u. in ganz dünner Schicht der rotierenden Fläche folgt u. unter starkem Druck durch den zwischen den Trommeln vorhandenen engen Spalt hindurchgelangt. Die Vorr. findet für die Herst. von Margarine, bei Fetten, Talg, Schokoladenmassen o. dgl. Verwendung. (N. P. 45 491 vom 13/10. 1926, ausg. 20/8. 1928.) DREWS.

Joseph T. Gervaise und William A. Fissette, Southbridge, Massachusetts, übert. von: Theophile Gervaise, Southbridge, *Mittel zum Bläuen von Wäsche*, bestehend aus *Preußisch Blau* (3 Teile), *Oxalsäure* (1 Teil) u. einer geringen Menge NH_4Cl . Zum Gebrauch wird die Mischung in W. gel., ca. 120 g auf 5 l. Die Oxalsäure wirkt als Reinigungsmittel u. NH_4Cl als Bleichmittel. (A. P. 1 775 195 vom 5/11. 1927, ausg. 9/9. 1930.) SCHMEDES.

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

Louis Meunier und Jacques Corbière, *Über das Einfetten der Wollfaser mit Fettsubstanzen in wässriger Emulsion.* Vff. brachten Wollfasern in Berührung mit wss. Olivenölemulsionen u. untersuchten die Adsorptionserscheinungen in ihrer Abhängigkeit von Teilchengröße, Seifengeh. der Emulsion u. pH. Die Vers.-Ergebnisse sind graph. dargestellt. (Compt. rend. Acad. Sciences 191. 661—63. 20/10. 1930.) WRESCHNER.

Naohiko Matsunami, *Über die Cellulosen verschiedener natürlicher Herkunft*. I. bis III. (Vgl. C. 1930. II. 2715.) Zusammenfassung der Ergebnisse der bereits referierten Arbeit. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **33**. 292 B.—93 B. 294—95 B. 295—96 B. Aug. 1930. Chem. Lab. of Asahikenshoku Co. Ltd.) KRÜGER.

E. Berl und H. Umstätter, *Über die Temperaturabhängigkeit der Viscosität von Celluloselösungen*. Beschreibung eines neuen, elektr. geheizten Capillarviscosimeters für geringe Substanzmengen. Messung der Viscosität von Celluloseacetat- u. Cellulosenitratlsgg. in Aceton zwischen 20 u. 48° ergibt, daß $1/\eta$ dem Quadrat der Temp. annähernd proportional ist. Dies deutet auf eine Analogie zu Substanzen mit symmetr. Moll. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. **148**. 471—74. Juni 1930. Darmstadt, Techn. Hochschule.) KRÜGER.

E. Schurz, *Die Herstellung von Kupferoxydammoniak-Celluloselösungen*. (Jentgen's artificial Silk Rev. **2**. 248—49. Sept. 1930. — C. 1930. II. 1162.) H. SCHMIDT.

Fritz Ohl, *Das Trockenspinnen von Acetatseide*. (Jentgen's artificial Silk Rev. **2**. 245—47. Sept. 1930. — C. 1930. II. 1162.) H. SCHMIDT.

H. E. Fierz-David, *Bemerkung zu der Mitteilung von G. Sándor über die Unterscheidung von Cellon und Cellophan*. Vf. verwirft die Methode von SÁNDOR (C. 1930. I. 920), da diese umständlich ist u. vor den üblichen Proben (Löslichkeit von Cellon in Aceton u. Anfärbung von Cellophan mit Benzopurpurin, Chrysophenin usw.) keine Vorzüge besitzt. (Ztschr. angew. Chem. **43**. 980. 1/11. 1930. Zürich, Chem. Labor. d. Eidgen. T. H.) GURIAN.

G. Sándor, *Unterscheidung von Cellon und Cellophan. Erwiderung auf die Mitteilung von H. E. Fierz-David*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. weist darauf hin, daß seine Untersuchungsmethode in 2 Min. durchführbar ist u. vor allem die Identifizierung des Materials ohne dessen Beschädigung gestattet. (Ztschr. angew. Chem. **43**. 980. 1/11. 1930. Berlin, Labor. für Handel u. Industrie.) GURIAN.

H. Stadlinger, *Die Bedeutung der Faserquerschnitte für die Acetatseidenfabrikation*. (Jentgen's artificial Silk Rev. **2**. 240—43. Sept. 1930. — C. 1930. II. 2201.) H. SCHM.

D. Krüger, *Die Bestimmung des Essigsäuregehaltes in Celluloseacetaten*. Vollständige Zusammenstellung der Literatur über die Methoden zur Essigsäurebest. in Celluloseacetaten, wobei die Angaben über die Genauigkeit durch einige eigene Daten ergänzt werden. (Farben-Ztg. **35**. 2032—33. 1930.) KRÜGER.

Bruno Possanner von Ehrenthal, Cöthen-Anhalt, und **Karl Scholz**, Tetschen an der Elbe, Tschechoslovakien, *Verfahren und Vorrichtung zum Behandeln von losem, faserigem Material mit verschiedenen Flüssigkeiten in einem Arbeitsgang*. In einem Rahmenwerk sind mittels Rollen übereinander endlose Bänder gespannt, auf denen das lose, faserige Material in gleichmäßiger Schicht fortbewegt wird u. beim Überlaufen des Bandes über die Rolle auf das darunterliegende Band fällt. Über den Bändern sind Spritzdüsen angebracht, durch die die Behandlungsfl., wie Bleich- u. Waschlauge oder Farbstofflsgg., auf das Fasermaterial aufgebracht werden. Unter den Bändern sind flache Behälter angeordnet, um den Überschuß der aufgespritzten Lsg. aufzunehmen. Man kann auf dieser Vorr. in einem Arbeitsgange bleichen, waschen u. färben. (E. P. 316 151 vom 23/7. 1929, ausg. 18/9. 1930.) SCHMEDES.

Wilhelm Petri, Ulm, *Verfahren zur Herstellung einer Lösung von Johannisbrotkernen oder ähnlichen Samenkernen für Appretur-, Schlichte- oder Druckzwecke*, dad. gek., daß man die fein gemahlene Kerne vor dem Verrühren mit W. mit Lösungsm., wie Spiritus, Glycerin oder Pyridin, anteigt, welche selbst kein Quellungsvermögen besitzen, aber in jedem Verhältnis mit W. mischbar sind. (D. R. P. 508 564 Kl. 8k vom 30/1. 1930, ausg. 27/9. 1930.) BEIERSDORF.

Agathe Wolff, Berlin-Schöneberg, *Herstellung von hochviscosen Stärkeappreturmassen für Textilstoffe*, gek. durch die Verwendung solcher Malzpräparate zum Aufschließen der Stärke, welche stark verflüssigende, aber keine oder nur geringe verzuckernde Eig. besitzen. — Während die üblichen Malzpräparate die Stärke nur unvollkommen aufschließen oder die mit ihnen hergestellten Appreturen so dünnfl. werden, daß sie den zu stärkenden Stoff durchdringen, ermöglicht die Verwendung von Malzextrakt, dessen verzuckernde Wrkg. durch Temp.-Erhöhung aufgehoben ist, Appreturmassen herzustellen, welche hochviscos sind, eine gleichmäßige Appretur gewährleisten u. der mit ihnen appretierten Ware einen angenehmen vollen Griff geben. (D. R. P. 510 084 Kl. 8k vom 24/3. 1928, ausg. 15/10. 1930.) BEIERSDORF.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Alfred Thauss, Köln-Deutz und Carl Posth, Wuppertal-Barmen), *Verfahren zum Schlichten von Kunstseide*, dad. gek., daß man hierzu *Cellulosedi-* u. *-polyfettsäuren* bzw. ihre Salze verwendet. — Die genannten Verbb., z. B. *Cellulosedieessigsäure* oder ihr Natriumsalz, haben den Vorteil, daß man sie durch einfaches Auswaschen der Ware mit W. leicht wieder aus dieser entfernen kann. (D. R. P. 505 629 Kl. 8k vom 30/5. 1926, ausg. 21/8. 1930.)

BEIERSDORF.

C. E. Goddard, London, *Undurchdringlichmachen von Tüchern*. Wollenes Tuch wird mit einem wasserfest machenden Mittel, wie *Kautschuklsg.* oder *Cellulosenitrat* bzw. *-acetat* imprägniert, worauf mehrere Überzüge von *Celluloseacetat* in Mischung mit einem Weichmachungsmittel, wie *Ricinusöl*, u. einem Pigment, wie *Ruß* oder *Eisenoxyd*, aufgebracht werden. Jeder einzelne Überzug wird für sich getrocknet u. das Tuch vor dem Aufbringen jedes neuen Überzugs zwischen glatte Walzen hindurchgeschickt. Hierauf wird mit oder ohne Anwendung von Hitze getrocknet. Das so erhaltene Prod. hat eine glatte, abstoßende Oberfläche u. ist gegen Druckerschwärze u. Öl widerstandsfähig. (E. P. 325 034 vom 29/11. 1928, ausg. 6/3. 1930.)

BEIERSDORF.

Frederic Quack, Monroe, Michigan, *Verfahren zur Herstellung wasserdichter Faserstoffe*. Die Faserstoffe, z. B. Papier, Karton, Textilien, werden in einer mit Hilfe von Harzseife hergestellten wss. *Asphaltemulsion* getränkt u. hierauf mit einer Säure oder einem sauren Salz behandelt, um die wasserlösl. Bestandteile der Emulsion wasserunlösl. zu machen. Die Säure oder das saure Salz kann auch schon der Emulsion, in welche der Faserstoff getaucht ist, zugesetzt werden, nachdem der Faserstoff sich mit dieser gesätt. hat. (A. P. 1 777 447 vom 26/12. 1925, ausg. 7/10. 1930.)

BEIERSDORF.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Behandlung von brennbaren Stoffen*. Brennbare Stoffe, wie Holz, Textilien usw. werden mit Lsgg. von die Brennbarkeit herabsetzenden Mitteln, z. B. *NH₄-Salzen*, u. von Kondensationsprodd. aus *Harnstoff* u. *Formaldehyd* imprägniert oder angestrichen. Diese Kondensationsprodd. sind von großer Haftfähigkeit u. verhindern die Krystallisation der angewendeten, die Entflammbarkeit herabsetzenden Salze. (E. P. 334 408 vom 28/9. 1929, ausg. 25/9. 1930.)

GRÄGER.

P. Finlayson, London, und **W. W. Gunn**, Crossover, Victoria, Australien, *Herstellung von Material für Säcke oder Behälter zur Aufnahme von Wolle*. Jutegewebe („Hessian“) wird unter vermindertem Druck mit einer Lsg. imprägniert, welche *Natriumsilicat* u. *Stärke* oder einen stärkehaltigen Stoff (z. B. *Tapioka*) mit oder ohne Zusatz von *Kautschukmilch*, oder *Natriumsilicat* u. *Kautschukmilch*, gegebenenfalls mit einem Zusatz von *Leim* u. *Glycerin* oder *Natriumalginat*, *-resinat*, *-stearat*, *-linolat* oder *Casein* oder einem *Albuminat*, enthält, dann mittels Walzen einem leichten Druck unterworfen u. mit einem Überzug von *Kautschukmilch* versehen, welcher *S* oder *S-Verbb.* u. gegebenenfalls *Vulkanisationsbeschleuniger* u. *Füllmittel*, wie *Ton*, gemahlenes *Papier*, *Mg CO₃*, *MgO*, *Lithopone*, *Eisenoxyde*, *Kohle*, *ZnO*, beigemischt sind. (E. P. 325 020 vom 16/11. 1928, ausg. 6/3. 1930.)

BEIERSDORF.

Walter Schneider, Hamburg, *Herstellung von künstlichem Roßhaar*, 1. dad. gek., daß mit *Glutin* imprägnierte Garne der Einw. von *Tonerdesalzen* ausgesetzt u. alsdann noch feucht auf der Lüstriermaschine trockengebürstet werden. — 2. dad. gek., daß mit *Tonerdesalzen* imprägnierte Garne mit *Glutinlsgg.* behandelt u. alsdann auf der Lüstriermaschine trockengebürstet werden. — 3. dad. gek., daß die Einw. des *Tonerdesalzes* erst auf der Lüstriermaschine selbst stattfindet. — 4. dad. gek., daß auf mit *Tonerdesalzen* imprägnierte Garne *Glutinlsgg.* während des Lüstrierens aufgetragen werden. (D. R. P. 509 399 Kl. 8k vom 5/4. 1927, ausg. 8/10. 1930.)

BEIERSDORF.

Soc. Anon. des Établissements Ricalens, Laroque-d'Olmes, Ariège, Frankreich, *Verfahren zum Filzen von Wollgeweben*, dad. gek., daß das bereits angewalkte Gewebe mit einer *Wollstaub* enthaltenden *Fl.* wiederholt getränkt wird u. daß nach jedem Tränken die beiden Seiten des Gewebes abwechselnd einem Druckunterschied unterworfen werden, derart, daß die *Walkfl.* durch das Gewebe abwechselnd von einer Seite auf die andere getrieben wird. — Eine zur Durchführung des Verf. geeignete *Vorr.* besteht aus einem Behälter, in welchem mehrere Führungswalzen u. zwei drehbare *Filterwalzen* angeordnet sind. Letztere sind hohl u. an ihrer Oberfläche mit *Löchern* versehen, durch welche die *Fl.*, welche das Gewebe durchtränken soll, mit Hilfe von in den Walzen erzeugtem *Unterdruck* angesaugt wird. — Die das *Wollpulver* in der *Schwebe* haltende *Fl.* besteht aus einer *seifenartigen Lsg.*, welche *sauer*

oder bas. sein kann. (D. R. P. 509 254 Kl. 8 a vom 15/5. 1929, ausg. 6/10. 1930.) BEIERSDORF.

