

Chemisches Zentralblatt.

1931 Band I.

Nr. 18.

6. Mai.

Geschichte der Chemie.

Karl Josephson, *Der Nobelpreis in Chemie und Physik 1930 an Hans Fischer und C. V. Raman*. Kurzer Überblick über die Forschungen der beiden Preisträger. (Svensk Kem. Tidskr. **42**. 293—300. Dez. 1930. Stockholm, Univ., Lab. f. allgem. u. organ. Chem.) WILLSTAEDT.

—, *Haitinger-Feier in der Chemisch-physikalischen Gesellschaft*. Reden Prof. WEGSCHEIDERS u. STEFAN MEYERS anlässlich der Feier des 70. Geburtstages LUDWIG HAITINGERS. (Österr. Chemiker-Ztg. **33**. 179—82. 1/11. 1930.) JUNG.

—, *Zum 70. Geburtstag Geheimrat Herzbergs*. Lebenslauf u. Würdigung seiner Verdienste auf dem Gebiet der Papierprüfung. (Papierfabrikant **29**. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 113—14. 22/2. 1931.) KRÜGER.

Stenger, *Dr. Lüppo-Cramer*. Würdigung der Verdienste des bekannten Photochemikers LÜPPO-CRAMER, auf dessen Unterss. die neuzeitliche Auffassung der photograph. Vorgänge in wesentlichen Punkten zurückgeht, anlässlich seines 60. Geburtstages. (Photogr. Rdsch. **68**. 97—98. März 1931.) KLEVER.

Stenger, *Otto Mente*. Kurzer Lebensabriß u. Würdigung der Verdienste von Prof. OTTO MENTE aus Anlaß seines 60. Geburtstages. (Photogr. Rdsch. **68**. 98. März 1931.) KLEVER.

Wilhelm Ostwald, *Alwin Mittasch zum 60. Geburtstag*. (Ztschr. Elektrochem. **36**. 1. 1930.) KLEVER.

Henry E. Armstrong, *Die Monde und die chemische Industrie: Eine Studie über Vererbung*. Biographie von LUDWIG MOND u. seines Sohnes ALFRED. (Nature **127**. 238—40. 14/2. 1931.) SKALIKS.

—, *Walther Nernst*. Kurze Beschreibung der Persönlichkeit u. der Arbeiten NERNSTS. (Journ. chem. Education **8**. 419—20. März 1931.) ASCHERMANN.

R. Brauns, *Karl Busz*. Nachruf für den am 8. Dez. 1930 in Münster verstorbenen Mineralogen. (Ztrbl. Mineral., Geol. Paläont. Abt. A. **1931**. 57—61. Bonn.) ENSZLIN.

Ralph E. Oesper, *Die wissenschaftliche Laufbahn von Henry Louis Le Chatelier*. Ausführliche Besprechung des Lebenswerkes von LE CHATELIER. (Journ. chem. Education **8**. 442—61. März 1931. Cincinnati, Ohio, Univ.) ASCHERMANN.

—, *Dr.-Ing. e. h. Eduard Cramer*, Nachruf. (Ber. Dtsch. keram. Ges. **12**. 94—95. Febr. 1931.) SALMANG.

J. Reden, *Ludwig David*. Nachruf mit Bild. (Photogr. Rdsch. **68**. 30—31. Jan. 1931.) LESZYNSKI.

S. Juschkewitsch, *Professor Sergius Iwanow*. Besprechung der Arbeiten Prof. SERGIUS IWANOWS über den Fettbildungsprozeß beim Reifen der Samen. (Österr. Chemiker-Ztg. **33**. 183—84. 1/11. 1930. Smolensk.) JUNG.

Walter Meyer, *Hermann Matthes †. 30. Juni 1869 bis 10. März 1931*. Nachruf auf den verstorbenen Professor der pharmazeut. Chemie an der Universität Königsberg. (Chem.-Ztg. **55** 237. 28/3. 1931.) LESZYNSKI.

—, *Prof. Fritz Pregl*. Nachruf. (Nature **127**. 135—36. 24/1. 1931.) LESZYNSKI.

Bryk und Zahn, *Karl Schirmacher zum Gedächtnis*. (Ztschr. angew. Chem. **44**. 179—80. 7/3. 1931.) SCHÖNFELD.

—, *Friedrich Schott zum Gedächtnis*. (Zement **20**. 185—86. 26/2. 1931.) SALM.

H. Wölbling, *Alfred Stavenhagen*. Nachruf. (Ztschr. angew. Chem. **44**. 178. 7/3. 1931.) SCHÖNFELD.

H. Wölbling, *Alfred Stavenhagen*. Nachruf für den am 29/1. verstorbenen Anorganiker an der Bergbauabteilung der Techn. Hochschule in Berlin. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**. Abt. A. 10—12. 4/3. 1931.) LINDENBAUM.

S. Janssen, *Paul Trendelenburg*. Nachruf. (Schmerz, Narkose, Anaesthetie **3**. 425—26. März 1931.) FRANK.

S. Janssen und G. Pietrkowski, Paul Trendelenburg †. Nachruf. (Münch. med. Wehschr. 78. 452—53. 13/3. 1931. Freiburg i. B.) FRANK.

Walter Straub, Paul Trendelenburg. Nachruf auf den am 4/2. 1931 in Berlin verstorbenen Pharmakologen. Seine Verdienste, besonders um die Hormonlehre, werden gewürdigt. (Dtsch. med. Wehschr. 57. 374—76. 27/2. 1931. München.) FRANK.

J. Baborovský, František Wald †. (Vgl. C. 1931. I. 733.) Nachruf. Würdigung der Verdienste um die Physik, Chemie u. Philosophie. (Chemický Obzor 5. 281—83. 30/11. 1930.) MAUTNER.

O. Hinsberg, C. Willgerodt †. Nachruf auf den am 19/12. 1930 verstorbenen früheren Prof. an der Freiburger Universität. (Chem.-Ztg. 55. 85. 31/1. 1931. R. K. MÜ.

H. Reclaire, H. C. Zwaardemaker †. Nachruf u. Würdigung seiner Arbeiten auf geruchsphysiolog. Gebiet. (Riechstoffind. 6. 2—3. Jan. 1931.) ELLMER.

B. N. Menschutkin, Biographie von E. W. Biron. Es wird ein Lebensbild gegeben von E. W. BIRON (geb. 6/9. 1874, gest. 16/8. 1919), einem Forscher, der auf dem Gebiet der Chemie u. besonders physikal. Chemie mit vielen Experimentalarbeiten hervorgetreten ist. Er wirkte lange in Leningrad u. war zuletzt Professor in Tomsk. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 62. 1749—74. 1930.) ERBE.

W. Kluger, Dr. Adolf Cluss. (Vgl. C. 1931. I. 1405.) Ein Lebens- u. Charakterbild des am 22. Dezember 1930 verschiedenen Ordinarius für landwirtschaftlich-chem. Technologie an der Hochschule für Bodenkultur in Wien. (Brauerei-Hopfen-Ztg. Gambrinus 58. 6—8. Jan. 1931.) KOLBACH.

Edwin Bidwell Wilson, Erinnerungen an Gibbs von einem Studenten und Kollegen. Biograph. Darst. mit zahlreichen Abbildungen. (Scient. Monthly 32. 211—27. März 1931. Harvard Univ.) WRESCHNER.

Georg Lehnert, Justus Liebig und die Gießener medizinische Fakultät. Mitt. über einige Eintragungen im Gießener Dekanatsbuch, speziell über die von LIEBIG geforderte Prüfung zwecks Anerkennung seiner in Erlangen erworbenen philosoph. Doktorwürde. (Arch. Gesch. Math., Naturwiss., Techn. 13. 351. Febr. 1931. Gießen.) SKALIKS.

Rudolf Winderlich, Experimentalchemie, vorgetragen von Prof. Dr. von Liebig 1848. Bericht über den Faksimile-Neudruck des Kollegheftes von A. KEKULÉ, stud. chem. (Arch. Gesch. Math., Naturwiss., Techn. 13. 470—73. Febr. 1931. Oldenburg i. O.) SKALIKS.

J. N. Swan, Wechselnde Anschauungen in der Geschichte der Chemie. Vf. weist auf die Zusammenhänge hin, welche bestehen zwischen der jeweils herrschenden Weltanschauung u. der Auffassung von Naturvorgängen. (Journ. chem. Education 8. 510—14. März 1931.) ASCHERMANN.

—, *Die chemischen Hieroglyphen im XV. und XVI. Jahrhundert*. Tabelle der in der Alchemie gebrauchten Geheimzeichen. (Parfumerie mod. 24. 817—22. Dez. 1930.) ELLMER.

Johannes-Erich Hiller, Die Minerale der Antike. Ein Beitrag zur Geschichte der Mineralogie im klassischen Altertum. (Arch. Gesch. Math., Naturwiss., Techn. 13. 358—402. Febr. 1931. Kiel.) SKALIKS.

Edmund O. von Lippmann, Zur Frage nach der Herkunft der pflanzlichen Aschenbestandteile. Die Bldg. von Soda bei der Verbrennung von Pflanzen ist von MAQUER (1718—1784) erstmalig klar erkannt worden. (Chem.-Ztg. 55. 2—3. 3/1. 1931.) SCHÖNF.

P. Walden, Der Apotheker als Kulturträger, ein historischer Rückblick. Vortrag über das Thema „Wie wirkte der klass. Apotheker als internationaler Kulturfaktor u. was befähigte ihn dazu.“ (Bericht Vierzigjahrfeier Dtsch. Pharmaz. Ges. 57—88. 9/11. 1930.) HARMS.

—, *Verwendung der Balsame und der Parfüms im Altertum*. Abhandlung mit Abb. (Parfumerie mod. 25. 19—23. Jan. 1931.) ELLMER.