Fritz Schlotterbeck, Heidelberg, *Verfahren zur Veredelung von Kork durch Hitze*, dad. gek., daß der Kork zusammen mit NH_3 erhitzt wird. — Dieses Verf. ermöglicht bei einer Arbeitstemp. bis zu 200° eine schnellere Dest. der Korkharze als bei der Behandlung des Korks ohne Anwendung von NH_3 u. kann so durchgeführt werden, daß der Kork vor der Erhitzung mit wss. NH_3 -Lsg. getränkt u. dann im Drehrohrofen unter Luftabschluß erhitzt wird. — Bei diesem Verf. kann ebenfalls im Vakuum gearbeitet werden. (D. R. P. 507 689 Kl. 38 h vom 15/9. 1929, ausg. 19/9. 1930.) GR.

Bradley-Mc Keefe Corp., New York, übert. von: **Linn Bradley**, Montclair, N. J., und **Edward P. Mc Keefe**, Plattsburg, N. Y., *Herstellung von Papierstoff* aus Holz durch Verkochen mit einer Lsg. von NaOH , Na_2S u. Na_2SO_3 in solcher Menge, daß in der Lsg. etwa 12,5—15% Na_2O enthalten ist. (Can. P. 279 696 vom 3/8. 1926, ausg. 24/4. 1928.) M. F. MÜLLER.

Bradley-Mc Keefe Corp., New York, übert. von: **Linn Bradley**, Montclair, N. J., und **Edward P. Mc Keefe**, Plattsburg, N. Y., *Herstellung von Papierstoffkock-lauge* aus den Ablaugen, die beim Verkochen von Holz mit Na_2S u. Na_2SO_3 anfallen, durch Eindampfen derselben u. Abbrennen des Rückstandes. Dabei bleiben Na_2CO_3 u. Na_2S zurück. Der Rückstand wird in W. gel. u. das Na_2CO_3 durch Zusatz eines geeigneten Metallsulfits in Na_2SO_3 umgesetzt. Die so erhaltene Lsg. wird als Kock-lauge benutzt. (Can. P. 279 697 vom 15/6. 1927, ausg. 24/4. 1928.) M. F. MÜLLER.

Brown Co., übert. von: **George Alvin Richter**, Berlin, New Hampshire, *Herstellung von gebleichtem Papierstoff* aus Sulfitzellstoff, der durch Verkochen von cellulosehaltigem Material mit gleiche Teile freier u. gebundener SO_2 enthaltender Sulfit-lsg. gewonnen wird, durch Behandlung mit einer oxydierenden Lsg., Auswaschen, Verkochen in alkal. Lsg., Auswaschen, Bleichen u. Nachbleichen. Dabei wird ein weißer u. starker Papierstoff gewonnen. (Can. P. 279 609 vom 10/6. 1926, ausg. 24/4. 1928.) M. F. MÜLLER.

World Bestos Corp., Paterson, N. J., übert. von: **John Allen Heaney**, New Haven, Conn., *Verfahren zur Herstellung von Papier*. Der Papierstoff wird mit einer Fl. zu einem Brei verrührt u. wiederholt geholländert. Der Papierstoffbrei wird auf eine Fördervorr. gebracht u. zwischen Rollen zu einer ununterbrochenen Papierbahn verarbeitet, die zunächst entwässert u. dann h. gepreßt wird. Mehrere Zeichnungen erläutern die Apparatur u. den Gang des Verf. (Can. P. 277 071 vom 11/2. 1925, ausg. 10/1. 1928.) M. F. MÜLLER.

Sjune Svensson, Hissmofors, Krokum, *Herstellung von Cellulose*. Die die Koch-lauge enthaltende Rohmasse wird in einen Behälter gebracht, der mit einem Ablauf für die Lauge u. einem Bodensieb zur Zurückhaltung der Cellulose versehen ist. Während der Entfernung der M. aus dem Behälter, ist diese der Einw. von Druckluft ausgesetzt, wodurch die Kochfl. aus der Cellulose ausgepreßt wird. Der Behälter ist als Druckgefäß gebaut. (N. P. 45 427 vom 20/8. 1927, ausg. 30/7. 1928.) DREWS.

Hagb. Hansen, Drammen, *Herstellung von Cellulose*. Die Ausgangsmasse wird zusammen mit der Kochfl. kontinuierlich durch eine Anzahl von Kochern geleitet, wobei die M. in jedem dieser App. der Kochung unterworfen wird. Als Beförderungsmittel wird zweckmäßig Druckdampf verwendet. (N. P. 45 426 vom 14/2. 1927, ausg. 31/12. 1928.) DREWS.

British Thomson-Houston Co., Ltd., London, **H. W. H. Warren**, Earlsdon, **C. G. Garton** und **A. E. Smith**, Rugby, England, *Plastische, Faserstoff enthaltende Massen*. Die zur Herst. von Preßpappe verwendete verfilzte, wss. Fasermasse wird mit A. behandelt, mit Kunstharz, z. B. Phenol-, Harnstoff- oder Glyptalharz, versetzt, getrocknet u. unter Druck u. Hitze geformt. (E. P. 329 273 vom 11/2. 1929, ausg. 12/6. 1930.) SARRE.

Franz Pabst, Troisdorf b. Köln a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von durchsichtigem Kunsthorn aus Eiweißstoffen*, dad. gek., daß der M. alkylierte Carbazole zugesetzt werden. — Z. B. plastifiziert man 100 g Casein mit W. u. A. u. 2 g Äthylcarb-azol. (D. R. P. 509 554 Kl. 39b vom 29/2. 1928, ausg. 9/10. 1930.) SARRE.

Soc. Nobel Française, Frankreich, *Caseinkunsthorn*. Man härtet Casein mit wss. Lsgg. von CH_2O oder von Polymeren des CH_2O , die mindestens 20% CH_2O enthalten, wobei den Lsgg. Substanzen, die die Quellung des Caseins erhöhen, zugesetzt werden können, z. B. Alkalisalze u. -hydroxyde u. anorgan. u. organ. Säuren. 20- oder höher %ig. CH_2O -Lsgg. wirken quellend u. nur sehr langsam härtend auf Casein ein,

so daß genügend Zeit zur Formung bleibt. (F. P. 35 420 vom 26/5. 1928, ausg. 10/3. 1930. Zus. zu F. P. 637157; C. 1928. II. 3064.) SARRE.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

B. K. Klimow, W. A. Lanin und B. I. Iwanow, *Untersuchung der mit organischen Lösungsmitteln erhaltenen Extraktionsprodukte des Sapropels*. Ein Sapropel von Tolpolow ergab bei der A.-Bzl. (1:1)-Extraktion 4,74% Extrakt. Der Extrakt ergab I. 38,5% in k. A. l., II. 44,6% in h. A. l. u. III. 16,9% unl. Anteile. II. u. III. wurde verseift u. die Säuren mit CH₃OH verestert. Die Ester wurden in 3 Fraktionen, Kp. 100—225°, 225—245° (Hauptmenge) u. 245—270° getrennt. Die Methyl ester sind wachähnliche gelbe Massen. Nach Überführen in die K-Salze u. Trennung vom Unverseifbaren wurden Säuren vom F. 59,62 u. 65° erhalten (Methylester, F. 77, 78 u. 79,5°). Durch mehrfache fraktionierte Krystallisation gelang es, folgende 3 Säuren rein darzustellen: C₂₇H₅₄O₂, F. 80,5°; C₂₈H₅₆O₂, F. 81,5° u. C₂₉H₅₈O₂, F. 83,0°. Aus dem Unverseifbaren wurden durch Vakuumdest. u. Umkrystallisieren der Acetate die Alkohole C₃₀H₇₄O, F. 83° (F. des Acetats 68°) u. C₃₀H₆₂O, F. 68° (F. des Acetats 54°) erhalten. Das Bitumen steht demnach dem Braunkohlenbitumen nahe. (Journ. angew. Chem. [russ.: Shurnal prikladnoi Chimii] 3. 631—32. 1930.) SCHÖNFELD.

Yannaquis, *Die Entflammungsgrenze von Alkohol enthaltenden Brennstoffen*. Die Entflammungsgrenze von ternären Gemischen in Abhängigkeit von der Temp. wird untersucht, u. zwar Benzol-A.-CH₃OH u. Bzl.-A.-Motorkraftstoff (essence de tourisme); zum Vergleich wird ein Gemisch gleicher Teile A. u. CH₃OH herangezogen. Es ergibt sich, daß teilweiser Ersatz des A. durch Bzl. das Entzündbarkeitsgebiet des A.-CH₃OH-Gemisches beschränkt, ohne den Temperaturkoeffizienten der Grenze zu verschieben. Genau entgegengesetzt in beiden Punkten wirkt Ersatz des Methylalkohols durch Motorkraftstoff. (Ann. Office Nat. Combustibles liquides 5. 175—78. Jan./Febr. 1930.) BERGMANN.

W. Payman und R. V. Wheeler, *Flammengeschwindigkeiten und ihre Berechnung*. Teil V.—IX. Teil V. *Gemische maximaler Geschwindigkeit. Die gleichförmige Bewegung der Flamme im Gemisch von Methan, Sauerstoff u. Stickstoff*. (IV. vgl. C. 1930. II. 3491.) Das vollständige Verbrennung ergebende Gemisch von H u. Luft enthält 29,6% H, aber das mit der größten Geschwindigkeit der gleichförmigen Flammenbewegung brennende ca. 38%, welche Erscheinung man seinerzeit auf die hohe Wärmeleitfähigkeit des H zurückführte, die $31,9 \cdot 10^{-8}$ gegen $5,22 \cdot 10^{-6}$ in Luft beträgt. Aber eine ähnliche Verschiebung der Maximalgeschwindigkeit gemische mit Luft hat man bei allen brennbaren Gasen einschließlich CO u. C₂H₂ beobachtet, die kleinere Wärmeleitfähigkeit haben als Luft.—Die Geschwindigkeit der gleichförmigen Flammenbewegung zeigte sich abhängig von der Temp. u. dem Rk.-Grad der sich verbindenden Gase, welch letzterer schwankt je nach der durch die Rk. hervorgerufenen Temp. u. der Zus. des Gemisches; wie man annehmen kann, entsprechend den gewöhnlichen Massenwirkungsgesetzen. Die Rechnung zeigt, daß in einer gegebenen Atmosphäre (O u. N) der Maximaleffekt des Massenwirkungsfaktors mit Gemischen erreicht wird, die mehr brennbares Gas enthalten als für vollständige Verbrennung erforderlich ist (außer bei einer Atmosphäre von reinem O, wo das Gemisch für vollständige Verbrennung auch theoret. dem Maximaleffekt der Massenwrkg. entspricht). Der Grad der chem. Rk. wächst rapid mit der Temp.-Erhöhung. In einer Reihe von Gemischen eines brennbaren Gases mit einer konstant zusammengesetzten Atmosphäre ergibt den größten calorimetr. Effekt ein Gemisch, das brennbares Gas u. O in theoret. Mengen enthält. Der Einfluß dieses Faktors bewegt sich also im umgekehrten Sinne wie der der Massenwrkg. u. vermindert die „Verschiebung“ des Gemisches mit Maximalgeschwindigkeit, die der Massenwirkungsfaktor veranlaßt. Den Betrag dieser Verschiebung beeinflusst die kühlende Wlkg. des Überschusses an brennbarem Gas, u. je höher dessen spezif. Wärme bei der Rk.-Temp. ist, desto geringer wird die Verschiebung. Wie man eine ganze Reihe brennbarer Gemische von CH₄ mit Luft, ausgehend vom theoret. Verhältnis, durch Zusatz von CH₄ oder Luft darstellen kann, läßt sich auch eine Reihe von Gemischen aus O u. einer „Atmosphäre“ von O u. N unter Zusatz von überschüssigem O oder „Atmosphäre“ zu einem CH₄-Luftgemisch denken, das CH₄ u. O in theoret. Mengen enthält. Dieses Gemisch wird als „sub-basic“ oder „secondary-basic“ bezeichnet, weil als „basic mixture“ ein solches verstanden wird, dem ein Quantum N zugesetzt ist. — Es werden die Geschwindigkeiten der gleichförmigen Flammen-

bewegung in den zwei Reihen der Gemische von O mit einer Atmosphäre von N u. CH₄, bzw. einer Atmosphäre von N u. H gemessen unter Anwendung eines horizontalen Glasrohrs von 1,0 m Länge u. 2, cm Durchmesser. In beiden Vers.-Reihen bewegt sich die Verschiebung in der Richtung auf die Gemische mit O-Überschuß. Die spezif. Wärme scheint Hauptfaktor für die Best. der Größe der Verschiebung zu sein.