Cornelius, Wie man vor 150 Jahren Kosmetik trieb. Hinweis auf Empfehlungen der Anwendung von Essig u. Weinessig in einem Schreibkalender aus 1774 gegen Schönheitsfehler, wie blasses Aussehen, Sommersprossen, Leberflecke, Runzeln u. a. (Dtsch. Essigind. 35. 58—59. 20/2. 1931.) GROSZFELD.

—, *Der Essig als Heilmittel vor etwa 200 Jahren*. Zitate aus einem 1752 erschienenen „Barmherziger Samariter“ genannten Büchlein. (Dtsch. Essigind. 35. 57—58. 20/2. 1931.) GROSZFELD.

Felix Goldschmidt, Ein Vorläufer der modernen Quarzlampen im Altertum. Im Altertum wurden (PLINIUS) Bergkrystallinsen zur Erzeugung von Hyperämien benutzt. (Chem.-Ztg. 55. 19. 7/1. 1931.) SCHÖNFELD.

Robert S. Whipple, *Einige wissenschaftliche Instrumentenmacher des achtzehnten Jahrhunderts*. (Nature 126. 244—46. 283—86. 1930.) SKALIKS.

John Bethune Stein, *Auf den Spuren von van Leeuwenhoek*. Biographisches über den Vater der Mikroskopie 1632—1723. (Scient. Monthly 32. 117—34. Febr. 1931. New York. Univ.) SKALIKS.

—, *Chemische Abwasserbehandlungsanlage vor 43 Jahren*. Beschreibung einer in East-Orange (N. Y.) im Jahre 1888 erbauten Abwasserbehandlungsanlage. (Publ. Works 62. Nr. 2. 26—27. Febr. 1931.) SPLITTGERBER.

R. Nasini, *Borsäure in den Glasuren der Sigillatvasen von Arezzo*. (Vgl. C. 1931. I. 2014.) Die schöne rote Glasur dieser altröm. Vasen ist wahrscheinlich mit Hilfe von Borsäure hergestellt worden. (Nature 126. 877—78. 6/12. 1930. Rom.) SALMANG.

I. Mundorfer, *Die Entdeckung von Borsäure in der Glasur der „Terra sigillata“, der aus „Siegelerde“ angefertigten römischen Töpferwaren von Arezzo*. Vt. hat im Jahre 1927 bisher unveröffentlichte Unterss. angestellt, die den Befund von NASINI u. GRASSINI (C. 1931. I. 2014) bestätigen, u. es ist gelungen, der antiken Terra Sigillata ident. Glasuren herzustellen. (Chem.-Ztg. 55. 185. 7/3. 1931. Zagreb, Jugosl.) JUNG.

D. J. W. Kreulen, *Über die bei der Ausgrabung der Überbleibsel einer Glasfabrik aus dem 17. Jahrhundert an der Keizersgracht in Amsterdam gefundenen Brennstoff- bzw. Verbrennungsrückstände*. Stammend aus der um etwa 1615 bestehenden Glasfabrik, wurden verschiedene Kohlenstücke ausgegraben, deren Analyse u. Struktur deutlich für engl. Kohle mit hohem Geh. an flüchtigen Stoffen sprach. Eine Herkunft der Kohle aus Süd-Limburg oder dem Lütticher Becken wurde als unmöglich erwiesen. Weitere Ausführungen über den Stand der Kohlenförderung in England zu Beginn des 16. Jahrhunderts. (Chem. Weekbl. 28. 97—102. 7/2. 1931. Rotterdam, Lab. „Glückauf“.) GROSZFIELD.

Julius Obermiller, *Die Purpurfarbe im Sprachgebrauch*. Mit Purpur wurde ursprünglich ein unbestimmtes, mehr oder weniger dunkles Violett oder Blau, das den mit dem Saft der Purpurschnecken erzielten Färbungen in grober Annäherung entsprach, bezeichnet. Als später die Färbungen mit Ersatzfarbstoffen, vor allem mit dem Kermes, hergestellt wurden, wurde der Purpurton der Mode unterworfen, der Rotstich wurde mehr u. mehr beliebt. Schließlich ging die Bezeichnung purpurfarben auf den mit dem wichtigsten Ersatzstoff, dem Kermes, mit Tonerde- oder Zinnbeize erzielten, vorwiegend oder ausgesprochen roten Farbton über. (Arch. Gesch. Math., Naturwiss., Techn. 13. 416—34. Febr. 1931. Berlin.) SKALIKS.

K. Ulrich, *Traubenzucker als Ersatz für Rohrzucker während der Kontinental-sperre*. Histor. Skizze über einen Vers. zur Gewinnung von Zucker aus Traubensaft in Süddeutschland aus dem Jahre 1810. (Dtsch. Zuckerind. 56. 199—200. 21/2. 1931.) TAEGENER.

Erich Stenger, *Aus der Frühgeschichte der Photographie. Die englische photographische Literatur von 1839—1870*. (Photogr. Industrie 29. 32—35. 56—57. 204—06. 252—54. 14/1. 1931.) LESZYNSKI.

Potonniée, *Über die Auffindung unveröffentlichter Briefe von Nicéphore Niépce, des Erfinders der Photographie, in Rußland* (vgl. C. 1931. I. 2015.) Besprechung des Briefwechsels von NIÉPCE (1765—1833), der durch JERMILOW veröffentlicht wurde. (Compt. rend. Acad. Sciences 192. 397—98. 16/2. 1931.) LORENZ.

Ernst Darmstaedter, *Arznei und Alchemie. Paracelsus-Studien*. Leipzig: J. A. Barth 1931. (VII, 77 S.) 4^o. = Studien zur Geschichte d. Medizin H. 20. nn. M. 12.—.

Joshua C. Gregory, *A short history of atomism: from Democritus to Bohr*. London: Black 1931. (258 S.) 8^o. 10 s. 6 d. net.

Isabel Leavenworth, *The physics of Pascal*. New York: G. L. van Roosbroeck, Philosophy Hall, Columbia Univ. 1930. (164 S.) 12^o. \$ 1.50.

Edmund O. von Lippmann, *Entstehung und Ausbreitung der Alchemie*. [2 Bde.] Bd. 2. Berlin: J. Springer 1931. 2. Ein Lese- und Nachschlagebuch. (VI, 257 S.) gr. 8^o. M. 24.—; Lw. M. 26.60.

Reuter de Rosemont, *L'Histoire de la pharmacie à travers les ages*. Paris: J. Peyronnet 1931. 2 vol. Br. en souscription les 2 vol: 200 fr.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Herbert Dingle, *Wesen und Zweck physikalischer Wissenschaft*. I. 4 Vorträge. (Nature 127. 490—92. 28/3. 1931.) SKALIKS.

Peter I. Wold und Earle M. Bigsbee, *Veränderung des Verhältnisses der Masse zum Gewicht*. Es wird über Verss. berichtet, in welchen das Gewicht einer Legierung sich bei mechan. Beanspruchung ändert. (Physical Rev. [2] 37. 460. 15/2. 1931. Union College.)

EISENSCHITZ.

A. Smits, *Allotropie bei Flüssigkeiten*. I. Erweiterung der Theorie der Allotropie auf Fl. Die Erscheinung der Allotropie tritt bei Fl. dann auf, wenn das Pseudosystem Entmischung in fl. Phase zeigt. Es werden die Bedingungen für die Möglichkeit der Monotropie oder Enantiotropie bei einfachen Stoffen diskutiert (die Besprechung der möglichen Fälle vgl. Original). Die Allotropie bei fl. Helium u. Ä. werden besprochen. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 153. 287—98. März 1931. Amsterdam. KLEVER.)

J. C. Slater, *Räumliche Festlegung der Valenz in mehratomigen Molekülen*. VI. berichtet, daß man quantenmechan. den Schluß ziehen könne, daß die Valenzbindungen eines mehrwertigen Atoms sich gegeneinander unter bestimmten Winkeln zu orientieren streben. Aus der Wellenfunktion für p -Elektronen soll man folgern können, daß die 2 Bindungen des O-Atoms u. die 3 Bindungen des N-Atoms sich gegeneinander senkrecht einzustellen versuchen, während die Kombination eines s - mit 3 p -Elektronen beim C-Atom eine tetraedr. Einstellung liefern soll. (Physical Rev. [2] 37. 459. 15/2. 1931. Massachusetts, Inst. of Technology.)

EISENSCHITZ.

Lars Onsager, *Reziproke Beziehungen bei irreversiblen Vorgängen*. I. Vf. führt seine Theorie der gekoppelten irreversiblen Vorgänge weiter (vgl. C. 1930. I. 3162). Bei derartigen Vorgängen sind bisweilen „reziproke Beziehungen“ dadurch aufgestellt worden, daß man das Verh. des Materials (z. B. den kombinierten Wärme- u. Elektrizitätstransport eines Thermoelements) durch lineare Gleichungen mit symm. Koeffizienten beschrieben hat. Auf thermodynam. Wege können diese reziproken Beziehungen nicht begründet werden. Vf. zeigt, daß sie sich unter der Voraussetzung der „Reversibilität der Mikrovorgänge“ ableiten lassen, wenn nämlich der Mikrovorgang bei Umkehrung aller Geschwindigkeiten in umgekehrter Richtung verläuft. Die Bedeutung dieser Voraussetzung wird am Beispiel des homogenen Gleichgewichtes dreier Modifikationen A, B, C einer Substanz gezeigt. Das Massenwirkungsgesetz fordert nur, daß die Summe der Reaktionsgeschwindigkeiten $A \rightarrow B + B \rightarrow C$ gleich ist der Geschwindigkeit $C \rightarrow A$; bei Reversibilität des Mikrovorganges müssen außerdem die Geschwindigkeiten bei jeder der 3 Teilrk. in beiden Richtungen gleich sein. — Es werden Folgerungen über die Wärmeleitung in anisotropen Medien gezogen u. einige allgemeinere Sätze abgeleitet. (Physical Rev. [2] 37. 405—26. 15/2. 1931. BROWN Univ., Dep. of Chemistry.)