Bei Verbrennung eines brennbaren Industriegases, das einen gewissen Prozentgeh. an Gas neben Luft enthält, liegt eine brennbare Gas-N-Atmosphäre, gemischt mit einer O-N-Atmosphäre vor, u. es ist verständlich, daß das Verhältnis des unbrennbaren Anteils im Industriegas genügen kann, dem unbrennbaren Teile der Luft-N- das Gleichgewicht zu halten, so daß hier keine „Verschiebung“ eintritt. — Da das Gemisch für vollständige Verbrennung sich von dem für Maximalgeschwindigkeit unterscheidet, wenn reine brennbare Gase in Luft brennen, ist die vorherige Definition von „Gemischen gleichen Typs“ zu modifizieren. — Alle Gemische mit O-Überschuß sind nicht notwendig von gleichem Typ, auch nicht alle mit O-Mangel. — *Gleichförmige Flammenbewegung im Gemisch von CH₄, O u. N.* Es wurde die Geschwindigkeit der gleichförmigen Flammenbewegung in einer Reihe von Gemischen von CH₄ mit „Atmosphären“ von O u. N statt Luft untersucht. Es wurden auch Gemische aus CH₄ mit „Atmosphären“ untersucht, die 13,7, 21, 33, 50, 66 u. 100% O enthielten. Dabei diente ein relativ kurzes Rohr von 2,5 cm Durchmesser u. 1,5 m Länge zur Vermeidung des Auftretens einer Detonationswelle. Eine solche entwickelte sich indessen bei höchster Flammengeschwindigkeit, ehe die Flamme 1 m durchlaufen hatte, so daß für einige Verss. das letzte Meter des Glasrohrs durch ein gleich langes Pb-Rohr ersetzt werden mußte. Dabei war die Geschwindigkeit der gleichförmigen Flammenbewegung am größten in einem Gemisch, das die beiden Gase im stöchiometr. Verhältnis CH₄ + 2O₂ enthielt. Besser noch gelingt der Nachweis, daß mit reinem O das Maximalgeschwindigkeitsgemisch mit dem theoret. Gemisch übereinstimmt, mit brennbarem Gas, wie H. — *Dissoziation.* Das Gemisch eines brennbaren Gases mit Luft, das bei der Explosion im geschlossenen Gefäß den größten Druck ergibt, enthält mehr brennbares Gas als das Gemisch für vollständige Verbrennung, ebenso wie es beim Gemisch für Maximalgeschwindigkeit der Fall ist. Diese „Verschiebung“ des Maximaldruckgemischs wird von FENNING u. TIZARD auf Dissoziation zurückgeführt, deren Wrkg. sich quantitativ schätzen läßt. Die Natur der Verschiebung gegen ein Gemisch mit Überschuß an brennbarem Gas ist wie bei den Maximalgeschwindigkeitsgemischen in allen Gasgemischen von der Ggw. eines inerten Gases, N, abhängig, das nicht stets in denselben Verhältnissen, aber im konstanten Verhältnis zu dem einen der reagierenden Gase, dem O, anwesend ist. Von der Dissoziation ist die Verschiebung der Maximalgeschwindigkeit nur insoweit abhängig, als sie mit der höchsten erreichbaren Temp. zusammenhängt. Wenn aber, wie vermutet wurde, die Flammengeschwindigkeit durch Rkk. bestimmt wird, die sich unterhalb der Flammentemp. abspielen, ist die Wrkg. der Dissoziation auf die Flammengeschwindigkeit zu vernachlässigen: Die berechnete Temp. eines Gemischs für vollständige Verbrennung von CH₄ in einer Atmosphäre, die 15% N u. 7% brennbares Gas enthält, ist nicht höher als 1900° absol., bei welcher Temp. CO₂ zu weniger als 0,25% dissoziiert ist.

Teil VI. *Verbrennung komplexer Gasgemische. Die Verbrennungsprodukte.* Aus dem Gesetz der Geschwindigkeiten folgt, daß ein Gemisch einer Anzahl brennbarer Gase mit Luft (z. B.) angesehen werden kann als Summe von Gemischen jedes Einzelgases mit Luft, indem in jedem die Flammengeschwindigkeit, wenn das Gemisch allein brennen würde, die gleiche wäre wie in dem komplexen Gemisch. Im allgemeinen ergibt sich, daß während der Ausbreitung der Flamme im Gemisch mehrerer brennbarer Gase mit Luft das Gas den meisten O bindet, das, wenn allein mit der gleichen Flammengeschwindigkeit brennend, mit der meisten Luft vereinigt ist. Diese Schlüsse aus dem Geschwindigkeitsgesetz sind experimentell geprüft worden.

Teil VII. *Der Detonationsgrad in komplexen Gemischen.* Die verdünnende oder verzögernde Wrkg. zugefügten Gases, sei es brennbar oder nicht, auf die Flammenfortpflanzung in einem gegebenen „Grundgemisch“ macht sich auch gegenüber der Fortpflanzung der Detonationswelle geltend. DIXON zeigte das für elektrolyt. Knallgas u. O oder N; die Wrkg. war proportional der respektiven Dichte der Gase, einer additiven Eig. gleich der spezif. Wärme. Daraus folgt, daß das Geschwindigkeitsgesetz gültig ist für die Detonationswelle in Gemischen von H, O, N, die O in genügender Menge für vollständige Verbrennung des H enthalten. Zum Beweise der Richtigkeit machten Vff. eine Reihe von Verss. mit H, O u. N in verschiedenen Verhältnissen in DIXONS

Originalapp. Dabei erwies sich das Geschwindigkeitsgesetz als gültig für den Detonationsgrad in diesen Gemischen. Es gilt hier aus ähnlichem, aber nicht gleichem Grunde, wie für gleichförmige Flammenbewegung, u. nur für Gemische mit genügend O für vollständige Verbrennung der brennbaren Gase. Die Notwendigkeit dieser Begrenzung erhellt beim Vergleich der Wikgg. von Zusammensetzungsänderungen eines Gemisches eines brennbaren Gases mit Luft oder O auf die Flammenfortpflanzungsgeschwindigkeit während der Detonation u. während der anfänglich langsamen gleichförmigen Bewegung der Flamme. Bei beiden Fortpflanzungsarten gibt es Grenzen, jenseits deren diese Regel nicht gilt. — Die „Grenzen der Brennbarkeit“ eines brennbaren Gases in Luft oder O können für eine gegebene Reihe von Bedingungen mit großer Genauigkeit bestimmt werden, aber die „Detonationsgrenzen“ kann man nur roh schätzen. Sie hängen augenscheinlich von der Art der Zündung ab, u. in Gemischen nahe der Detonationsgrenze hat man kein positives Mittel, zu entscheiden, ob die Flamme durch Detonation fortgepflanzt wird oder nicht (oder teilweise durch Detonation, teilweise auf andere Weise), da die Flamme eine äußerst große Geschwindigkeit erreichen kann, ohne daß es zur Detonation kommt. — Folgerungen über den Einfluß von Zusätzen zu den Gasgemischen lassen sich aus dem Geschwindigkeitsgesetz ableiten. — Zugabe brennbaren Gases zu einem „Gemisch der unteren Detonationsgrenze“ veranlaßt Wachstum des Detonationsgrades, bei weiterer Konz.-Steigerung des brennbaren Gases aber kommt man zu einem Punkte, wo der Zusatz des einen brennbaren Gases den Grad erhöht, eines anderen ihn herabsetzt. Zugabe von H zu Knallgas ($2\text{H}_2 + \text{O}_2$) z. B. erhöht den Detonationsgrad, die von CO erniedrigt ihn. Es scheint kein „Maximalgrad-Detonationsgemisch“ im gleichen Sinne wie das „Maximalgeschwindigkeitgemisch“ für gleichförmige Flammenbewegung zu geben. Die Anwendbarkeit des Geschwindigkeitsgesetzes auf die Detonationswelle ist notwendig begrenzt. — Messungen des Detonationsgrades wurden zuerst mit Gemischen von H, O u. N gemacht, indem man zunächst verschiedene „Atmosphären“ oder Gemische von O u. N herstellte u. die Detonationsgrade einer Anzahl Gemische von brennbarem Gase — in diesem Falle H — u. jeder dieser Atmosphären bestimmte. — Es wurde gezeigt, daß, wenn das Geschwindigkeitsgesetz für Gemische aus brennbarem Gas, O u. N gilt u. man die Zus. der verschiedenen Gemische mit gleicher Flammengeschwindigkeit in einer Kurve aufträgt, deren Achsen die Zus. der Gemische darstellen, die Werte für irgendwelche Gemische alle auf einer geraden Linie liegen. Es ist aus solchen Kurven ersichtlich, daß das Geschwindigkeitsgesetz für die Detonationsgrade in Gemischen H, O u. N gilt, insofern genügend O vorhanden ist, um den H vollständig zu Dampf zu verbrennen. Weitere Verss. der Vff. zeigen, daß das Geschwindigkeitsgesetz in den Grenzen der Vers.-Fehler auch bei Gemischen von CH_4 u. H mit O gilt, wenn der O zur völligen Verbrennung der Gase zu Dampf u. CO_2 genügt.

Teil VIII. *Industriegase, Steinkohlengas, Generatorgas, Erdgas: Die Anwendung auf Heizgase.* Experimentelle Best. der Flammengeschwindigkeiten in Steinkohlengas u. Generatorgas im Gemisch mit Luft. Die Flammengeschwindigkeit eines N-reichen Gases im Gemisch mit Luft läßt sich berechnen unter der Annahme, daß die kühlende oder verzögernde Wrkg. von Luft wie von N auf die Flamme die gleiche ist, weil ihre spezif. Wärmen gleich sind. Das Gemisch von Luft u. Generatorgas, das größte Geschwindigkeit der gleichförmigen Flammenbewegung aufweist, enthält nur wenig mehr an brennbaren Gasen als das Gemisch für vollständige Verbrennung, trotz der relativ großen „Verschiebung“, die sich bei den Einzelgasen zeigt. — Anwendung der gasförmigen Brennstoffe zur Heizung. Die Anschauung, daß eine W.-E. so gut sei wie die andere, ist vielfach unrichtig, die chem. Eig. des Heizgases müssen mit berücksichtigt werden. — Im Ofen ist Form u. Größe der Flamme von großer Bedeutung. — Besprechung der beim Bunsenbrenner in Betracht kommenden Verhältnisse. — Einfluß eines Zusatzes von Wassergas zum Steinkohlengas u. anderer Gase zu Gemischen von H, CO u. CH_4 mit Luft oder zu $\text{CH}_4 + \text{H}_2$. — N u. CO_2 beeinflussen Wassergas enthaltendes Stadtgas mehr als reines Steinkohlengas. — Gasflammen ohne Primärluftzusatz. — Aus der Flammenhöhe kann man direkt auf die Wärmewrkg. schließen.

Teil IX. *Formeln und Berechnungen.* Um ein allgemeines Urteil über den Charakter einer Mischung brennbarer Gase bzgl. ihrer Flammenfortsetzung im Gemisch mit Luft zu ermöglichen, genügt es meist, drei Punkte der Geschwindigkeits-Prozentgeh.-Kurve zu bestimmen: den, der dem Gemisch der unteren Grenze, dem

Gemisch der Maximalgeschwindigkeit u. dem Gemisch der oberen Grenze entspricht. Diese drei Größen lassen sich leicht aus den entsprechenden Größen für die Einzelgase u. der analyt. Zus. berechnen. Für die Gemische der unteren u. oberen Grenze

$$\text{ist } x = \frac{a + b + c + \dots}{\frac{a}{La} + \frac{b}{Lb} + \frac{c}{Lc} + \dots}, \text{ worin } a, b, c \dots \text{ die respektiven Prozentgehh.}$$

der Einzelgase, $La, Lb, Lc \dots$ die entsprechenden (unteren bzw. Maximal- oder oberen) Grenzgemische derselben darstellen. Die Berechnung der Flammengeschwindigkeit im Maximalgeschwindigkeitgemisch erfolgt nach der Formel:

$$S = (a S_a + b S_b + c S_c + \dots) / (a + b + c + \dots),$$

in der S die gesuchte Geschwindigkeit, $a, b, c \dots$ die Mengen jedes einzelnen Maximalgeschwindigkeitgemisches mit Luft u. $S_a, S_b, S_c \dots$ die bzgl. Flammgeschwindigkeiten dieser Gemische bedeutet. (Fuel 8. 153—62. 204—19. Mai 1930. Sheffield, Univ., Dep. of Fuel Technol.)

BÖRNSTEIN.

Shinjiro Kodama, Über die katalytische Reduktion des Kohlenoxyds unter gewöhnlichem Druck. V. Die Einflüsse von Titanoxyd, Zirkoniumoxyd und Cerozyd auf den Kobalt-Kupferkatalysator. (IV. vgl. C. 1930. II. 1821.) Mit Co-Cu-Katalysatoren (Co:Cu = 3:1), denen 15% des Co an TiO_2 , ZrO_2 bzw. CeO_2 zugesetzt sind, wird die Erdölsynthese aus Wassergas untersucht. Fl. Prodd. werden erst bei 180—200° erhalten, die Gaskontraktion bei denselben Temp. ist etwa gleich. Dagegen unterscheiden sich die Katalysatoren in der Dauer ihrer Wirksamkeit. Während der Katalysator mit TiO_2 -Zusatz nach 12,6 Stdn. eine minimale Gaskontraktion von 26,1% erreicht, die dann wieder auf 40,7% nach 39 Stdn. ansteigt (hauptsächlich Bldg. von gasförmigen, wenig fl. KW-stoffen), wird der ZrO_2 -Kontakt nach 8 Stdn. konstant mit einer Gaskontraktion von 30 bis 40%, wobei eine hohe Ausbeute an fl. Prodd. (1,15 ccm Leuchtöl u. 3,4 ccm Bzn. auf 165,5 Liter Gas) erzielt wird, die nur noch von der des Katalysators mit MgO -Zusatz übertroffen wird; beim CeO_2 -Kontakt sinkt die anfängliche Kontraktion von 90% in 12 Stdn. auf 20% u. bleibt dann beinahe konstant bei geringer Ausbeute an fl. Prodd., CeO_2 ist als Beschleuniger schlechter als MgO u. ZrO_2 . (Scient. Papers Inst. physical. chem. Res. 14. Nr. 257—59. 13—25. 20/7. 1930.)