EISENSCHITZ.

K. L. Malhotra und H. D. Suri, *Gleichgewicht in den Systemen: Kaliumsulfat, Cadmiumsulfat, Wasser und Ammoniumsulfat, Cadmiumsulfat, Wasser bei 25°*. Für das System $CdSO_4-K_2SO_4-H_2O$ bei 25° zeigt das übliche SCHREINEMAKERSche Diagramm Zunahme der Löslichkeit von K_2SO_4 bei Zusatz von $CdSO_4$ bis zum Tripelpunkt. Dies deutet auf die Bldg. eines Doppelsalzes in der Lsg. Die Löslichkeitskurve bei 25° weist eine geringe Zunahme der Löslichkeit von $CdSO_4$ bei Zusatz wachsender K_2SO_4 -Mengen. Dies läßt sich im Dreieckdiagramm nicht verfolgen. Zusatz von K_2SO_4 zu einer gesätt. Lsg. von $3 CdSO_4 \cdot 8 H_2O$ verursacht die Abscheidung eines wasserfreien Doppelsalzes $CdSO_4, K_2SO_4$ von 0,09—0,59 Moll. K_2SO_4 pro Mol. $CdSO_4$. Im System $CdSO_4-(NH_4)_2SO_4-H_2O$ bei 25° nimmt die Löslichkeit von $(NH_4)_2SO_4$ ab bei Zusatz von $CdSO_4$, während die Löslichkeit von $CdSO_4$ durch Zusatz der anderen Komponente vergrößert wird. Die entsprechenden Linien scheiden sich innerhalb des Dreiecks u. bestätigen die Abscheidung des stabilen Doppelsalzes $(NH_4)_2SO_4, CdSO_4, 6 H_2O$. Die Löslichkeitskurve bei 25° zeigt die Existenz des stabilen Doppelsalzes, wenn die Lsg. von 0,28—8,3 Moll. $(NH_4)_2SO_4$ pro Mol. $CdSO_4$ enthält. (Journ. physical Chem. 34. 2103—10. Sept. 1930. Lahore, Ind., Regierungs Coll.) WRESCH.

A. Ferrari und A. Inganni, *Über die Bedeutung der Kristallform für die Bildung fester Lösungen*. VII. *Thermische Analyse der wasserfreien Systeme $SrCl_2-FeCl_2, SrCl_2-CoCl_2, ZnCl_2-FeCl_2, ZnCl_2-CoCl_2$* . (VI. vgl. C. 1930. I. 2840.) Thermoanalyt. Unterss. zeigten, daß im festen Zustand $SrCl_2$ in keinem Verhältnis mit $CoCl_2$ u. $FeCl_2$ mischbar ist. Das System $SrCl_2-CoCl_2$ gibt ein Eutektikum bei 564° entsprechend der Zus. 59,5 Mol.-% $SrCl_2, 40,5 Mol.-% CoCl_2$; das Eutektikum von $SrCl_2-FeCl_2$ liegt bei 541° u. gleichen mol. Verhältnissen. Die mangelnde Mischbarkeit dieser Chloride entspricht ihrer kristallograph. Verschiedenheit. Auch bei den Systemen $ZnCl_2-CoCl_2$ u. $ZnCl_2-FeCl_2$ fanden Vff. gar keine Mischbarkeit im festen Zustande u. ein Eutektikum nahe vom F. des $ZnCl_2$ (300°). Dieses Ergebnis entspricht den Beob-

achtungen anderer Autoren bei Systemen aus $ZnCl_2$ u. anderen zweiwertigen rhomboedr. Chloriden vom Typ des „ $MgCl_2$ “, läßt sich aber aus der Krystallstruktur nicht erklären. Nach DEBYE-SCHERRER-Diagrammen von BRUNI u. FERRARI (vgl. C. 1926. II. 2143) scheint auch $ZnCl_2$ dem rhomboedr. Typ „ $MgCl_2$ “ zuzugehören u. müßte danach mit den Chloriden des Cd, Mn, Mg, Fe u. Co in jedem Verhältnis mischbar sein. Die Aufklärung dieses Widerspruches ist schwierig, da das Zerfließen des $ZnCl_2$ genaue Bestst. der Krystallform erschwert u. außerdem die Bldg. von Oxychlorid begünstigt, das, wenn es in merklichen Mengen vorhanden wäre, die Ergebnisse der therm. Analyse fälschen könnte. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 12. 668—75. 21/12. 1930. Mailand, Univ.)

WRESCHNER.

Haid, Goetze, Selle, Koenen, Schmidt und Becker, *Über die Reaktionsfähigkeit von Metallpulvern*. Die Rk.-Fähigkeit von Metallpulvern steigert sich außerordentlich mit zunehmender Verteilung. Ihre Entzündungstemp. ist nur konstant mit Bezug auf eine bestimmte Oberfläche, sie schwankt z. B. bei Al-Pulvern zwischen 250° u. 1000° je nach der Feinheit. Auch der Oxydgeh. ist von Einfluß. Ein vollkommen oxydfreies Al-Pulver entzündet sich leichter als ein stark oxydhaltiges. Mit zunehmender Korngröße steigt die Entzündungstemp. sehr schnell an. Mit W. reagieren feine Metallpulver schon bei gewöhnlicher Temp. unter Bldg. von H_2 , die Geschwindigkeit dieser Rk. wächst mit zunehmender Temp. sehr schnell. Im Glühzustand reduzieren Metalle W. so heftig, daß ausgebrochene Metallbrände nicht mit W. gelöscht werden können. Auch CO_2 u. CCl_4 versagten. Aussicht auf Erfolg hat nur Verhinderung der Luftzufuhr. (Jahresber. Chem.-techn. Reichsanstalt 8. 136—41. 1930.) GRIMME.

Lowell J. Reed und Emery J. Theriault, *Die statistische Behandlung von Reaktionsgeschwindigkeitsdaten. I. Ein kritischer Überblick über die geläufigen Methoden der Berechnung*. Es wird auf Fehlermöglichkeiten bei der Berechnung monomolekularer Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten hingewiesen. (Journ. physical Chem. 35. 673 bis 689. März 1931. Johns Hopkins Univ.) SACHSSE.

K. W. Rosenmund, *Fortschritte in der Erkenntnis der Oxydationsvorgänge*. Vortrag. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 269. 126—38. Febr. 1931.) LB.

W. Conrad Fernelius und F. W. Bergstrom, *Das chemische Reaktionsvermögen von geschmolzenen Basen. I. Die Reaktion von Alkaliamiden mit elektropositiven Metallen*. In früheren Arbeiten hat einer der Vf. die Rkk. von Lsgg. von $NaNH_2$ u. KNH_2 in fl. NH_3 auf eine Reihe von Elementen untersucht (vgl. C. 1924. I. 742). Es werden jetzt Schmelzen der Amide (Basen) verwendet. Die Rk.-Weise ist im allgemeinen analog. Stark elektropositive Metalle (z. B. Mg) machen zuerst Alkalimetall frei, das sich nach kurzer Zeit unter Bldg. von Amometallat u. H_2 -Entw. löst. Es lösen sich: Mg, Be, Zn, Ca, nur wenig angegriffen werden: Ce, Te, Mn u. gar nicht: Cu, Cd, Hg, Te, Ti, Zr, Ta, Cr, Ni, Pt, Ir. — Die Rkk. der geschm. Hydroxyde verlaufen analog. (Journ. physical. Chem. 35. 740—55. März 1931. Stanford Univ.) SACHSSE.

H. C. Ramsperger und G. Waddington, *Zur Deutung der thermischen Zersetzung von Stickoxydul*. Auf die Resultate von VOLMER u. KUMMEROW (C. 1930. II. 2099), die gefunden haben, daß der therm. N_2O -Zerfall monomolekular verläuft, wenden Vff. Theorie I. u. II. von RICE u. RAMSPERGER (C. 1927. II. 1230) u. Theorie III. von KASSEL (C. 1928. I. 1609) an, u. finden Übereinstimmung mit den Theorien bei Annahme von 2 Schwingungsfreiheitsgraden des N_2O . Dabei wird der Moleküldurchmesser $d = 3,05 \text{ \AA}$ gesetzt u. die Aktivierungswärme $E = 53000 \text{ cal}$. — Die Daten von monomolekularen Rkk. sind zusammengestellt. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 17. 103—05. Febr. 1931. California Inst. of Techn.) SACHSSE.

Friedrich Pollak und Etelka Doktor, *Über den Zerfall der unterbromigen Säure*. Die Unters. über den Zerfall der freien unterbromigen Säure führte Vff. zu folgenden Ergebnissen: Die Herst. von $HBrO$ erfolgt am besten aus konz. $AgNO_3$ -Lsg. u. reinem Br mit darauffolgender Vakuumdest. Eine wesentlich größere Konz. als 0,3 n. kann infolge der Zersetzlichkeit von $HBrO$ nicht erreicht werden. Jede $HBrO$ enthält auch ihre Zersetzungsprodd. $HBrO_3$ u. Br_2 . Die Zersetzlichkeit u. Unregelmäßigkeiten bei der Dest. machen es unmöglich, $HBrO$ -Lsgg. bestimmter Konz. u. Zus. willkürlich herzustellen. Die Zersetzlichkeit ist anfangs groß, wird aber bald geringer, so daß sie bequem untersucht werden kann. Für ihren Verlauf werden die zwei gleichzeitig verlaufenden, jedoch voneinander unabhängigen Mechanismen



angenommen, von denen im Dunkeln bei 15° die Rk. I. vorherrschend ist. Sie ist in

bezug auf die Konz. der HBrO von 2. Ordnung. Eine Beeinflussung durch H-Ionen konnte nicht festgestellt werden. Auch das Durchperlen eines N-Stromes ergibt keinen gesetzmäßigen Einfluß. Die Zers. dürfte über die bromige Säure führen, doch tritt diese nicht in meßbarer Konz. auf. Für ihre Bldg. u. ihren Verbrauch werden die Gleichungen Ia. u. Ib. aufgestellt:



Zur Best. von HBrO, HBrO₃ u. Br₂ nebeneinander wurden 1. jodometr. der Gesamtoxydationstiter in saurer Lsg., 2. die Säureäquivalente, die bei der ersten Best. verbraucht werden u. 3. der Hypobromit-O nach PENOT-SKRABAL festgestellt. Zur Berücksichtigung der in der mit AgNO₃ hergestellten HBrO enthaltenen geringen HNO₃-Mengen wurde die Nitrometermethode von KLEMENC u. HAYCK (C. 1927. II 2086) entsprechend ergänzt. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 196. 89—112. 14/2. 1931. Wien, Univ.)