R. K. MÜLLER.

Eduard F. von Wettberg jr. und Barnett F. Dodge, Das Methanolgeichgewicht. Die nach der NERNST'schen Näherungsformel berechneten u. die direkt oder indirekt bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck experimentell bestimmten Gleichgewichtskonstanten K_p der Methanolbildg. nach $CO + 2H_2 = CH_3OH$ zeigen Abweichungen von mehreren Hundert %. Diese können nur zum Teil durch die Druckabhängigkeit der K_p erklärt werden. Etwas näher kommen den experimentellen Ergebnissen die von Vff. nach der Gleichung von VAN DER WAALS (in Anlehnung an LEWIS u. RANDALL) berechneten Werte für die Gleichgewichtskonstanten bei geringen Drucken (also für quasi idealen Gaszustand) K_{p_0} . Vff. versuchen in einer Reihe von Vers. unter Analyse der ein- u. austretenden Gase das Gleichgewicht von beiden Seiten (durch Anwendung von $CO-H_2$ -Methanolgemischen verschiedener Zus.) zu erreichen bei Temp. von 260 bis 310° u. unter einem Druck von 170 at. Es wird teils ein Zn-Cr-, teils ein Zn-Cu-Katalysator verwendet. Die mit letzterem erhaltenen Ergebnisse stimmen untereinander besser überein. Die K_p gehorchen im Mittel der Gleichung: $\log^{10} K_p = (7974/T) - 17045$. Unter Zugrundelegung der im Mittel zu $-53,50$ berechneten Integrationskonstanten ergibt sich für K_{p_0} die Gleichung $\log^{10} K_{p_0} = (4570/T) - 9,010 \log^{10} T + 0,00312 T + 11,70$. Die hiernach berechneten K_{p_0} -Werte werden mit den experimentellen Befunden anderer Autoren verglichen. Sie stimmen mit den von SMITH u. BRANTING (C. 1929. I. 1875) bei Atmosphärendruck bestimmten K_p befriedigend überein, liegen aber über den von LACY, DUNNING u. STORCH (C. 1930. I. 3522) u. NEWITT, BYRNE u. STRONG (C. 1929. II. 513) bei erhöhtem Druck bestimmten K_p . Die Differenzen werden vor allem auf Nebenrkk., z. B. die besonders bei Anwendung von Cr-Katalysatoren beobachtete Bldg. von Dimethyläther, zurückgeführt; diese lassen sich ohne Analyse der Gase vor u. nach der Rk. nicht genügend berücksichtigen. (Ind. engin. Chem. 22. 1040—46. Okt. 1930. New Haven [Conn.], Yale Univ.)

R. K. MÜLLER.

Per K. Frölich und D. S. Cryder, Katalysatoren für die Bildung von Alkoholen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff. VI. Untersuchung des Bildungsmechanismus von Alkoholen höherer Ordnung als Methanol. (V. vgl. FENSKE u. FRÖLICH, C. 1930. I. 1728.)

Vff. untersuchen die verschiedenen Zwischenrkk., die bei der Bldg. höherer Alkohole als Methanol aus CO u. H₂ angenommen werden können. Die Rk.-Bedingungen werden stets möglichst günstig für die Bldg. höherer Alkohole gewählt: Katalysatoren mit Alkali- oder Erdalkaliumzusatz, höhere Temp., höhere CO-Konz., geringe Strömungsgeschwindigkeit, Fernhaltung von Fe u. Fe(CO)₅. Als Katalysator wird ein Gemisch der bas. Carbonate von Zn u. Mn mit K₂CrO₄ (Zn: Mn: Cr = 1,0: 1,1: 1,03) verwendet. Die Analyse der fl. Prodd. erfolgt durch Fraktionierung u. Best. des Brechungsindex von Mischungen, außerdem werden die Alkohole, Aldehyde, Ketone u. Säuren mittels spezif. Rkk. untersucht. Verss. bei 400° unter einem Druck von ca. 200 at mit einem CO-H₂-Gemisch (1: 1,18) zeigen, daß auch bei längerer Verweilzeit noch beträchtliche Mengen Methanol gebildet werden; Äthanol tritt gegenüber Methanol u. den höheren Alkoholen der Menge nach zurück; Ketone u. Säuren liegen nur in sehr geringer Menge vor, scheinen also keine Zwischenprod. der Bldg. von höheren Isoalkoholen darzustellen, die vorhandenen Ester können auch durch Kondensation von 2 Aldehydmoll. entstanden sein. — Ein Methanol-H₂-Gemisch über denselben Katalysator geleitet, liefert höhere Alkohole in geringeren Mengen als ein Methanol-CO-Gemisch; im ersten Falle, aber nicht im zweiten werden beträchtliche Mengen W. gebildet. Mit zunehmender Verweilzeit nimmt die aus Methanol + CO gebildete Menge Äthanol ab, die Propanol-bldg. geht durch ein Maximum, die Bldg. von Butanol u. höheren Alkoholen nimmt zu. Dadurch dürfte Methanol als Zwischenprod. bei der Bldg. höherer Alkohole aus CO u. H₂ sichergestellt sein, u. zwar nehmen Vff. als Zwischenrkk. eine Kondensation unter W.-Austritt an, z. B. nach $2\text{CH}_3\text{OH} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ u. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} = \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ usw. Säuren werden bei Ggw. u. Abwesenheit von CO etwa gleichviel gebildet, wahrscheinlich durch Kondensation von Aldehyden zu Estern. Die intermediäre Bldg. von Aldehyden durch Dehydrierung von Alkoholen wird durch den niedrigen H₂-Partialdruck in CO-reichen Gasgemischen begünstigt. Die Förderung der Bldg. höherer Alkohole durch Ggw. von CO wird dadurch erklärt, daß W.-Dampf durch selektive Adsorption am Katalysator die Alkoholbldg. stört u. daß CO diese Rk. durch Entfernung des W. nach der Wassergasrkk. indirekt begünstigt. Dadurch wird auch das Auftreten größerer CO₂-Mengen in den Rk.-Prodd. der Methanolsynthese erklärt. Durch Verss. mit verschiedenen Rk.-Gemischen wird noch festgestellt:

1. Butanol kann sich aus Äthanol auch unter H₂-Druck ohne Ggw. von CO bilden.
2. Methanol + Äthanol ergeben die ganze Alkoholreihe mit vorwiegendem Propanol.
3. Für das Auftreten von Äthern als Zwischenprod. finden Vff. keine Beweise. (Ind. engin. Chem. 22. 1051—57. Okt. 1930. Cambridge [Mass.], Inst. of Technol.) R. K. MÜ.

David F. Smith und Lester L. Hirst, *Reaktionen, die an einem Methanolkatalysator stattfinden.* (Vgl. C. 1929. I. 1875; 1930. II. 1672.) Der Methanolbldg. aus CO₂ u. H₂ beim Überleiten über einen ZnO-Cr₂O₃-Katalysator (Zn: Cr = 4: 1) bei 304° unter Atmosphärendruck überlagert sich die Wassergasrkk., ebenso bei Verwendung von CO-Wasserdampfgemischen. Aus der Berechnung der Änderungen der freien Energie läßt sich nicht ermitteln, welche der beteiligten Rkk. dem Gleichgewicht am nächsten kommt. Da die meisten Methanolkatalysatoren neben Methanol CO₂ oder W. oder beide liefern, vermuten Vff., daß die Methanolbldg. aus CO u. H₂ nicht auf direktem Wege vor sich geht, zumal auch ein stationärer Zustand erreicht wird. (Ind. engin. Chem. 22. 1037—40. Okt. 1930. Pittsburgh [Pa.], U. S. Bureau of Mines.) R. K. MÜ.

W. Kärsten, *Teeremulsionen und Kaltteer.* VI. gibt eine Übersicht über die bekanntesten Teeremulsionen, die besonders in Ausbesserungsarbeiten im Straßenbau Verwendung finden sowie eine Zusammenstellung der gebräuchlichsten Kaltteere. (Teer u. Bitumen 28. 437—40. 20/9. 1930.) HOSCH.

Walter Obst, *Über neue Verfahren zur Qualitätsverbesserung des Steinkohlenteeres für Straßenbauzwecke.* Eine Reihe von Patenten werden besprochen, die eine Verbesserung des Steinkohlenteeres für die Zwecke des Straßenbaues zum Gegenstand haben. (Teer u. Bitumen 28. 443—44. 20/9. 1930.) HOSCH.

Ernst Weise, *Neuerungen und Erfindungen in der Teerdestillation.* (Asphalt u. Teer 30. 1124—29. 15/10. 1930. — C. 1930. II. 1168.) HOSCH.

André Graetz, *Die Petroleum-Crackverfahren.* (Vgl. C. 1930. II. 503.) Ausführliche Beschreibung der gebräuchlichen Crackverf. Mit zahlreichen Abbildungen u. Zeichnungen im Text. (Ind. chimique 24. 271—79. 526—43. Aug./Sept. 1930.) LOEB.

Fr. Frank, *Das Edeleanuraffinationsverfahren in seiner technischen und wirtschaftlichen Bedeutung für die Versorgung mit Transformatoren-, Schalter- und Turbinenöl.* Die vorliegende Arbeit gibt eine Darst. des Edeleanuverf. u. zeigt, wie bei diesem

selektiven Löseverf. mittels schwefliger Säure Öle raffiniert u. regelbar zerlegt werden können, so daß auch Öle, beispielsweise amerikan. Herkunft, die früher nicht für alle Zwecke verwendbar waren, jetzt in hochwertige Transformatoren- u. Turbinenöle umgewandelt werden können. Eine Reihe von hochwertigen Ölen nach dem Edlecanu-verf. aus Rohölen verschiedenster Herkunft gewonnen, wurden von dem Vf. untersucht u. die Ergebnisse tabellar. u. graph. zusammengestellt. Besondere Aufmerksamkeit wurde den bei diesen Ölen auftretenden Alterungserscheinungen zugewandt, die nach bekannten Methoden in den Ölen hervorgerufen wurden u. die besonders wertvolle Aufschlüsse über das Verh. der Öle im Betrieb ergeben. (Erdöl u. Teer 6. 357—58. 375—76. 392—99. 25/7. 1930.)

HOSCH.

D. Holde, W. Bleyberg und H. Vohrer, *Über die Säuren des Montanwachses*. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1929. I. 3058.) In Fortführung ihrer Unters. zeigen Vf., daß die früher von ihnen aus Montanwachs abgeschiedene, als einheitliche Isooctokosansäure vom F. 84,4° angesehene *Montansäure* sich durch verfeinerte Reinigungsmethoden, insbesondere Mikrodest. im Hochvakuum, auf F. 89° bringen läßt u. somit offenbar *n-Octokosansäure* — in reinem Zustand noch unbekannt, F. vermutlich 90° — darstellt. Ausführliche Beschreibung der Reinigungsmethodik im Original. — In analoger Weise wird aus niederen Säurefraktionen *n-Hexakosansäure* annähernd rein (F. 85,9° statt 88,2°) abgeschieden u. durch Misch-F. mit synthet. Säure identifiziert. — Das grobkristalline Aussehen der aus dem Schmelzfluß erstarrten reinen Säuren wird gegenüber der mikrokrystallin. Struktur von Säuregemischen als allgemeines Reinheitsmerkmal einheitlicher gesätt. höherer Fettsäuren hervorgehoben. Gitterkonstanten der *Montansäure* (von F. Francis bestimmt): 61,4 Å (geschmolzen), 67,6 Å (gepreßt); für $n-C_{28}H_{58}O_2$ durch Extrapolation berechnet 61,4 Å bzw. 68,2 Å — Anhaltspunkte für die Ggw. von Säuren mit ungeraden C-Atomzahlen [Säuren $C_{22}H_{42}O_2$, $C_{27}H_{54}O_2$ u. $C_{22}H_{42}O_2$ von TROPSCH u. KREUTZER (C. 1922. IV. 561)] oder verzweigten Ketten werden nicht gefunden. Vf. halten aus Analogiegründen auch die früher von ihnen selbst aus Montanwachs abgeschiedenen scheinbaren Isosäuren $C_{30}H_{60}O_2$ u. $C_{32}H_{64}O_2$ für noch ungenügend gereinigte n. Säuren mit 30 bzw. 32 C-Atomen. (Brennstoff-Chem. 11. 128—34. 146—48. 15/4. 1930. Berlin, Lab. f. Öl- u. Fettchem. d. Techn. Hochsch.)

BLEYBERG.

Robert Bürstebinder, *Verteerungszahl und Oxydierbarkeit der Kohlenwasserstofföle und Fette*. Vf. diskutiert die bekannten Best.-Methoden für die Verteerungszahl, schlägt eine Umbenennung in Oxydationszahl vor u. gibt eine neue Best.-Methode für diese Größe an. (Chem.-Ztg. 54. 782—83. 8/10. 1930.)

HOSCH.

Joseph Malette und Léon Jacqué, *Die Bestimmung des Wassers in Emulsionen*. Ein App., der eine Modifikation der Methode zur W.-Best. nach MARCUSSON gestattet u. besonders für Serienbestst. auch in Emulsionen von 40—60% W. geeignet sein soll, wird abgebildet u. beschrieben. (Chim. et Ind. 23. Sond.-Nr. 3 bis 382—83 März 1930. Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.)

NAPHTALI.