ELSTNER.

Árpád Kiss, *Chemische Kinetik der Ionenreaktionen. III. Neutralsalzwirkung und Katalyse bei Ionenreaktionen.* (II. vgl. C. 1930. II. 1030.) Es werden im Zusammenhang mit der BRÖNSTEDSchen Theorie die Katalyse, die kinet. Salzwirk. u. die Mediumwrgk. behandelt. (Magyar Chem. Folyóirat 37. 17—23. Febr. 1931. Szeged [Ungarn], Univ.)

SAILER.

Bernhard Neumann, Carl Kröger und Rudolf Iwanowski, *Die Vereinigung von Kohlenoxyd und Sauerstoff an oxydischen Mischkatalysatoren.* Es wurden die Systeme MnO₂ + Nickeloxyd, MnO₂ + Ag₂O, AgMnO₄ + Nickeloxyd, MnO₂ + Kobaltoxyd auf den Einfluß des Mischungsverhältnisses hin für die Rk. 2 CO + O₂ = 2 CO₂ untersucht, deren Gleichgewicht mit steigendem Druck zur Seite der CO₂-Bldg. verschoben wird. Die verschiedenen Mischungen 3:1, 1:1 u. 1:3 wurden bei steigender Temp. untersucht, während die übrigen physikal. Bedingungen konstant gehalten wurden. Die Umsätze steigen zuerst langsam u. dann schnell mit wachsender Temp. an. Bei dem System MnO₂ + Kobaltoxyd liegen die Umsätze der Mischungen zwischen denen der Einzelkomponenten, mit der Maßgabe, daß die erforderliche Temp. sich mit wachsendem Kobaltoxydgeh. erhöht. Beim System MnO₂ + Nickeloxyd liegen die Kurven ähnlich. Der Grad der Umsetzung nimmt um so mehr ab, je größer der Nickeloxydgeh. der Mischung ist. Beim Mischkatalysator MnO₂ + Ag₂O liegt die prozentuale Ausbeute für MnO₂ + Ag₂O = 3:1 zwischen der der Einzelkomponenten, während die Ausbeute-Temp.-Kurven der Mischungen 1:1 u. 1:3 oberhalb der des Silberoxyds liegen. Durch Zusatz von AgMnO₃, in welches AgMnO₄ bei ca. 85° zerfällt, zu Nickeloxyd, werden die Ausbeute-Temp.-Kurven noch weiter unter die des reinen AgMnO₃ heruntergedrückt. Es wird ein Mechanismus der CO—O₂-Vereinigung an oxyd. Einzel- u. Mischkatalysatoren diskutiert. Die Wirksamkeit des MnO₂ kann durch Zusätze gesteigert werden. Ordnet man die einzelnen Oxyde nach ihren O₂-Tensionen bei einer bestimmten Temp., so erhält man eine Reihenfolge: Ag₂O, MnO₂, Co₃O₄, NiO, CuO, die von links nach rechts die abnehmende katalyt. Wirksamkeit der untersuchten (Handels-) Oxydpräparate angibt. (Ztschr. Elektrochem. 37. 121—28. März 1931. Breslau, Techn. Hochsch., Inst. f. chem. Technol.)

SCHUSTERIUS.

Rudolf Fueter, *Das mathematische Werkzeug des Chemikers, Biologen, Statistikers und Soziologen. Vorlesungen über die höheren mathematischen Begriffe in Verbindung mit ihren Anwendungen.* 2. verb. und verm. Aufl. Zürich u. Leipzig: Orell Füssli 1930. (303 S.) fr. 12.—; geb. fr. 15.—. (Veröffentlichungen der Schweizerischen Mathematischen Gesellschaft. Bd. 3.)

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

E. Fermi, *Über die Quantenelektrodynamik.* II. Mitt. (I. vgl. C. 1929. II. 1625.) (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 12. 431—35. 2/11. 1930.) WRESCHNER.

C. G. Darwin, *Der Diamagnetismus des freien Elektrons.* (Vgl. C. 1931. I. 210.) Ein freies Elektron im Magnetfeld zeigt außer seinem durch den Spin verursachten Paramagnetismus einen von der Bewegung herrührenden Diamagnetismus. Um dieses Resultat zu konkretisieren, berechnet u. diskutiert Vf. die Bewegung eines Modells, bestehend aus einem Elektron, einem homogenen Magnetfeld u. einem axialen Kraftfeld. (Proceed. Cambridge philos. Soc. 27. 86—90. Jan. 1931. Christs College, Univ. of Edinburgh.)

EISENSCHITZ.

P. Ehrenfest und J. R. Oppenheimer, *Mitteilung über die Statistik der Kerne.*

Aus den Intensitäten in Bandenspektren eines zweiatomigen symm. Mol. ist folgende Regel zu entnehmen: Wenn die 2 Kerne aus n Elektronen u. m Protonen aufgebaut u. im selben „inneren Zustand“ sind, treten für gerades $n + m$ nur die in den Kernen symm., für ungerades $n + m$ nur die antisymm. Zustände auf. Vff. leiten diese Regel aus dem PAULI-Prinzip ab u. zeigen, daß für die Atome die BOSE- oder die FERMI-Statistik gilt, je nachdem ob die Anzahl der Partikel in dem Atom gerade oder ungerade ist. Bei starker Wechselwrkg. der Atome wird die Regel ungültig. (Physical Rev. [2] 37. 333—38. 15/2. 1931. Pasadena, California Inst. of Technology.) EISENSCHITZ.

Clarence Zerner, *Austausch von Translations-, Schwingungs- und Rotationsenergie*. Vf. berechnet die Wirkungsquerschnitte für unelast. Stöße 1. u. 2. Art zwischen Atomen u. Moll. (Physical Rev. [2] 37. 459. 15/2. 1931. Harvard Univ.) EISENSCHITZ.

John G. Kirkwood, *Polarisierbarkeit und Wechselwirkungsenergie zwischen Wasserstoff- und Heliumatomen*. Vf. berichtet über eine Berechnung der Wechselwrkg. von H- u. von He-Atomen. (Physical Rev. [2] 37. 459—60. 15/2. 1931. Massachusetts Inst. of Technology.) EISENSCHITZ.

Ch. Mauquin, *Über den Symbolismus der Wiederholungs- oder Symmetriegruppen der Krystallgitter*. Für das System von HERMANN (vgl. C. 1929. I. 189) wird eine kürzere Schreibart mitgeteilt. Es handelt sich um den Vorschlag, welcher am 30. u. 31. Juli 1930 in Zürich vom Nomenklatur- u. Tabellenausschuß angenommen wurde. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 76. 542—58. März 1931.) SKALIKS.

C. Hermann, *Bemerkung zu der vorstehenden Arbeit von Ch. Mauquin*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Änderungen gegenüber dem früheren System von HERMANN (vgl. C. 1929. I. 189) werden kurz begründet. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 76. 559—61. März 1931. Stuttgart, Inst. f. theoret. Physik.) SKAL.

Bernhard Groß, *Berechnung der Coulombschen Gitterenergie für den Wurtzittyp*. Die Formel $E = \frac{1}{2} \sum_s \epsilon_s \varphi_s$ für die elektrost. Energie eines Systems diskreter Ladungen

(ϵ_s = Größe der einzelnen Ladungen, φ_s = „erregendes Potential“ am Ort der Ladung s) wird zur Berechnung der Gitterenergie verwendet, wobei für ϵ_s die Ladungen der Gitteratome substituiert werden. Für die Berechnung der Gitterenergie pro Mol wird die Summation nur über eine Elementarzelle ausgeführt u. der erhaltene Ausdruck mit L/Z multipliziert (L = LOESCHMIDTSche Zahl, Z = Molekülzahl der Zelle). — Molare Gitterenergie des Wurtzits: $E = -919$ kcal. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 76. 562—68. März 1931. Stuttgart, Inst. f. theoret. Physik.) SKALIKS.

H. Möller, *Über den Krystallbau des $B_{10}H_{14}$* . Die Ergebnisse der Unters. sind vom Vf. bereits kurz mitgeteilt in der Veröffentlichung von STOCK u. POHLAND, vgl. C. 1929. I. 1669. Die vorliegende Mitt. behandelt ausführlich den Gang der Unters. u. die experimentellen Belege. — Zum zitierten Referat ist folgendes nachzutragen: Die makroskop. Symmetrie V_h der Krystalle wurde durch goniometr. Messung u. mkr. Beobachtung von Ätzgrübchen, an der Luft durch Verdampfung sich bildend, bestimmt. Die Erörterung des Krystall- u. Molekülbaues erfolgte mit Benutzung der WEIZENBERGSchen Theorie u. der Kenntnisse über Raumbanspruchung der Bausteine. Im Falle einer Kettenstruktur kann die Kette nicht gerade sein, sondern ist entweder stark gefaltet oder gebogen. Eine Doppelringstruktur, ähnlich Naphthalin, scheint ebenfalls möglich. Eine Entscheidung, ob Ketten- oder Ringstruktur vorliegt, ist auf Grund der vorliegenden Krystallbaudaten nicht möglich. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 76. 500—516. März 1931. Düsseldorf, Techn. Hochschule.) SKALIKS.