W. Świętosławski, J. Pfanhauser und B. Karpiński, *Physikochemische Untersuchungen über spiritushaltige Motortreibmittel*. IV. *Bestimmung der Dampftension der alkoholhaltigen Treibmittel*. (III. vgl. C. 1930. II. 2724.) Es wurde die Dampftension der A.-haltigen Treibmittelgemische bei 1,5, 17,5 u. 30° bestimmt. Für die Best. des Dampfdrucks wurde folgender App. verwendet (vgl. MICHAUD, Annales de Physique [9] 6. [1916] 315): 6 in ein horizontales Fe-Rohr mündende Glasbüretten bilden ein System kommunizierender Gefäße. Sie sind von einem mit W. gefüllten, durch elektr. Heizkörper heizbaren Mantel umgeben. Die Büretten sind in mm graduert. Durch ein mit Gummischlauch an das Eisenrohr angeschlossenes Gefäß werden die Büretten mit Hg gefüllt. Die erste Bürette (a) bleibt mit Hg gefüllt, die 3.—6. Bürette wird zur Hälfte mit der zu prüfenden Fl. gefüllt; die 2. Bürette, unmittelbar hinter der Hg-gefüllten Bürette wird mit einer Fl. von bekanntem $p = f(t)$, z. B. absol. A., Bzl. u. dgl. gefüllt. Hierauf wird bei geschlossenem Hahn in a u. offenen Hähnen in den übrigen Büretten das Hg-Gefäß langsam gesenkt, bis zur Einstellung des Hg-Meniskus in den übrigen Büretten auf den Nullpunkt u. die Hähne geschlossen. Durch weiteres Senken des Hg-Gefäßes wird das Hg in der Bürette a ebenfalls auf den Nullpunkt eingestellt. Es wird nun gewartet, bis das Hg in der Bürette b auf dem der Dampftension der Vergleichsfl. entsprechenden Niveau stehen bleibt. Jetzt wird der Hg-Stand in den übrigen, mit der zu prüfenden Fl. gefüllten Büretten abgelesen u. die Dampftension berechnet. Unter 25° besitzt Bzn. höhere Dampftension als sämtliche untersuchten A.-Gemische, mit Ausnahme der Gemische mit A. u. *Gasolin*. Die Dampftensionskurven der azeotropen Gemische von A. mit niedrig sd. Bzn.-Fraktionen

zeigten von 1,5° bis zum Kp. bei Normaldruck im allgemeinen einen ganz ähnlichen Verlauf. Das ca. 25% Bzn. enthaltende Gemisch zeigte bei sämtlichen Temp. höheren Dampfdruck als ein aus A., techn. Bzl. u. Solventnaphtha bestehendes Gemisch. (Przemysł Chemiczny 14. 409—12. 20/9. 1930.) SCHÖNFELD.

W. Świątosławski und **H. Starczewska**, *Physikochemische Untersuchungen über spiritushaltige Treibmittel. V. Ebullioskopische und tonometrische Untersuchungen über alkoholhaltige Treibmittel.* (IV. vgl. vorst. Ref.) Es wurden die Kpp., die Kondensationspunkte u. die Faktoren der Zunahme der Dampftension in Abhängigkeit von der Temp., $d p/d t$ u. der Zunahme der Kpp. in Abhängigkeit vom Druck, $d t/d p$ von Bzn.-KAHLBAUM, techn. Bzn., u. eine Reihe von A.-Gemischen mit Bzn., Bzl., Ä. u. Solventnaphtha untersucht. Den niedrigsten Wert für das Verhältnis $d t/d p$ zu $d t/d p$ -Alkohol ergab ein Gemisch von 30% A. (absol.) + 70% Bzn., den höchsten Wert ergab Bzn. Es folgen 50% absol. A. + 40% Bzn. + 10% Bzl. u. 50% 94%ig. A. + 30% Bzn. + 3% Ä. Die übrigen Gemische verhielten sich wenig verschieden. (Przemysł Chemiczny 14. 433—37. 5/10. 1930.) SCHÖNFELD.

Soc. Alsacienne de Constructions Mécaniques, Frankreich, *Verarbeitung von kohlehaltigen Flotationsschäumen.* Die Schäume werden zur Filtration vorbereitet, indem man die Gasbläschen durch Zerquetschen oder Zerschlagen zum Platzen bringt. Es wird ein Schlamm erhalten der sich leicht filtrieren läßt. (F. P. 685 739 vom 29/11. 1929, ausg. 16/7. 1930.) GEISLER.

British Celanese Ltd., London, **Walter Bader** und **Edward Boaden Thomas**, Spondon b. Derby, *Herstellung von Methanol.* H₂ u. CO werden bei ca. 100 at Druck u. zwischen 360—400° in Ggw. von Zinksulfid enthaltenden Katalysatoren zu Methanol umgesetzt. Zinksulfid kann sowohl allein als Katalysator benutzt werden, als auch in Mischung mit anderen katalyt. wirkenden Stoffen. Ein aus Zinksulfid u. Chromoxyd bestehender Katalysator hat sich als besonders wirksam erwiesen; ein solcher Katalysator erweist sich auch als widerstandsfähig gegen S enthaltende Verunreinigungen der Ausgangsgase. Z. B. wird ein geeigneter Katalysator dadurch gewonnen, daß eine wss. Lsg. von Zinknitrat u. Chromnitrat, in der das Verhältnis 4 Atome Zn : 1 Atom Cr besteht, mit einem Überschuß einer Na₂S-Lsg. gefällt, der entstandene Nd. gewaschen, abfiltriert, gepreßt u. getrocknet wird. (E. P. 334 924 vom 12/4. 1929, ausg. 9/10. 1930.) R. HERBST.

Koppers Co., Pittsburgh (Erfinder: **F. W. Sperr jr.** und **D. L. Jacobson**), *Reinigen von Brenngasen.* (Schwed. P. 66 416 vom 15/8. 1925, ausg. 27/11. 1928. — C. 1926. II. 2334 [E. P. 255 140].) DREWS.

Compagnie Internationale Pour la Fabrication des Essences et Petroles, Paris, übert. von: **Alfred Joseph**, Enghein, *Mittel zum Entschwefeln von Gasen.* (A. P. 1 775 366 vom 1/3. 1929, ausg. 9/9. 1930. F. Prior. 13/4. 1928. — C. 1930. II. 671 [F. P. 667 337].) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Christian Hansen**, Wiesdorf, *Absorbieren von Ammoniak und Schwefelwasserstoff aus Gasen.* (Can. P. 278 558 vom 8/6. 1927, ausg. 13/3. 1928. — C. 1928. II. 1845 [E. P. 292 669].) DREWS.

Autogen Gasaccumulator Akt.-Ges., Berlin, *Füllmasse für Druck-Acetylen-Flaschen*, bestehend aus Hornmehl. D. R. P. 509 503 Kl. 26 b vom 11/5. 1928, ausg. 8/10. 1930.) DREWS.

L. G. Wilkening, Biebrich a. Rh. (Erfinder: **W. Liehr**), *Verarbeiten von Torf.* (Schwed. P. 65 892 vom 12/12. 1925, ausg. 28/8. 1928. D. Prior. 17/12. 1924. — C. 1926. I. 2640 [E. P. 244 716].) DREWS.

Heinz Dickmann, Schaffhausen, Schweiz, *Trocknen von Torf und anderen faserigen Massen*, insbes. Maschinentorf, mit regelbarem Trockenluftstrom, gemäß D. R. P. 497 322; C. 1930. II. 672, 1. dad. gek., daß Fe oder andere Metalle, die genügend leicht in Oxyde oder Hydroxyde übergehen, in die blockartig aufgeschichtete Torfmasse eingelegt werden, um durch ihre katalyt. Wrkg. die Erwärmung der Torf-M. zu beschleunigen. — 3 weitere Ansprüche. (D. R. P. 510 085 Kl. 10 c vom 4/3. 1930, ausg. 15/10. 1930. Zus. zu D. R. P. 497 322; C. 1930. II. 672.) DREWS.

Allgemeine Gesellschaft für chemische Industrie m. b. H., Berlin, übert. von: **Guiseppe Cattaneo**, Hilversum, Holland, und **Paul Jodeck**, Berlin, *Behandlung von Kohlenwasserstoffen mit flüssiger schwefliger Säure.* (A. P. 1 766 281 vom 10/5. 1927, ausg. 24/6. 1930. D. Prior. 1/11. 1926. — C. 1928. I. 779 [F. P. 629 545].) DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Georg Wilhelm Burkhardt**, Düsseldorf, *Herstellung von Schmierölen für Dampfturbinen*. Den gebräuchlichen Schmierölen werden z. B. 3% hochmolekularer Wollfettalkohole zugesetzt. (A. P. 1 778 447 vom 16/3. 1927, ausg. 14/10. 1930. D. Prior. 13/10. 1926.) RICHTER.

Lipp. Holzschuhfabrik Wilh. Mügge und Robert Lippmann, Waddenhausen, Post Lage, Lippe, *Herstellung gebogener Hölzer mit verhältnismäßig kleinem Krümmungshalbmesser*, insbesondere für Klosettsitze, unter Anwendung des Dämpfens, dad. gek., daß das Holz mit einer Dampfmenge behandelt wird, die bei 1 at etwa das zweifache des Holzgewichts beträgt u. gleichzeitig einer an sich bekannten chem. Behandlung mit SO₂, NH₃ o. dgl. unterzogen wird: — Die chem. Behandlung kann auch während des unmittelbar nach dem Biegen vorgenommenen Trocknens erfolgen. (D. R. P. 509 651 Kl. 38 h vom 11/9. 1929, ausg. 10/10. 1930.) GRÄGER.

Louis J. Conrad, Brookville, Indiana, *Verfahren zur Behandlung von Bauholz*, um ein gleichmäßig gefärbtes Walnußholz zu erhalten. Die aus der Sägemühle kommenden Bretter werden in gleicher Richtung derart geschichtet, daß das Splintholz nach oben sowie nach unten immer mit dem dunkleren Kernholz zusammentrifft. Der ganze Stapel wird mit dem Sägemehl von dunklem Walnußholz bedeckt und dann in einem beliebigen Behälter aus beliebigem Material unter Atmosphärendruck gedämpft. Hierdurch soll auch eine durchgehend gleichmäßige Festigkeit u. Dichtigkeit des Walnußholzes erreicht werden. (A. P. 1 775 387 vom 11/12. 1928, ausg. 9/9. 1930.) GRÄG.

Edwin Potter Menzel, Knoxville, Tennessee, *Färben von Walnuß-Furnierbrettern*. Um dem Splintholz von Walnußfurnieren die dunkle, bräunliche Farbe des wertvolleren Kernholzes zu geben, werden die Walnußbretter mit einer bis zu etwa 70° erwärmten Lsg. eines Kastanienextraktes (oder einer Gerbsäure in irgend einer Form) u. einer geringen Menge eines Eisensalzes (z. B. FeSO₄ oder FeCl₃) behandelt. Bei höheren Temp. entstehen unerwünschte Ndd. von gerbsauren Salzen. Nach der Behandlung spült man die Bretter ab, läßt das W. ablaufen, trocknet vorsichtig bei etwa 80° und preßt das noch h. Holz. (A. P. 1 774 940 vom 20/10. 1928, ausg. 2/9. 1930.) GRÄGER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Konservierung von Holz*. Das Holz wird mit Salzen oder salzähnlichen Verb. aus nitriertem Phenol oder einer Mischung von solchen mit einem Oxyalkylamin imprägniert. Diese Verb. haben die allgemeine Formel $\text{X} \text{>} \text{N} - \text{R} - \text{OH}$, in welcher R ein Alkylrest ist u. X u. Y ein Wasserstoffatom, ein aliph. oder ein aromat. Rest sein kann. Derartige Prodd. werden z. B. aus Dinitrophenol oder Dinitrokresol durch Mischen oder Zusammenschmelzen mit z. B. Mono- oder Dioxyäthylamin, Mono-, Di- oder Trioxyäthylamin oder den entsprechenden Oxypropylaminen hergestellt. Zur Imprägnierung können die Korrosion von Imprägnierapp. verhindernde Stoffe wie Kaliumbichromat, anorgan. Salze, Formaldehyd oder diesen entwickelnde Stoffe zugesetzt werden. (E. P. 334 202 vom 28/5. 1929, ausg. 25/9. 1930.) GRÄGER

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zum Imprägnieren von Holz*, gek. durch die Verwendung von Derivv. der Kohlenhydrate, die Radikale höherer Fettsäuren enthalten. Das Holz wird hierdurch vollständig wasserdicht. Es wird z. B. geschmolzenes Stärkelaurat oder eine Lsg. von Cellulosetrilaurat in CH₂Cl₂, Chlf. oder Bzl. verwendet. Es können faulniswidrige Stoffe oder Farbstoffe zugesetzt werden. (Schwz. P. 140 190 vom 15/12. 1928, ausg. 1/8. 1930. D. Prior. 20/12. 1927.) GRÄGER.

Martin Keller & Cie., Wallisellen, Zürich, Schweiz, *Verfahren, um Baumaterialien wasser-, säure- und alkalifest zu machen*, dad. gek., daß das Baumaterial, z. B. Holz oder Steine, einer Imprägnierung mit einer Lsg. von Paraffin in Schwefelkohlenstoff auf k. Wege gegebenenfalls unter Anwendung von Vakuum unterworfen wird. (Schwz. P. 140 476 vom 15/5. 1929, ausg. 16/8. 1930.) GRÄGER.

Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung E. V., Düsseldorf, *Herstellung metallischer Werkstoffe mit Faserstruktur*, dad. gek., daß statt des ganzen Werkstoffes nur Teile von ihm, z. B. die Oberfläche, in der Weise metallisiert werden, daß durch lokale Erhitzung nur die zu metallisierenden Teile auf die zur Aufnahme des Metalles erforderliche Temperatur gebracht werden, worauf nach erfolgter Metallisierung in gleicher Weise andere Teile des Werkstoffes mit gegebenenfalls anderen Metallen behandelt werden können. (D. R. P. 506 477 Kl. 38 h vom 19/5. 1928, ausg. 3/9. 1930. Zus. zu D. R. P. 493 905; C. 1930. II. 2215.) GRÄGER.