R. C. L. Mooney, *Der Krystallbau von Kaliumpermanganat*. Aus Schwenkaufnahmen an $KMnO_4$ -Einkristallen ergeben sich die Maße der Elementarzelle zu: $a = 9,08$; $b = 5,72$; $c = 7,41$ Å; sie enthält 4 Moll.; Raumgruppe V_h^{16} . Es wird versucht, unter plausiblen Annahmen die Atomlagen zu ermitteln. (Physical Rev. [2] 37. 474. 15/2. 1931. Univ. of Chicago.) EISENSCHITZ.

O. Kratky, *Zwei neue Methoden zur eindeutigen Indizierung von Konvergenzaufnahmen*. (Vgl. C. 1931. I. 1410.) Die Anwendbarkeit der Methoden ist allgemein, bietet jedoch bei Makrokrystallen kein besonderes Interesse u. ist für Mikroaufnahmen in Aussicht genommen. — Nach der ersten Methode wird aus der Richtung der Verbindungsgeraden des K_α - u. K_β -Punktes (durch Bremstrahleffekt deutlich markiert) die Einfallrichtung des zugehörigen Röntgenstrahles berechnet. Ein geometr. Verf.

wird angegeben u. an einer Konvergenzaufnahme von Harnstoff erprobt. — Bei der zweiten Methode wird zwischen 2 am gleichen Film hergestellten Aufnahmen der Eintrittsspalt der Röntgenstrahlen in definierter Weise verstellt. Aus Richtung u. Größe der Verschiebung der Punkte beider Aufnahmen gegeneinander wird die Einfallsrichtung des Röntgenstrahls berechnet. Ein Auswertungsapp. wird beschrieben. — Die Methoden erlauben vollständige Indizierung bei beliebiger (ungenauer) Justierung des Kristalls. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristalchem. 76 517—24. März 1931. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilh.-Inst. f. Faserstoffchemie.) SKAL.

T. M. Hahn, *Vorläufige Mitteilung über eine neue Methode für Röntgen-Pulveraufnahmen*. Das Pulver ist in einem Kreis angeordnet; es wird ein kon. Strahlenbündel verwendet, dessen Achse senkrecht durch den Kreismittelpunkt geht. Strahlen gleichen Streuwinkels werden auf je einen Punkt der Achse gesammelt. Vorteil der Methode ist größere Intensität u. stärkere Trennung der Interferenzmaxima. (Physical Rev. [2] 37. 475. 15/2. 1931. Univ. of Kentucky.) EISENSCHITZ.

James W. Broxon, *Neue Messungen der Resonionisation in Luft bei erhöhtem Druck und ihr Zusammenhang mit der kosmischen durchdringenden Strahlung*. Messungen der Ionisation der Luft in einem Druckgefäß unter 5400 Fuß Seehöhe in Abhängigkeit von der Stärke u. Richtung der Abschirmung u. dem Druck. (Physical Rev. [2] 37. 468. 15/2. 1931. Univ. of Colorado.) EISENSCHITZ.

K. Diebner, *Über die Kolonnenionisation einzelner α -Strahlen*. Als Ergänzung der Unterss. von ZIEGERT (vgl. C. 1928. I. 2780) bestimmte Vf. die Richtungsabhängigkeit des Sättigungsgrades der Ionisation einzelner α -Teilchen vom Winkel zwischen Einfallsstrahl u. der Richtung des elektr. Feldes in Luft u. Kohlensäure. Die Messungen wurden mit dem Vakuumduantenelektrometer ausgeführt, durch das die von einem einzelnen α -Teilchen erzeugte Ionenmenge direkt gemessen werden kann. Die prinzipielle Vers.-Anordnung wurde von HOFFMANN (vgl. C. 1926. II. 2269) beschrieben. Die experimentellen Ergebnisse geben eine exakte Bestätigung der JAFFÉschen Theorie (vgl. C. 1914. I. 1540). Aus der Gesamtmenge der erzeugten Ionenmenge im Sättigungsfalle konnte unter Berücksichtigung der Reichweitekorrekturen für 18° u. 760 mm Druck die Konstante K_0 in der GEIGERSchen Beziehung berechnet werden. Sie beträgt für die untersuchten α -Strahlengeschwindigkeiten in Luft $6,26 \cdot 10^4$, in Kohlensäure $8,31 \cdot 10^4$ cm⁻²/s. Wichtig ist, daß sich K_0 nicht aus Z, der von 1 g Ra in 1 sec zerfallenden Atome, sondern direkt aus der abgeschiedenen Ionenmenge bestimmen läßt. Mit diesem Wert K_0 ergab sich die Fundamentalkonstante Z zu $3,71 \cdot 10^{10}$. Bei Umrechnung der Ionenmengen in CO₂ auf Luftäquivalent zeigte sich, daß bei den betrachteten α -Strahlengeschwindigkeiten in CO₂ 1% mehr Ionen erzeugt werden als in Luft. (Physikal. Ztschr. 32. 181—82. 15/2. 1931. Halle.) WRESCH.

Georges Fournier und Marcel Guillot, *Über die Absorption der β -Strahlen durch Materie*. In Fortsetzung früherer Unterss. von FOURNIER (Thèse, Paris 1927) wurde die Absorption von β -Strahlen aus Ra (D + E) in B, P, V, As, Br u. Na untersucht. B, roter P, V u. As wurden als Pulver verwendet, weißer P fl. u. erstarrt in Glasgefäßen. Na als gepreßte Platten, die durch Ölhäutchen geschützt waren. Weißer P in fl. u. festem Zustande zeigte das gleiche Absorptionsvermögen, roter P ergab nur wenig abweichende Werte. Gemessen wurde der Absorptionskoeffizient μ_0 entsprechend der Absorptionsgleichung: $I = I_0 e^{-\mu_0 \cdot m/s}$ (m/s = Oberflächenmasse des absorbierenden Stoffes). Nach den früheren Unterss. (l. c.) gilt für Metalle u. Graphit die lineare Beziehung $\mu_0 = 15 + 0,142 N$ (N = Atomnummer); dieser Gleichung entspricht auch der Wert für Na, während die Absorptionskoeff. der Metalloide größer sind als die nach obiger Formel berechneten Werte. Dasselbe gilt auch für den früher untersuchten S. (Compt. rend. Acad. Sciences 192. 555—57. 2/3. 1931.) WRESCHNER.

Saligram Bhargava und J. B. Mukerjje, *Auftreten veränderter Energiequanten bei der Photoionisation*. Silber-K α -Strahlung wurde durch Ni-Folie von 0,06 mm geführt. Im Spektrum findet sich ein verschobener Streifen mit einer scharfen Kante bei $\nu/R = 1019,7$ mit allmählichem Abfall gegen lange Wellen. Die Differenz zwischen der K α_1 -Kante von Ag u. von Ni beträgt 612 (in demselben Maße), die Differenz der Kante des gemessenen Streifens u. der Absorptionskante von Ag-K α_1 612,9. Der Vers. stützt deshalb die Vermutung, daß ein Teil der einfallenden Strahlungsenergie an das Elektron der K α_1 -Schale abgegeben wird. (Nature 127. 305. 28/2. 1931. Univ. of Allahabad, Phys. Labor.) EISENSCHITZ.

Louis C. Roess, *Der Massenabsorptionskoeffizient der K-Schale nach der Diracschen relativistischen Gleichung*. Vf. verwendet ein Atommodell mit 2 Elektronen ohne Wechsel-

wrkg. u. einem festen Kern, dessen effektive Ladung aus der empir. K -Absorptionsgrenze bestimmt wird. Er berechnet den Massenabsorptionskoeff. unter Verwendung der Eigenfunktionen der DIRACschen relativist. Gleichung. Es ergeben sich beträchtliche Unterschiede gegenüber der nichtrelativist. Behandlung; die Übereinstimmung mit der Erfahrung ist nicht gut. (Physical Rev. [2] **37**. 455. 15/2. 1931. Cornell Univ.)

E. H. Kennard, *Die wellenmechanische Theorie der Strahlung*. (Physical Rev. [2] **37**. 458—59. 15/2. 1931. Cornell Univ.)

James H. Bartlett jr., *Die Valenz des Bahnimpulses*. Die bereits referierten Ergebnisse (vgl. C. 1931. I. 413) werden durch vollständige Berechnung der Potentialkurven ergänzt u. im wesentlichen bestätigt. (Physical Rev. [2] **37**. 459. 15/2. 1931. Univ. of Illinois.)

H. Deslandres, *Einfache Beziehungen des Molekülspektrums zur Struktur des Moleküls*. In Fortsetzung der C. 1931. I. 2166 referierten Arbeit werden die Ultrarot- u. RAMAN-Frequenzen der gleichen u. anderer Moll. behandelt. Die Formel der Frequenzen $\nu = q d_1/r s + q' d_1/r' s'$ wird abgeändert: sie wird in 2 Teile gespalten, $\nu = q d_1/r s$, $\nu = q' d_1/r' s'$, worin d_1 die Fundamentalfrequenz 1062,5 cm⁻¹; q , q' , r , r' beliebige ganze Zahlen, s u. s' nunmehr die Ordnungszahlen der das betreffende Mol. aufbauenden Atome bedeuten. Auch so gelingt eine befriedigende Darst. der beobachteten Werte ν , in vielen Fällen mit mehreren s -Werten (für die verschiedenen enthaltenen Atome). Es wird geschlossen, daß die Frequenzen der Atome im Mol. wiederkehren u. daß dessen stärkste Frequenzen die sind, die 2 oder mehreren Atomen gemeinsam sind. — Zu den betrachteten Moll. gehören NaCl, NH₄Cl, SiO₂, SiC, SiCl₄, C₂H₆, C₆H₆ u. andere. (Compt. rend. Acad. Sciences **192**. 521—25. 2/3. 1931.) BEUTL.

W. Lochte-Holtgreven, *Rotationstemperaturen von Bandenspektren in Entladungsrohren*. II. (I. vgl. C. 1931. I. 413.) Experimentelles wie im Teil I, es wird in zweiter Ordnung des 6,5 m-Gitters in 20—130 Stdn. die C₂-Bande aufgenommen, um die P - u. R -Zweige zu erhalten. Das Entladungsrohr wurde variiert: 1 m lang u. 2 cm weit oder 40 cm lang u. 4 cm weit die Entladungsbahn gestaltet, für 7500 V bei 16000 cm Kapazität u. 2 mm Funkenstrecke. — In Acetylen ist die Entladung nur bei starker Gaszuführung wegen der schnellen Zers. unter C-Abscheidung aufrechtzuerhalten. Die Intensitätsmessung der Linien des P - u. R -Zweiges der $^2\Pi$ — $^1\Pi$ -Bande 3852 Å des C₂ ergibt, daß eine ungefähre BOLTZMANN-Verteilung der Rotationsterme vorliegt, die 4700° absol. entspricht [gemessen an ca. 120 Linien zwischen $J(6)$ u. $J(80)$], während die gleichzeitig emittierten CH-Banden nur ca. 2000° absol. zeigen [gemessen an $J(10)$ bis $J(15)$]. In der C-C-Bande sind die hohen Rotationen ($J > 40$) etwas bevorzugt, die im P -Zweig gut meßbar sind. Die Entkoppelung des Elektronenbahnimpulses macht sich eben bemerkbar u. das Intensitätsverhältnis R - zu P -Zweig ist 1,1 (anstatt 1,0). Die Verdreifachung der Stromstärke veränderte nicht die Intensität der Rotationslinien. — Auch in Äthylen u. in Methan werden die gleichen Entladungsformen untersucht. Das Ergebnis ist das gleiche: Rotationstemp. der CH-Banden ca. 1600°, der C-C-Banden ca. 3800° (für $J = 20$ bis $J = 40$ aus dem P -Zweig). Die Deutung ist: In Methan wird primär in der Entladung Acetylen gebildet. Dieses (oder Äthylen) wird durch Elektronenstoß gespalten. Erfolgt der Stoß „zentral“ zwischen beiden C-Atomen, so tritt Zerfall in 2 CH-Gruppen ein — die dabei nur geringen Drehimpuls erhalten. Stößt das Elektron dagegen exzentri., so ist die Abspaltung von H-Atomen wahrscheinlich. Der Stoß erfolgt an einem größeren Hebelarm zum Schwerpunkt u. überträgt Drehimpuls, der schließlich beim C-C verbleibt. Die Energie der hohen Rotationsbewegung (< 0,5 V) ist leicht beim Stoß der (schnellen) Elektronen zu decken. — Das Absorptionsspektrum des Acetylens wurde im HILGER E 1-Quarzspektrographen untersucht u. von 2730 Å nach kurzen Wellen nur ein Kontinuum festgestellt (vgl. dagegen KISTIAKOWSKY, C. 1931. I. 2168), das der Dissoziation der C-H-Bindung von 4 V (92 kcal) zugeordnet wird. (Ztschr. Physik **67**. 590—600. 14/2. 1931.)

G. Breit und **F. W. Doermann**, *Die Hyperfeinstruktur der S - und P -Terme von Atomen mit 2 Elektronen mit besonderer Berücksichtigung des Li⁺*. Die Wechselwirkungsenergie zwischen dem magnet. Kernmoment u. dem Elektronensystem eines Atoms wird betrachtet, indem von der DIRAC-Gleichung des Ein-Elektronensystems ausgehend die Wechselwirkungsenergie der Elektronen mit Hilfe der Gleichungen PAULIS für die Spinmatrizen eingeführt wird. Die HAMILTONSche Gleichung für die Wechselwrkg. wird unter der Annahme von ($L S$)-Koppelung auf die 2-Elektronenterme 3S u. 3P

angewendet, wodurch exakte Formeln für die Hyperfeinstruktur gewonnen werden. Die LANDÉsche Intervallregel erweist sich als streng gültig u. als geeignet zur Best. der Größe des Kernspins. Die Anwendung auf die Li⁺-Linie 5485 Å ergibt mit den Wellenlängen der Aufspaltung von SCHÜLER den *g*-Faktor 2,13 mit einer Genauigkeit von 2%, was auf den Kernspin $\frac{3}{2}$ schließen läßt. — Der niedrigste Term des Ortholithiums ergibt sich zu $-1,1354$ (beob. $-1,1358$) in Einheiten der Ionisierungsspannung des Li⁺⁺. Das Resultat wird nach der Methode von HYLLERAAS bestätigt. (Physical Rev. [2] **36**. 1732—51. 15/12. 1930. New York Univ., Dep. of Physics.) BEUTLER.

Marja Kaczyńska, *Über die selektive Anregung der OH-Bande bei Luftnachteuchten*. Durch ein Entladungsrohr wird Luft gesaugt u. deren Nachleuchten in einem zweiten Rohr beobachtet. Wird diesem letzteren H₂O-Dampf in steigender Menge zugesetzt, so ergibt sich eine Emission der OH-Bande 3064 Å in wachsender, dann wieder sinkender Intensität. In dieser Bande werden nur die Zweige *P*₂, *Q*₂ u. *R*₂ beobachtet gegenüber *P*₁^{*k*}, *Q*₁^{*k*}, *R*₁^{*k*}, *P*₂^{*k*}, *Q*₂^{*k*} u. *R*₂^{*k*} (*k* = 1 oder 2) in der Entladung. Auch die Intensitätsverteilung innerhalb der Bande wird verändert gefunden. Es wird vermutet, daß infolge von Stößen mit Energieabgabe > 9,24 V gleichzeitig Dissoziation des H₂O u. Anregung des OH stattfindet. (Ztschr. Physik **67**. 601—04. 14/2. 1931. Warschau, Inst. f. Exp.-Physik d. Univ.)

BEUTLER.

Bengt Edlén, *Vakuum-Funkenspektren bis zu 40 Å: Die Spektren von Be III, Be IV, B IV, B V und C V*. (Vgl. C. 1931. I. 1570.) Der Vakuumfunke mit 60000 Volt über 0,3 MF Kapazität ergibt in 30 Min. Aufnahmen von Spektren (bei 30 Funken pro Minute), zu denen ein Metallgitter unter streifender (5,4°) Inzidenz verwendet wird. Metallgitter u. Glasgitter sind fürs äußerste Ultraviolett gleich günstig. — Zwischen reinen Graphitelektroden wird die Linie 40,28 Å in 1., 2. u. 3. Ordnung aufgenommen; sie ist 1¹S₀—2¹P₁ des C V, bis zu 200 Å, den Linien des C IV (2²S—*n* 2²P), erscheinen keine C-Linien; diese Lücke entspricht der Trennung der *K*- u. *L*-Serien der RÖNTGEN-Spektren. — Zwischen Be als Kathode u. einem Graphitrohr mit Bor-nitridfüllung als Anode wird ein Spektrum erzeugt, das noch weitere neue Linien enthält. An *H*-ähnlichen Spektren werden gefunden: vom Be IV die Linien 1²S—2²P bei 75,925 Å; 1²S—2²P bei 64,063 Å; vom B V die Linien 1²S—2²P bei 48,585 Å. Ferner von He-ähnlichen Spektren: vom Be III die Linien 1¹S—2¹P bei 100,25 Å; —3¹P bei 88,30 Å; —4¹P bis 6¹P bei 85—82,37 Å; vom B IV die Linien 1¹S—2¹P bei 60,31 Å; —3¹P bei 52,68 Å. Die effektiven Quantenzahlen werden berechnet u. die Ionisierungsspannungen gewonnen, die mit den wellenmechan. von HYLLERAAS. berechneten verglichen werden. Es ergibt sich: B IV: theoret. 258,09 Volt; beob. 528,1 ± 0,2 Volt; C V: theoret. 390,12 Volt; beob. 389,9 ± 0,4 Volt in ausgezeichneter Übereinstimmung. (Nature **127**. 405—06. 14/3. 1931. Uppsala, Physics Lab., Univ.)

BEUTLER.

A. Elliott, *Bestimmung des Isotopenverhältnisses durch Intensitätsmessungen im Bormonoxidspektrum*. (Vgl. C. 1931. I. 1411.) Einem Strom von akt. N₂ (mit Spur O₂) wird BCl₃-Dampf zugeleitet u. so ein Spektrum des BO erhalten, das nur wenige Rotationslinien (niedrige Temp.) enthält. Einige Banden des Spektrums werden nach 3—12 Stunden Belichtung im Quarzspektrographen erhalten u. der Photometrierung im Vergleich zum Kontinuum des Kohlekraters unterworfen; dabei wird besonders das Intensitätsverhältnis in analogen Banden des β-Systems des B¹⁰O u. B¹¹O bestimmt. Aus einzelnen Rotationslinien wird das Verhältnis in den Banden 1—4, 1—5, 2—5, 2—6 u. 3—7, ferner aus Integration über die Intensität des gesamten Bandenkopfes in den Einzelbanden 0—3, 1—4 u. 1—5 gewonnen. Die Mittelwerte liegen besonders hoch in der 3—7-Bande. Durch Überlegungen betreffs der Übergangswahrscheinlichkeit von oberen Schwingungstermen zu verschiedenen unteren wird ein Korrekturverf. begründet, das diese Abweichung verschwinden läßt u. als Isotopenverhältnis 3,63 ± 0,2 (B¹⁰: B¹¹) ergibt. Das At.-Gew. des B wird daraus zu 10,794 ± 0,001 (korrigiert für O¹⁷ u. O¹⁸) berechnet, die Abweichung von dem chem. bestimmten Wert mit Schwankungen des At.-Gew. je nach Herkunft des B erklärt. — Die „effektive Temp.“ des akt. N₂ wird aus der Rotationsverteilung der Linien der β-Banden des BO zu 470° K bestimmt. (Ztschr. Physik **67**. 75—88. 12/1. 1931. Utrecht, Physik. Inst. d. Univ.)