XXI. Leder; Gerbstoffe.

A. Pentegow, *Entfetten von Schaffellen im Apparat „Golzern-Grimma“*. Die Bzn.-Extraktion der Schaffelle im App. Golzern-Grimma ergibt ein Fett von der JZ. 40,67, VZ. 134,82, SZ. 13,6, EZ. 121,4, Unverseifbares 14,8%. (Ztschr. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik Koshewennoi Promyschlennosti i Torgowli] 1929. 341—42. Juni.) SCHÖNFELD.

N. Minerwin, *Bauchspeicheldrüse in der Lederindustrie und ihre Konservierung*. Die Konservierung erfolgt mittels NaCl. Die vermahlene, mit NH₄Cl u. Zellstoff vermischte Bauchspeicheldrüse („Oropon“) wird zum Weichen von Häuten verwendet. (Ztschr. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik Koshewennoi Promyschlennosti i Torgowli] 1929. 505. Sept.) SCHÖNFELD.

W. Kotow, *Zur Frage der Grubengerbung*. Der Gerbprozeß wird nach Methode von MANOCHIN (Ztschr. Leder-Ind. Handel 1928. 26—28) untersucht. Der Vers. mit einer Versenkgrube beim Einarbeiten von Fahlleder mit Eichenrinde als Versatzmaterial zeigte, daß die höchste Konz. der Gerbbrühe schon $\frac{1}{4}$ Stde. nach dem Füllen der Grube erreicht wird, wobei in der obersten Schicht die relativ höchste Konz. herrscht. In den Versatzgruben wurde eine höhere Konz. in der obersten Schicht nicht beobachtet. Wurden die untersuchten Schichten mit gleichen, abgewogenen Rindenmengen versetzt, so war in allen Schichten die Konz. gleich groß. Am 2. Tag nahm aber die Konz. der Brühe vom Boden der Grube nach aufwärts zu. Im 1., 2. u. 3. Versatz für Fahlleder mit Eichenrinde wird in erster $\frac{1}{4}$ Stde. die rasche Konz.-Steigerung beobachtet, worauf die Gerbstoffaufnahme durch die Haut einsetzt, welche für 1. Satz nach 5, für 2. nach 7 u. für 3. nach 9 Tagen beendet wird. Weiteres Verbleiben der Häute in der Grube ruft keine Konz.-Änderung der Brühe hervor. Die Rinde aus dem 1. Satz enthält nach 5 Tagen 2,6% gerbende Stoffe, nach 8 Tagen 2,2% gerbende Stoffe. Wird die Menge an Versatzmaterial verdoppelt, so verläuft der Gerbprozeß wie n., die Durchgerbung des Leders nimmt aber infolge höherer Gerbstoffaufnahme zu. (Ztschr. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik Koshewennoi Promyschlennosti i Torgowli] 1929. 62. Jan. Saratow, Lederfabrik Nr. 1.) KEIGUELOUKIS.

A. Antimow und A. Pissarenko, *Einfluß des p_H auf das Gerben mit „Scumpia“-Extrakten*. Die Adsorption der Gerbstoffe an Scumpia(Rhus cotinus L.)-Extrakten durch Hautpulver nimmt mit zunehmendem p_H ab; sie verringert sich besonders scharf bei $p_H = 8$. Dabei koaguliert der größte Teil der Gerbstoffe, ohne beim Ansäuern wieder in Lsg. zu gehen. Beste Gerbresultate werden bei $p_H = 5-6$ erzielt. Scumpia enthält: Gerbstoffe 16,30%, Nichtgerbstoffe 16,82%. (Ztschr. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik Koshewennoi Promyschlennosti i Torgowli] 1929. 510—11. Sept.) SCH.

M. Ssergejew und F. Ssapegin, *Einfluß des p_H auf die Durchgerbung der Blöße mit Weidenextrakten*. Borax übt eine stabilisierende u. Pufferwrkg. auf das p_H von Weidenextrakten aus. Im Vergleich zu Soda müssen relativ große Boraxmengen zur Erhöhung des p_H des Weidenextraktes verwendet werden, u. es entsprechen beispielsweise 0,72 g Na₂CO₃, 3,2 g Na₂B₄O₇ · 10 H₂O. Erniedrigung des p_H unter 4 u. Erhöhung über 6,5 hatte einen ungünstigen Einfluß auf die Gerbung. Die Pufferwrkg. der Weidenextrakte ist um so größer, je größer ihre D. Borax enthaltende Extrakte mit $p_H = 7$ hatten eine starke Ätzwrgk. auf die Blöße. (Ztschr. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik Koshewennoi Promyschlennosti i Torgowli] 1929. 508—10. Sept.) SCHÖNFELD.

M. Chaikin, *Einfluß der Schwefelsäurebehandlung auf die Gerbung*. Sohlenblöße, die mit H₂SO₄ angeätzt wurde, behält die Ätzung bei, wenn sie mit konz. Quebrachogerbrühe gegerbt wird; größer ist der Ätzeffekt bei Anwendung schwacher Brühen. (Ztschr. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik Koshewennoi Promyschlennosti i Torgowli] 1929. 373—74. Juni.) SCHÖNFELD.

J. M. Seltzer und F. F. Marshall, *Untersuchung über den in den Brühen durch Fermentation entstehenden Gerbstoffverlust*. Vff. untersuchen eine Reihe Gerbbrühen auf den bei wochenlangem Stehen bei Zimmertemp. entstehenden Gerbstoffverlust u. den Säuregeh. Durch Extraktion von Gerbmitteln oder durch Auflösen von Extrakten hergestellte Brühen von 35 Barkometergrad werden in offenen Glasgefäßen aufbewahrt. Nach der offiziellen A. L. C. A.-Methode werden Gesamttrockensubstanz, 1. Trockensubstanz, Unlösliches, Nichtgerbstoffe u. Gerbstoffe je nach Herst., 4, 8 u. 12 Wochen bestimmt. Fast ausnahmslos nimmt der Gerbstoffverlust mit der Zeit zu. Die Ergebnisse bei den einzelnen Brühen schwanken sehr stark, z. B. weist fester Mangroverinden-

extrakt nach 12 Wochen 0,48% Gerbstoffverlust auf, Myrobalanen (rohe Früchte) 60,24%. Farbbest. ergeben, daß manche Brühen ihren Farbton kaum ändern, andere stark dunkeln. — Der Säuregeh. wurde über 77 Tage verfolgt u. ergab keine Gesetzmäßigkeiten; mitunter nahm er mit der Versuchsdauer ab, oft zeigte sich nach ca. 30 Tagen ein Säuremaximum, in einem Falle ein Minimum. (Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. 25. 168—73. Mai 1930. Lock Haven, Pa., Kistler Leather Co.) GIERTH.

A. Küntzel, *Die Bewertung des Beizeffektes durch mikroskopische Untersuchung von Hautstücken*. Zu dem Vorschlag von ALTHAUSEN (C. 1930. II. 3681), durch mkr. Unters. eine Methode zur Bewertung des Beizeffektes auszuarbeiten, bemerkt Vf., daß geäscherte Blöße u. Mk. vor u. nach der Beize, selbst nach starker Überbeizung, das gleiche Aussehen hat. Vf. führt die bisherigen Verss. zur Schaffung einer mkr. Methode der Beizbewertung an. (Gerber 56. 46—47. 25/3. 1930. Darmstadt, Inst. f. Gerbereichemie.) GIERTH.

L. Sheard, *Apparatur zur Kühlung von Tanninlösungen während der Filtration zur Analyse*. Die an Hand einer Zeichnung beschriebene Apparatur vermag die Temp. konstant zu erhalten. (Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. 25. 248—49. Juni 1930. New York, Internat. Prod. Corporat. Lab. Arlington, Staten Island.) STOCK.

Paul Hertzsch, Markranstädt b. Leipzig, *Trocknen und Läutern von Fellen*, dad. gek., daß die zu verarbeitenden Felle in einer abschließbaren Drehtrommel unter Wärmezufuhr einer Vakuumbehandlung ausgesetzt werden. (D. R. P. 509902 Kl. 82a vom 15/8. 1928, ausg. 13/10. 1930.) DREWS.

Soc. Financière de Crédit Mobilier et Immobilier, Schweiz, *Verfahren zum Enthaaren und Entwollen von tierischen Häuten*. Man verwendet zum Äschern eine Mischung von 15—20 Teilen Hautabfällen, 5 Teilen NaOH, 20 Teilen W., 10 Teilen BaS, 5—10 Teilen Kolophonium, 45 Teilen Na₂CO₃, 1 Teil Antiseptikum (C₆H₅·OH). Ebenso kann man ein Prod. verwenden, welches in folgender Weise hergestellt wird: 15—20 Teile Leimleder werden in 5 Teilen NaOH u. 24 Teilen kochendem W. gel. u. hierauf filtriert. Zu dieser auf 100° erhitzten Lsg. gibt man eine aus 5—10 Teilen Kolophonium u. 45 Teilen Na₂CO₃ hergestellten Harzseife u. knetet. — Man verwendet auf 1 kg Rohhaut 100—115 g von diesem Prod., das in W. von 40° gel. wird. In diese erwärmte Lsg. werden leichte Provenienzen 1 Stde. u. schwere 2—3 Stdn. eingehängt; dann läßt man die Äscherbrühe auf 25° abkühlen, worauf die Häute innerhalb von 24 Stdn. haarreif sind. (F. P. 687 931 vom 28/3. 1929, ausg. 14/8. 1930.) SEIZ.

Sidney Le Fèvre Varvel, Australien, *Gerbverfahren*. Die reingemachten Häute u. Felle werden in eine ca. 20—25° Bé. starke vegetabil. Gerbbrühe an einer Sammelschiene so eingehängt, daß sich dieselben gegenseitig nicht berühren. Gleichzeitig wird ein elektr. Gleichstrom durch die Gerbbrühe geleitet. Die Sammelschiene ist mit dem positiven Pol der Stromquelle verbunden, während eine zweite Leitung von der Stromquelle in eine in die Gerbbrühe eingehängte Elektrode führt. (F. P. 686 383 vom 10/12. 1929, ausg. 25/7. 1930.) SEIZ.

George Edwin Maurer, Philadelphia, Pennsylvania, übert. von: **William H. Allen**, Detroit, Michigan, *Verfahren zum Imprägnieren von Leder*. Die aus der Gerbung kommenden Leder werden in eine 10—30% ig. Lsg. von CaCl₂ oder MgCl₂ eingehängt, bis das Salz genügend tief in den Kern eingedrungen ist; dann werden die Leder abgepreßt u. getrocknet. Hierauf werden die Leder zur Entfernung der Salze ausgewaschen, gefärbt, gefettet u. in üblicher Weise zugerichtet. (A. P. 1 774 626 vom 5/8. 1927, ausg. 2/9. 1930.) SEIZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Paul Virck** und **Georg Matzdorf**, Dessau), *Verfahren zur Gewinnung von synthetischen Gerbstoffen aus ihren Lösungen in fester Form*, dad. gek., daß man die festen Alkalisalze solcher S-haltiger Phenolkondensationsprodd., welche aus ihren wss. Lsgg. durch verd. Säuren nicht gefällt werden, mit festen organ. Stoffen, die beim Lösen in W. in Säuren übergehen, in einem solchen Verhältnis mischt, daß ihre wss. Lsgg. die für den Gerbvorgang notwendige Acidität besitzen. — Z. B. werden 100 Teile des Na-Salzes eines wasserlöslichen, durch Einw. von Na₂SO₃ u. Luft auf wasserunl. S-haltige Phenolkondensationsprodd. gewonnenen Prod. mit 25 Teilen Phthalsäureanhydrid oder mit 23 Teilen Lactid innig gemischt. Durch Lösen der Mischungen in W. erhält man gebrauchsfertige Gerblsgg. (D. R. P. 502 047 Kl. 12q vom 23/12. 1928, ausg. 5/7. 1930. Zus. zu D. R. P. 495 338; C. 1930. II. 1027.)

NOUVEL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Gerbstoffen*. 3 Moll. Resorcin oder Pyrogallol werden mit 1—1,5 Moll. Benzaldehyd oder dessen Substitutionsprodd. in wss. Medium mit Hilfe von wenig Säure kondensiert. — Z. B. werden *Resorcin*, *Benzaldehyd* u. verd. HCl auf 30° erwärmt. Die Temp. wird auf 40° gesteigert u. während 4 Stdn. gehalten. Dann wird neutralisiert, im Vakuum eingedampft u. durch Zusatz von Bisulfit vom Aldehyd befreit. Statt auf 40° zu erwärmen, kann man auch 28 Stdn. bei 20—25° stehen lassen u. den Aldehyd durch W.-Dampfdest. entfernen. — An Stelle von Resorcin kann *Pyrogallol*, an Stelle von Benzaldehyd können *Salicylaldehyd* oder *o-Chlorbenzaldehyd* verwendet werden. — Das Ende der Rk. ist daran zu erkennen, daß FeCl₃ kein freies Phenol mehr anzeigt. — Die Prodd. dienen als Zusatz zu anderen synthet. oder natürlichen *Gerbstoffen*. (E. P. 331 216 vom 25/3. 1929, ausg. 24/7. 1930.) NOUVEL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Verfahren zur Herstellung von Titangerbepräparaten*. Titanschwefelsäurelsgg. werden auf eine Basizität von etwa 0,3—0,5 Mol. H₂SO₄ (auf 1 Mol. TiCl₂ = 70—55% Basizität) eingestellt u. diese Lsgg. konz. oder in feste Form übergeführt. Z. B. trägt man in eine Lsg., welche 150 g TiO₂ u. 160 g H₂SO₄ (pro l) enthält, portionsweise Na₂CO₃ ein, bis eine Basizität von 60% erreicht ist. Beim Eindampfen erzielt man ein Salz von ca. 34% TiO₂. Gerbvorschrift: Man pickelt mit 1,5% HCl u. 8% NaCl, gerbt mit 4,5% TiO₂, stumpft mit 1% NaHCO₃ ab, fettet mit 3% sulf. Klauenöl u. erhält so ein weißes, geschmeidiges Leder. (F. P. 687 411 vom 30/12. 1929, ausg. 8/8. 1930. D. Prior. 2/1. 1929.) SEIZ.