BEUTLER.

M. Weingerow, *Bestimmung der natürlichen Breite der D-Linien von Natrium mittels einer Kompensationsmethode*. Es wird eine Methode beschrieben, die auf der Kombination der Lichtabsorption mit der magnet. Drehung der Polarisationssebene in der Nähe einer Absorptionslinie beruht. Wird polarisiertes, kontinuierliches Licht in

ein Gefäß mit Na-Dampf eingestrahlt u. durch einen gekreuzten Nicol u. Spektroskop geringer Auflösung beobachtet, so erscheint die *D*-Linie hell, sobald der Na-Dampf einiger schwachen magnet. Feld ausgesetzt wird, da in der Nähe der *D*-Linie die Polarisations Ebene gedreht wird. Bei Drehung des Nicol s erscheint das Kontinuum allmählich, die *D*-Linie wird schwächer u. nach einem Punkt der Gleichheit erscheint die *D*-Linie in Absorption. Die mathemat. Formeln für diese Erscheinung werden sehr übersichtlich entwickelt u. eine Möglichkeit abgeleitet, aus dem Punkt der Gleichheit Kontinuum = *D*-Linie, aus der Feldstärke (ca. 30 Gauss), der Na-Konz. u. der Rohrlänge (ca. 16 cm) die natürliche Breite der *D*-Linie zu bestimmen. Dazu ist nötig, daß die Absorption breit genug ist, um die nahe der Liniennitte vorherrschende DOPPLER-Breite ganz herauszunehmen (Sättigungsdruck > 250°) u. bis in die an den Seiten überwiegende LORENTZ-Breite vorzudringen; sonst ist eine Korrektur anzubringen. Auch darf die Stoßverbreiterung noch nicht wirksam werden (Sättigungsdruck < 330°). Der experimentell bestimmte Wert ist mit dem theoret. in bester Übereinstimmung: $0,62 \cdot 10^8 \text{ sec}^{-1}$. Außerdem wurde festgestellt, daß die Drehung der Polarisations Ebene in Feldern von 30 Gauss schon jener bei 1000 Gauss proportional ist, trotz der Hyperfeinstruktur der *D*-Linie. (Ztschr. Physik 67. 679—98. 14/2. 1931. Leningrad, Physikal. Inst. d. Univ.)

BEUTLER.

W. A. M. Dekkers und A. A. Kruihof, *Intensitätsmessung für das Multiplet* z^5G-e^5F . Die Messungen von ORNSTEIN u. BOUMA (C. 1931. I. 897) werden am Ni wiederholt, das als Perle auf dem Stab eines Kohlebogens oder als Füllung 10% NiSO₄ + 90% C einer Kohle verwendet wird. Auch ein Bogen zwischen Kohlestab u. 25% Ni + 75% Zn-Stab wird verwendet. Es zeigt sich, daß die früheren Resultate nicht bestätigt werden können. Eine größere Abweichung von den Summenregeln wird gefunden: statt theoret. 3 : 5 : 7 : 9 : 11 ergibt sich 1,0 : 1,9 : 2,9 : 4,2 : 11,3 u. statt theoret.: 5 : 7 : 9 : 11 : 13 ergibt sich 1,2 : 2,3 : 2,8 : 4,3 : 7,7. Bei ORNSTEIN u. BOUMA dürfte stärkere Selbstabsorption vorgelegen haben. (Ztschr. Physik 66. 491—93. 17/12. 1930.)

BEUTLER.

Paul Kunze, *Intensität, Verbreiterung, Auslöschung und Nebenkontinua der Hg-Resonanzlinie bei Zusatz von Edelgasen*. Die Messungen der Intensität der Spektrallinie Hg 2537 Å ergaben an der ungestörten Resonanzlinie $f(n/N) = 5,5 \cdot 10^{-3}$ (KOPFERMANN u. TIETZE, KUNTZE), dagegen an der druckverbreiterten Linie $f = 25,5 \cdot 10^{-3}$ (FÜCHTBAUER, JOOS u. DINKELACKER, LADENBURG u. WOLFSOHN). Es wird nunmehr das Übergangsgebiet zwischen beiden Werten untersucht. — Das Licht einer Hg-Edelgaslampe wird durch Monochromator vorzerlegt u. fällt auf eine Resonanzzelle, die mit Edelgas desselben Druckes gefüllt wird wie eine weitere Absorptionskammer. Das Resonanzlicht wird auf die Absorbierbarkeit mittels einer Pt-H₂-Photozelle untersucht, dabei ist die Breite von Emissionslinie u. Absorptionslinie genau gleich, da Druckgleichheit an Hg u. Edelgas u. Temp.-Gleichheit in Resonanzzelle u. Absorptionskammer eingestellt werden. Die Kammer hat eine Dicke von 0,079 cm, kann also als unendlich dünne Schicht angesehen werden. Der Absorptionsverlauf wird für He, Ne u. Ar im Bereich von 0 bis 760 mm Druck untersucht. Es ergibt sich die Deutung, daß die Absorption wegen der Stoßverbreiterung zunächst sinkt, dann aber konstant bleibt, weil die Feinstrukturkomponenten (Quintett) der 2537 Å-Linie ineinanderfließen, u. erst viel später weiter absinkt. Anscheinend sind schon sehr kleine Fremdgasdrucke wirksam für eine Verbreiterung. Die „spezif. Verbreiterung“ für die Edelgase ist nicht (gemäß der LORENTZschen Theorie) proportional den Stoßzahlen, sondern für diese bestehen die Faktoren He:Ne:Ar = 1:1,9:2,7, der Wirksamkeit. Die Linienbreite bei 1 at Druck beträgt bei He 0,018, Ne 0,012, Ar 0,019 Å. — Die Absorption in den Hg-Edelgasbanden (OLDENBERG) ist gegenüber jener der 2537-Linie vernachlässigbar klein. Die Auslöschung der Resonanzfluoreszenz ist bei Atmosphärendruck für He kaum nachweisbar, für Ne klein, für Ar merklich. (Ann. Physik [5] 8. 500—20. 26/3. 1931. Rostock, Physikal. Inst. d. Univ.)

BEUTLER.

L. S. Ornstein und D. Vermeulen, *Bemerkung zu unserer Arbeit: Intensitätsmessung im Kupferbogen*. An reinen Kohlestäben wurde im Lichtbogen nach einiger Zeit das Cu-Dublett $1^2S_{1/2} - 2^2P_{1/2, 3/2}$ beobachtet u. das Intensitätsverhältnis 1 : 2 gefunden, so daß hier keine Abweichung von der Summenregel vorliegt, im Gegensatz zum Befund C. 1931. I. 574. (Ztschr. Physik 66. 490. 17/12. 1930. Utrecht, Physik. Inst. d. Univ.)

BEUTLER.

David M. Dennison und S. B. Ingram, *Ein neues Band im Absorptionsspektrum des Methangases*. In der Absicht, die Obertöne der bekannten Grundfrequenzen des

gasförmigen Methans zu beobachten, wird das Absorptionsspektrum dieses Körpers im photograph. zugänglichen Ultrarot von 6500—9500 Å studiert. Das Gas wurde in einer Schichtdicke von 10 m bei 70 cm Druck mit einem Gitterspektrographen der Dispersion 2,6 Å/mm u. einem glühenden Wolframdraht als Lichtquelle aufgenommen. Eine Methanbande, die dem 3. Oberton ($n = 0 \rightarrow 4$) der Grundbande bei 3,3 μ entspricht, wurde gefunden. Ihre Feinstruktur ist sehr kompliziert u. sie besteht aus mehr als 100 Linien, von denen ca. 5 sehr intensiv sind. Bei dem Vers., die auftretenden Unregelmäßigkeiten der Feinstruktur mit der der Grundbande in Übereinstimmung zu bringen, wurde die Theorie der Obertöne eines Moleküls vom Methantypus geprüft. Es zeigte sich, daß die diesem Schwingungstypus entsprechenden höheren Energiezustände in erster Näherung entartet sind u. ein Gewicht $\frac{1}{2}(n+1)(n+2)$ haben. Es wird eine Störungsfunktion angesetzt, welche die anharmon. Kräfte darstellt u. für die tetraedrische Symmetrie angenommen wird. Die Sekulardeterminante wird dann aufgestellt u. die resultierende Energiekonstante wird explizit für die Werte $n = 0, 1, 2, 3, 4$ gegeben. Es zeigt sich, daß für $n = 4$ die 15 Energieschalen, die früher zusammenfielen, sich nun in sieben benachbarte Energieniveaus gruppieren, welche die Gewichte 3, 3, 3, 2, 2, 1 u. 1. besitzen. Diese Stufen können alle mit dem schwingungslosen Zustand $n = 0$ kombinieren u. daher steht zu erwarten, daß die diskutierte Obertonbande aus 7 nahe übereinandergelagerten Einzelbanden bestehen wird. Diese Betrachtungen scheinen den beobachteten Grad der Komplexität zu erklären, obwohl es nicht möglich ist, eine detaillierte Analyse der Lage der einzelnen Linien zu geben. (Physical Rev. [2] 36. 1451—59. 1/11. 1930. Michigan, Univ.) DAD.