E. Horváth, Budapest, *Lederersatzmittel*. 25 Teile Rohgummi, 10 Teile ZnO u. 5 Teile MgCO₃ werden innig vermisch u. in dieses Gemenge 60 Teile Ledermehl eingetragen. Nach abermaligem innigen Mischen wird soviel 60—100%ig. CS₂, CCl₄, Bzl. oder Bzn. zugegeben, bis eine fl. oder formbare M. entsteht. Die angegebenen Mengenverhältnisse können in weiten Grenzen schwanken. (Ung. P. 89 152 vom 8/1. 1925, ausg. 15/9. 1930.) G. KÖNIG.

Robert Werschky, Denver, Colorado, *Verfahren zum Wiederauffärben von Schuhen*. Zur Entfernung der alten Appretur werden die gebrauchten Schuhe zunächst mit einem „Lackabbeizmittel“, wie C₆H₆, Hexahydrobenzol usw., behandelt, mit einem Lappen abgerieben u. getrocknet. Hierauf werden dieselben mit einem flüchtigen Lackabbeizmittel, welchem Farbstoffe oder Pigmente beigemischt werden, eingerieben u. im Luftstrom getrocknet. Schließlich wird ein Lackaufstrich, welcher aus 20% Ricinusöl, 20% Leinöl u. 60% eines Extraktes aus Rhus vernicifera besteht, aufgetragen. (A. P. 1 775 010 vom 13/8. 1928, ausg. 2/9. 1930.) SEIZ.

XXII. Leim; Gelatine; Klebmittel usw.

Stockholms Benmjölsfabriks Aktiebolag, Stockholm, *Leimperlen*. Leimtropfen läßt man auf ein bewegtes Band fallen, welches mit einem Pulver aus *Fettstein*, *Kreide*, *Stärke* oder gemahlenem *Leim* bedeckt ist. Angezeigt ist es, solche Stoffe als Pulvermaterial zu verwenden, die, wie z. B. *Borsäure*, gleich keimtötend wirken. Man kann auch Gemische der oben genannten Stoffe verwenden. Die mit dem Pulver umhüllten Perlen gelangen weiterhin über siebartig ausgebildete Bänder u. geben das überschüssig aufgenommene Pulver hier ab. Der Vorteil dieses Einstaubverf. soll in der leichten Trockenfähigkeit u. der raschen Quellung liegen. (Ung. P. 97 881 vom 1/2. 1928, ausg. 15/7. 1929. Schwed. Prior. 4/2. 1927. E. P. 284 704 vom 30/1. 1928, Auszug veröff. 28/3. 1928. Schwed. Prior. 4/2. 1927.) G. KÖNIG.

Paine & Williams Co., übert. von: **William R. Veazey**, Cleveland Heights, Ohio, *Klebmittel*, bestehend aus Na₂SiO₃ u. einer Mischung eines wasserlöslichen u. wasserunl. Chromates oder einer geringen Menge eines Alkalichromates. (Can. P. 269 095 vom 18/3. 1926, ausg. 15/3. 1927.) M. F. MÜLLER.

J. Taylor und **A. V. Keller**, London, *Kleb- und Bindemittel für Metall, Glas, Holz, Leder usw.*, bestehend aus den in Ggw. von W. oder Dampf erhaltenen Kondensationsprodd. von *Harnstoff* u. festen Polymeren des CH₂O, z. B. *Paraformaldehyd*, sei es in wss. oder sonstiger Lsg., sei es in Oblaten- oder Pulverform. Verzögerer u. Beschleuniger, Farbstoffe u. Weichmachungsmittel können zugesetzt werden. Das Kondensationsprod. dient auch als Bindemittel für plast. Massen u. Imprägnierungsmittel für Gewebe. (E. P. 331 428 vom 29/8. 1929, ausg. 24/7. 1930.) SARRE.

Comp. Centrale des Emeris et Produits à polir (Soc. an.), Frankreich, *Wasserfester Klebstoff*, insbesondere zur Herst. von Schleifmaterial, bestehend aus trocken-

dem Öl, Bitumen u. einem Oxydationsmittel, z. B. aus 1000 Teilen Öl, 50 Teilen Preußischblau, 15 Teilen Terra umbra, 10 Teilen Grünerde u. 40 Teilen Bitumen. Der ausgestrichene Klebstoff wird bei 80° oder mittels ultravioletter Strahlen oder ozonisierter Luft gehärtet. (F. P. 678'097 vom 25/10. 1928, ausg. 18/3. 1930.) SARRE.

R. Arnot, London, *Klebfolien aus Kunstharz*. Man tränkt poröse Träger, z. B. Papier, Gewebe, Zellstoff, Glaswolle oder feine Drahtgewebe, mit fl. Kunstharz, das keine weiteren Lösungsm. enthält als die, die bei der Herst. des Harzes zugegen waren, z. B. mit dem Anfangskondensationsprod. von *Kresol* u. CH_2O in wss. alkal. Lsg. Weichmachungsmittel u. Klebstoffe können zugesetzt werden. Man kann auch das fl. Kunstharz mit *Viscose*, Lsgg. von *Nitro-* u. *Acetylcellulose* usw. vermischen u. die Mischungen in bekannter Weise auf Folien ohne Träger verarbeiten. Die Folien dienen zum Verleimen unter Druck u. Hitze. (E. P. 333 194 vom 27/2. 1929, ausg. 4/9. 1930.) SARRE.

XXIII. Tinte; Wichse; Bohnermassen usw.

G. Kappeller und **A. Gottfried**, *Arsenhaltige Schreibmaterialien*. In violetten Kohlepapieren deutscher u. amerikan. Herkunft wurden für 100 qcm (für 100 g) an As_2O_3 3,0—11,1 mg (1,25—5,0 g) in Farbbändern engl. Herkunft 5,9—15,6 mg (0,65 bis 1,45 g) gefunden. Als Quelle des As ist der Farbstoff anzusehen. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 60. 213—15. Juli/Aug. 1930. Magdeburg, Chem. Unters.-Anst. d. Stadt.) GROSZFELD.

Karl Micksch, *Pastenförmige und flüssige Putzmittel für Maschinen*. Besprechung der Anforderungen an die Rohstoffe. Prakt. Rezepte für pastenförmige u. fl. Putzmittel. (Brennerei-Ztg. 47. 181. 15/10. 1930.) GROSZFELD.

Josef Z. Schneider, *Reinigung in Amerika*. Anwendung verschiedener organ. Lösungsm. als Waschmittel u. über die Tätigkeit eines Institutes für Färberei u. Putzerei in Silver-Spring (Maryland). (Chemický Obzor 5. 188—90. 31/8. 1930.) MAUT.

United Products Corp. of America, Philadelphia, übert. von: **Arthur Biddle**, Trenton, New Jersey, *Reinigungsmittel*, bestehend aus 50 Teilen Latex, 10 Teilen Casein, 3 Teilen eines Casein-Lösungsm., 25 Teilen W. u. 8 Teilen Sand. (Can. P. 279 851 vom 30/7. 1927, ausg. 1/5. 1928.) M. F. MÜLLER.

Elektric Smelting & Aluminium Company, Cleveland, übert. von: **Alfred H. Cowles**, Seavens, New Jersey, *Reinigungsmittel*, enthaltend wasserfreie Soda u. *Wasserglas*, das auf 1 Mol. SiO_2 $\frac{3}{4}$ — $1\frac{1}{8}$ Mol. Na_2O oder K_2O enthält. Man schmilzt $\frac{3}{4}$ — $1\frac{1}{8}$ Mol K_2CO_3 oder Na_2CO_3 mit 1 Mol. SiO_2 in einem geeigneten Schmelzofen zusammen, wobei CO_2 gasförmig entweicht. Die Schmelze wird nach dem Abkühlen fein gepulvert. Die als Verunreinigungen in der Kieselsäure etwa vorhandenen *Al-* oder *Fe-Oxyde* können leicht dadurch entfernt werden, daß man der Schmelze die berechnete Menge *Alkalichlorid* zusetzt. Es bilden sich dann in der Schmelze die flüchtigen *Al-* oder *Fe-Chloride*, die bei der Schmelztemp. verdampfen. (A. P. 1 774 872 vom 2/3. 1926, ausg. 2/9. 1930.) SCHMEDES.

Annette's Perfect Cleanser Co., Boston, übert. von: **Annette R. Jennings**, Brookline, *Reinigungsmittel für empfindliche Stoffe*, bestehend aus einem talkähnlichen Pulver u. einer geringen Menge äther. Öle. 1 Pfund feingepulverter Talk wird mit einer Unze australischen *Eukalyptusöls* innig gemischt, etwaige Klümpchen werden mittels feiner Siebe entfernt. Das so erhaltene Pulver wird dann nochmals mit 3 Pfund Talk gemischt. An Stelle des gewöhnlichen Talks kann auch das in Nord-Carolina vorkommende Mineral *Pyrophyllit* verwendet werden, ein wasserhaltiges Aluminiumsilicat, enthaltend ungefähr 70% SiO_2 , 24% Al_2O_3 , 4% W. Als äth. Öle können noch verwendet werden: *Terpenin-*, *Campher-*, *Cedern-* oder *Kiefernöl* sowie *Rosmarin*. Zum Entfernen von *Milch-*, *Kaffee-*, *Sirup-*, *Fruchtsaft-*, *Öl-* u. *Fettflecken* wird das Pulver trocken oder feucht auf beide Seiten des Gewebes aufgebracht u. in den Stoff eingerieben. Nach einigen Stunden wird dann das Pulver durch Ausbürsten entfernt. Die Flecken sind verschwunden, ohne daß sich Ringe gebildet haben. (A. P. 1 775 040 vom 17/2. 1928, ausg. 2/9. 1930.) SCHMEDES.

Charles George Guy, Vancouver, Canada, *Reinigungsmittel für Metall und Glaswaren*, bestehend aus A., CCl_4 , Juwelierrot u. gewöhnl. Weiß. (Can. P. 278 264 vom 14/3. 1927, ausg. 6/3. 1928.) M. F. MÜLLER.

Donald B. Warner und **Frederick Warner**, Vancouver, Canada, *Reinigungsmittel für Wände, Linkrusta etc.*, bestehend aus 384 Teilen Mehlpaste, 96 Teilen Salmiakgeist, 96 Teilen Essig, 48 Teilen Kerosin, 48 Teilen Kochsalz, 4 Teilen Ocker, 1 Teil Kupfervitriol u. 192 Teilen W. Das Prod. wird gekocht bis es teigartige Konsistenz besitzt. (*Can. P. 277 414* vom 30/3. 1927, ausg. 24/1. 1928.) M. F. MÜLLER.

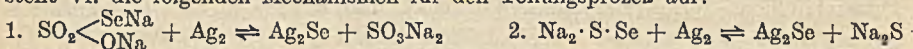
XXIV. Photographie.

G. Kögel, *Über theoretische und technische Photochemie*. Bemerkungen über die wechselseitigen Beziehungen von Wissenschaft u. Technik unter besonderer Berücksichtigung der Photographie. (*Photogr. Industrie* 28: 1044—46. 24/9. 1930.) LESZ.

R. Hilsch und **R. W. Pohl**, *Über das latente photographische Bild*. (Vgl. L. C. 1930. II. 3511.) In den AgBr-Schichten der Trockenplatte sind die Keime des latenten Bildes wegen ihrer geringen Konz. (die Zahl der Zentren oder Keime verhält sich zur Zahl der ursprünglichen AgBr-Moll. wie etwa 1 : 10) opt. nicht nachweisbar. Dieser opt. Nachweis gelingt aber ohne weiteres mit einem ganz durchbelichteten AgBr-Krystall von einigen mm Dicke. In ihm findet man als Absorptionsband des latenten Bildes eine Bande mit dem Maximum bei 690 m μ . (*Nachr. Ges. Wiss., Göttingen* 1930. 176—78. Göttingen, I. Physikal. Inst. d. Univ.) LESZYNSKI.

T. J. Baker, *Photographie auf Kupfer*. Im Anschluß an die Veröffentlichung von SMITHELLS (C. 1930. II. 1940) wird eine etwas abweichende Arbeitsvorschrift zur Herst. photograph. Aufnahmen auf Cu oder Messing gegeben. (*Nature* 126. 279. 23/8. 1930. Birmingham, King Edward School.) LESZYNSKI.

A. Seyewetz, *Über den Chemismus der Selentonung der Silberbilder*. (Vgl. A. u. L. LUMIERE u. SEYEWETZ, C. 1930. I. 2836.) Unter der Annahme, daß bei der Tonung mit Selenosulfat in Ggw. von Na₂SO₃ das Selenosulfat das wirksame Agens ist, u. im Falle der Tonung mittels einer Lsg. von Se in Alkalisulfiden das Selenosulfid, stellt Vf. die folgenden Mechanismen für den Tonungsprozeß auf:



Demnach bildet sich in beiden Fällen Ag₂Se. Durch Best. der Zus. des getonten Bildes kann Vf. seine Hypothese stützen. (*Rev. Française Photographie* 11. 316—17. 15/10. 1930. Lab. de Recherches de la Soc. LUMIÈRE.) LESZYNSKI.

J. Eggert, *Photographische Erfordernisse des Tonfilms*. Vf. gibt einen Überblick über die Bedingungen, welche eine gute Tonaufzeichnung an den photograph. Prozeß stellt. Bei der Dichteschrift werden die Tonschwingungen als Schwankungen der Schwärzung des Films um einen Mittelwert aufgezeichnet. Dieser Mittelwert, die Ruheschwärzung, beträgt zweckmäßig 0,34, die kleinste Schwärzung 0,05, die größte 1,3. Es lassen sich mit der Dichteschrift etwa 50 Tonstärkestufen darstellen. Zur verzerrungsfreien Wiedergabe ist erforderlich, daß das γ -Prod. = γ -Neg. \times γ -Pos. = 1 ist. Die Erfüllung dieser Bedingung wird durch das Agfa-Gammameter erleichtert. Beim Transversalverf. wird die Tonschwingung als schwächere oder stärkere Abdeckung der Tonspur aufgezeichnet. Hier soll das Gammaprod. größer als 1 sein, da kontrastreiche Wiedergabe erwünscht ist. Die Schwärzung der Hellseite der Tonspur soll zweckmäßig 0,05, die der Dunkelseite 1,0—1,2 betragen. Beim Transversalverf. kann man ungefähr 40 Lautstärkestufen darstellen. — Der Einfluß der Struktur der Schicht auf die Tonwiedergabe wurde in einer Modellapparatur untersucht. Die Lichtschwankungen wurden auf mechan. Wege erzeugt u. die Aufzeichnungen mit dem Registrierphotometer untersucht. Bei der Dichteschrift ergab sich bei Verwendung von gewöhnlichem Negativfilm auf Grund des mangelnden Auflösungsvermögens eine schlechte Wiedergabe der Frequenzen über 1000 Hertz, wogegen bei Verwendung von Agfa Ton-Negativ-Film Typ 2 auch Frequenzen von 6500 Hertz noch gut aufgezeichnet wurden. (*Kinotechnik* 12. 549—56. 20/10. 1930. Wolfen. Wiss. Zentral-Lab. d. phot. Abt. d. I. G. Farbenind. A.-G.) FRIESER.

J. I. Crabtree, **Otto Sandvik** und **C. E. Ives**, *Oberflächenbehandlung von Tonfilmen*. Die bei stummen Filmen übliche Schmierung des Films mit einer Mischung von Paraffin u. Carnaubawachs zur Erleichterung des Durchlaufs durch den Projektor genügt nicht für Tonfilme. Es wird vorgeschlagen, auf die Ränder Paraffinwachs in CCl₄ gel. aufzutragen. Ferner werden Verss. gemacht zur Ermittlung eines geeigneten Materials für Oberflächenbehandlung zur Verzögerung der Geräuschzunahme. Es wird eine Apparatur zur Reinigung u. Imprägnierung von Tonfilm beschrieben, u. es werden

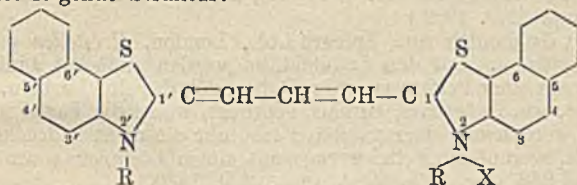
die Ergebnisse der Behandlung an der Stärke der auftretenden Störgeräusche gemessen. Am besten wirkt ein Auftrag von Cantolwachs u. Polieren des Films; an den Kanten des Films soll Paraffinlsg. aufgetragen werden. (Kinotechnik 12. 390—94. 420—24. 20/7. 1930. Kodak-Lab.)

LEISTNER.

Léonid Starostin, Rußland, *Herstellung von lichtempfindlichem Papier*. Das Papier wird mit einer Lsg. einer Diazoverb., einer Azofarbstoffkomponente u. einer organ. Säure mit oder ohne Zusatz eines Oxydationsmittels präpariert. Nach der Belichtung unter einer Vorlage wird mit gasförmigem NH₃ entwickelt. (F. P. 689 318 vom 28/1. 1930, ausg. 4/9. 1930.)

GROTE.

Kodak Pathé (Société Anon. Franç.), Frankreich, Seine, *Sensibilisatoren für photographische Halogensilberemulsionen*, bestehend aus einem mit einem Naphthalin substituierten Cyaninfarbstoff der Thiocarbocyaninreihe. Z. B. hat das α -Deriv. des Cyaninfarbstoffes folgende Struktur:



in welcher die R-Gruppen Alkyl u. X ein geeignetes Anion darstellen. (F. P. 689 246 vom 1/2. 1930, aug. 3/9. 1930. A. Prior. 2/2. 1929.)

GROTE.

Alfred Z. Pinsonneault, Sherbrooke, Quebec, Canada, *Photographisches Kopierverfahren*. Mit dem eigentlichen Negativ zusammen wird ein zweites Negativ im Kontakt kopiert, das bestimmte Zeichnungen in lichtundurchlässiger Farbe enthält. (Can. P. 280 129 vom 17/5. 1927, aug. 15/5. 1928.)

GROTE.

Soc. des Établissements Gaumont, Frankreich, Seine, *Kopieren von Tonbildfilmen*. Auf eine über dem Bilde aufgebrachte Bichromatgelatineschicht wird das Tonnegativ kopiert, worauf mit w. W. entwickelt wird. Die nicht ausgewaschenen Gelatinestellen werden mit einer für ultraviolette Strahlen undurchlässigen Farbe angefärbt. (F. P. 688 878 vom 18/3. 1929, aug. 29/8. 1930.)

GROTE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Bruno Wendt**, Dessau), *Herstellung von zwei- oder mehrfarbigen photographischen Bildern* nach den in der Farbenphotographie üblichen Methoden, 1. dad. gek., daß als lichtempfindliche Stoffe Ester u. Estersalze von Farbstoffleukoverbb. verwendet werden. — 2. dad. gek., daß man als Rk.-Beschleuniger Stoffe verwendet, welche im Licht oxydierend wirken. — 3. dad. gek., daß man solche Kolloide als Träger der lichtempfindlichen Stoffe verwendet, die bei der Lichteinw. eine Härtung erfahren. (D. R. P. 499 481 Kl. 57 b vom 5/6. 1929, aug. 25/10. 1930.)

GROTE.

Uvachrom Akt.-Ges. für Farbenphotographie, München, *Herstellung von Farbenphotographien nach dem Absaugeverfahren*. Zur Einfärbung des Gelatinereliefs werden Farbstofflsg. von einem bestimmten Dispersitätsgrade benutzt, die aus polydispersen Systemen gewonnen werden. Hierdurch wird ein Verstopfen der Gelatine vermieden. Reliefs mit großer Tiefe werden vor dem Einfärben mit dest. W. oder Glykolsäure behandelt. Dem zu bedruckenden Gelatinepapier wird Casein zugesetzt. (E. P. 333 392 vom 8/8. 1929, aug. 4/9. 1930. D. Prior. 16/2. 1929.)

GROTE.

Technicolor Motion Picture Corp., Boston, Amerika, übert. von: **Bertha Sugden Tuttle**, Boston, *Bedrucken von Gelatinefilmen nach dem Absaugeverfahren*. Der Matrizenfilm wird mit einer Farbstofflsg. eingefärbt, aus der vorher durch Behandlung mit einem koagulierten Kolloid sämtliche Verunreinigungen u. festen Stoffe ausgefällt sind. Am besten werden zwei Farbstofflsg. verwendet, die verschieden tief in die Gelatine eindringen, so daß ein möglichst gleichmäßiges Einfärben des Gelatinereliefs erzielt wird. Durch Bedrucken eines Gelatinefilms mit zwei in den Komplementärfarben (rot u. grün) eingefärbten Matrizenfilmen wird ein Mehrfarbentfilm erhalten. (E. P. 270 279 vom 19/4. 1927, aug. 22/6. 1928. A. Prior. 10/4. 1926. F. P. 633 305 vom 25/4. 1927, aug. 27/1. 1928. A. Prior. 30/4. 1926. Can. P. 279 173 vom 28/4. 1927, aug. 3/4. 1928.)

GROTE.

Technicolor Motion Picture Corp., Boston, Amerika, übert. von: **Francis Clarke Atwood**, Amerika, *Erzeugung von Blankfilmen mit gehärteter Gelatineschicht*

für die Übertragung von farbigen Bildern nach dem Absaugeverfahren, 1. dad. gek., daß die ein Härtemittel, z. B. ein geeignetes Dichromat, enthaltende Gelatineschicht nach erfolgter Trocknung einer Wärmebehandlung unterworfen wird. — 2. dad. gek., daß der die Gelatineschicht bildenden M² außer dem Härtemittel eine organ. Säure einverleibt wird. — 3. dad. gek., daß die Wärmebehandlung in der Art erfolgt, daß die Gelatineschicht einer Temp. von etwa 32—43° ausgesetzt wird. (D. R. P. 467 817 Kl. 57b vom 24/4. 1927, ausg. 1/11. 1928. A. Prior. 30/4. 1926. E. P. 270 280 vom 19/4. 1927, ausg. 22/6. 1928. A. Prior. 30/4. 1926. F. P. 633 306 vom 25/4. 1927, ausg. 27/1. 1928. A. Prior. 30/4. 1926. Can. P. 279 172 vom 28/4. 1927, ausg. 3/4. 1928.) GROTE.

Spicers Ltd., John Naish Goldsmith, Thomas Thorne Baker und Charles Bonamico, London, *Herstellen von Mehrfarbenrasterfilmen*. Vor Aufdrucken des Mehrfarbenrasters wird auf den Celluloseesterfilm eine dünne Schicht, bestehend aus Celluloseacetat, Tetrachloräthan, A. u. Aceton, aufgebracht. (E. P. 334 265 vom 1/6. u. 1/8. 1929, ausg. 25/9. 1930.) GROTE.

John Naish Goldsmith und Spicers Ltd., London, *Herstellen von Mehrfarbenrastern auf Kinofilmen*. Auf den Celluloidfilm werden zunächst Linien oder regelmäßige Figuren mit einer Fettreserve, z. B. Standöl, das eine Farbe u. ein Lösungsm. für das Celluloid, wie Essigsäure, enthält, gedruckt, wobei die Farbe in das Celluloid einzieht. Dann werden mit einer zweiten Farbe nur die nicht bedruckten Stellen des Films eingefärbt, worauf die Fettreserve mit einem Lösungsm., wie Bzn., entfernt wird. (E. P. 334 243 vom 30/5. 1929, ausg. 25/9. 1930.) GROTE.

Robert John, New York, *Herstellung von Kinematographenfilmen*. Von dem Negativ wird ein Positiv hergestellt, das zu einem Relief entwickelt u. eingefärbt wird u. dann als Matrizenfilm dient, von dem Filme mit Gelatineschichten nach dem Absaugeverf. gedruckt werden. Der Entwickler für den Matrizenfilm besteht aus Pyrogallol, Na₂S₂O₃, Na₂CO₃ u. W. Nach dem Verf. können auch Mehrfarbenfilme gedruckt werden. (A. P. 1 778 139 vom 27/4. 1922, ausg. 14/10. 1930.) GROTE.

A. R. Trist, London, *Herstellung von Flachdruckformen*. Eine chromierte Cu-Platte wird elektrolyt. mit Ni überzogen, worauf eine lichtempfindliche Kolloidschicht aufgebracht wird. Nach der Belichtung werden die unbelichteten Stellen ausgewaschen u. das blankgelegte Ni mit einer alkph. Lsg. von FeCl₃, welche das Cr nicht angreift, fortgeätzt. Die Cr-Schicht wird dann durch eine Lsg. von HCl u. Glycerin gel., worauf die blankgelegten Cu-Stellen amalgamiert u. die Kolloid- u. Ni-Reste an den unbelichteten Stellen entfernt werden. Die fertige Druckform besteht dann aus farbabstoßenden Amalgam- u. farbannehmenden Cr-Stellen. (E. P. 331 220 vom 25/3. 1929, ausg. 24/7. 1930.) GROTE.

Suekichi Sawaragi, Japan, *Herstellung von Druckformen*. Eine Cu-Platte oder -Walze wird mit einer Kolloidschicht überzogen, die auf dem Cu fest haftet u. sich mit der lichtempfindlichen Schicht, die auf sie aufgebracht wird, fest verbindet. Eine geeignete Untergrundschicht besteht aus einer Emulsion von Bier, Wasserglas u. Eiweiß. (F. P. 689 130 vom 30/1. 1930, ausg. 2/9. 1930.) GROTE.

I. G. Farbenindustrie Akt. Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Bildern, Mustern u. dgl. in Celluloseesterschichten*. Cellulosederivv. werden mit solchen Stoffen versetzt, die durch Belichtung die physikal. oder chem. Eigg. der Cellulosederivv. verändern. Nach dem Belichten solcher Schichten unter einer Vorlage wird durch Quellen, Lösen oder Färben das Bild oder Muster erzeugt. Z. B. besteht die Schicht aus einer Lsg. von Acetylcellulose in Aceton u. Bichromat in A. Nach dem Belichten wird mit Aceton entwickelt, wobei die nicht belichteten Stellen gel. werden. (F. P. 689 007 vom 28/1. 1930, ausg. 1/9. 1930. D. Prior. 29/1. 1929.) GROTE.

Masa G. m. b. H. zur *Herstellung künstlicher Oberflächen*, Berlin, *Reproduktion von Holzmaserungen auf harten Oberflächen*. Die Fläche wird zunächst mit der Grundfarbe des Holzes eingefärbt, worauf die Maserungen im Tiefdruck, gegebenenfalls in mehreren Schattierungen, aufgedruckt werden. Die Druckformen werden nach Kopiervorlagen hergestellt, auf welche die Maserungen photographiert oder von Hand gezeichnet sind. (F. P. 688 342 vom 16/1. 1930, ausg. 21/8. 1930. A. Prior. 17/1. 1929.) GROTE.