Morello Morelli, *Spektrochemie von Borsäurelösungen in Glycerin*. Das mol. u. spezif. Brechungsvermögen von H_3BO_3 -Lsgg. in Glycerin nimmt mit steigender Konz. der Lsgg. ab. Die Änderungen zeigen sich am deutlichsten, wenn die lineare Formel $[(n-1)/d]$ angewendet wird, treten aber auch bei Anwendung der quadrat. Formel $[(n^2-1)/(n^2+2) \cdot d]$ in Erscheinung. Das mol. Brechungsvermögen der H_3BO_3 ist in Glycerin größer als in wss. Lsgg. Beim Auflösen von H_3BO_3 in Glycerin erfolgt eine mit der Konz. steigende Vol.-Zunahme, während beim Lösen in W. eine Vol.-Kontraktion eintritt. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 12. 451—56. 2/11. 1930. Pisa, Univ.) WRESCHNER.

M. Velasco, *Molekularrefraktion des Methylalkohols. II. Einfluß der Temperatur bei Lösungen mit einem nicht polaren Stoff*. (I. vgl. C. 1931. I. 2170.) Aus der Messung der Mol.-Refr. von Methylalkohol-Bzl.-Gemischen (0—100% Methylalkohol) bei Temp. von 8,5—35,4° ergibt sich die lineare Änderung von n mit der Temp. Die Elektronenpolarisation nimmt bei den Gemischen mit steigender Temp. etwas zu, während sie bei reinem Bzl. konstant bleibt. Der Temp.-Einfluß betrifft also nur die Polarisation des Methylalkohols u. zwar tritt vermutlich eine Störung der Bindungskräfte der äußeren Elektronen durch therm. Bewegung ein. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 29. 171—76. März 1931. Madrid, Lab. de Invest. Fis.) R. K. MÜLLER.

B. Venkatesachar und L. Sibaiya, *Untersuchung des Ramaneffektes in einigen Substanzen mit einer neuen Anordnung*. Es wird eine neue Versuchsanordnung zum Studium des Ramaneffektes angegeben. Der erregende Bogen befindet sich dabei in dem ringförmigen Zwischenraum zwischen 2 koaxialen Röhren, von denen die innere aus Quarzglas, die äußere aus Pyrexglas besteht. Das Beobachtungsrohr liegt innerhalb der Quarzröhre, so daß es vollkommen vom erregenden Hg-Bogen umgeben ist. Die Anordnung ist für feste Stoffe, Pulver, Dämpfe u. Gase verwendbar u. gestattet eine Temperaturregulierung der streuenden Substanz durch einen durch das innere Rohr geleiteten Luftstrom. Der Einfluß der Temp.-Änderung auf die Ramanlinie konnten so geprüft werden. Es zeigte sich, daß mit zunehmender Temp. die Schärfe der Linien deutlich abnimmt. Die Intensität der antistokeschen Linien wächst mit steigender Temp. Die Ramanspektren von *Calcit* u. *Aragonit* werden mit der neuen Anordnung aufgenommen. *Calciumfluorid* u. *Natriumchlorid* ergeben selbst bei 40 std. Exposition mit der sehr starken Hg-Linie 2536 Å keine Spur einer Ramanlinie. Weiter wird *Acetylen* in gasförmigem Zustand untersucht, wobei der größte Teil der auch im Ultrarotspektrum vorkommenden Linien gefunden wird. Dagegen fehlen z. B. die von DAURE bestimmten Frequenzen bei 1960 u. 3320 cm^{-1} . (Indian Journ. Physics 5. 747—54. 31/12. 1930. Bangalore.) DADIEU.

R. W. Wood, *Verbesserte Technik für den Ramaneffekt*. Da die Erregung von Ramanspektren mit dem ganzen sichtbaren Hg-Spektrum, wie am Beispiel des Bzl. gezeigt wird, verschiedene Nachteile mit sich bringt u. nach Ansicht des Vf. sogar

ein grober Fehler sein soll, werden einige Filterfl. zum Herausfiltern bestimmter Spektralbereiche aus dem Hg-Spektrum angegeben. Als brauchbare Substanzen zur Entfernung der Linie 4046 erwiesen sich 1. eine Kombination von „Praseodymsalz“ u. Chininsulfat in verd. H_2SO_4 ; 2. eine sehr verd. Lsg. von Kaliumchromat (das aber die Gruppe Hg 4358 auch merklich schwächt); 3. Chininsulfat in verd. H_2SO_4 in großer Konz. (hat aber den Nachteil, daß es sehr rasch gelb wird u. dann unbrauchbar wird). Zur Unterdrückung von Hg 4358 u. Erregung mit 4046 dienen 1. Lsg. von Co-Sulfocyanat (aus Co-Chlorid + $NH_4 \cdot SCN$); 2. eine starke Lsg. von J in CCl_4 . Zur Unterdrückung des Hg-Kontinuums zwischen 4375 u. 4800 dient: 1. „Praseodym-doppelsalz“, gesättigte wss. Lsg.; 2. sehr verd. J-Lsg. in CCl_4 . Die Filterfl. wird in ein zylindr. Rohr zwischen Hg-Lampe u. Ramanrohr gebracht u. wirkt zugleich als Zylinderlinse, die ein Bild der Lampe im Rohr entwirft. Die C. 1930. I. 3010 beschriebene Anordnung für kleine Fl.-Mengen wird neuerlich gebracht. Genaue Justier-vorschriften werden angegeben. Die ebenfalls schon beschriebene (C. 1929. II. 1134) Erregung mit dem Heliumbogen u. Filterung mit Nickeloxydglas wird eingehend behandelt. (Physical Rev. [2] 36. 1421—30. 1/11. 1930. Baltimore, Univ.) DADIEU.

R. W. Wood, *Die Ramanspektren von Benzol und Diphenyl*. Mit der im vorst. Ref. erwähnten Apparatur mit Heliumerregung, sowie bei Erregung mit gefiltertem Hg-Licht werden die Ramanspektren von Bzl. u. Diphenyl aufgenommen. Das komplette Bzl.-Spektrum weist folgende Frequenzen auf: 606, 849, 992, 1178, 1584, 1603, 2460, 2542, 2597, 2617, 2784, 2928, 2947, 3060, 3164 cm^{-1} ; antistokesche Linien liefern die Frequenzen 606, 849 u. 992. Diphenyl gibt 5 schwache, diffuse Linien mit 416, 606, 731, 766 u. 810 cm^{-1} , sowie 7 starke mit 990, 1023, 1280, 1544, 1584, 1603, 3055 u. 3170 cm^{-1} . (Physical Rev. [2] 36. 1431—34. 1/11. 1930. Baltimore, Univ.) DAD.

E. O. Salant und A. Sandow, *Ramaneffekt von HBr und HJ*. Die Raman-spektren von gasförmigem Bromwasserstoff u. Jodwasserstoff werden nach der Methode von WOOD (C. 1929. II. 1134) bei Atmosphärendruck aufgenommen. In HBr wirkten die Linien 4047 u. 4358 Å erregend, während bei HJ zur Vermeidung der photochem. Zers. die Wellenlängen unterhalb 4358 aus dem erregenden Licht herausgefiltert werden mußten. Die den Änderungen im Schwingungszustand von 0 \rightarrow 1 entsprechenden Verschiebungen werden aufgefunden u. betragen bei HBr 2556, bei HJ 2233 cm^{-1} , was mit den Ergebnissen der Ultrarotforschung ziemlich gut übereinstimmt. (Physical Rev. [2] 36. 1591. 15/11. 1930. New York, Univ.) DADIEU.

O. Specchia, *Ramaneffekt und Polymerisation des Wassers bei verschiedenen Temperaturen*. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 12. 659—62. 21/12. 1930. — C. 1931. I. 2169.) WRESCHNER.

Jean Effront, *Über den Abfall des Drehungsvermögens von Glucidlösungen unter Einwirkung von Alkalien*. Lsgg. von Glucose, Fructose u. Maltose verlieren ihr Drehungsvermögen unter Einw. von NH_3 , während das Drehungsvermögen von Dextrinen, Inulin u. Saccharose unter denselben Bedingungen nicht verändert wird. Zusatz von n/2-NaOH verändert das Drehungsvermögen nicht nur bei Zuckern, sondern auch bei Stärke u. Dextrinen, der Effekt tritt bei Zimmertemp. ein u. ist bei den verschiedenen Substanzen verschieden stark. Bei den verschiedenen Stärkearten sinkt das Drehungsvermögen in wenigen Stdn. um ca. 14—17% u. bleibt dann konstant, diese Konstanz kann zum Nachweis der Reinheit (Zuckerfreiheit) des Prod. dienen. Bei Glucose wird durch NaOH das Drehungsvermögen dauernd vermindert; bei 4—5%ig. Lsg. beträgt die Drehungsabnahme nach $5\frac{1}{2}$ Stdn. ca. 48%, nach 24 Stdn. 91%; bei 0,5—1%ig. Lsg. wird nach 24 Stdn. opt. Neutralität erreicht; bei noch mehr verd. Lsgg. kommt es zu l-Drehung. Maltose verhält sich ähnlich wie Glucose, doch ist der Drehungsabfall bedeutend geringer. Die Unterschiede der Drehungsabnahme können zu analyt. Zwecken verwendet werden. (Compt. rend. Acad. Sciences 192. 529—32. 2/3. 1931.) WRESCHNER.

Lester I. Bockstahler und C. J. Overbeck, *Erscheinung farbiger Streifen in Schichten zerstäubten Zinns*. Vf. beschreibt Interferenzerscheinungen, die in dünnen Schichten kathod. zerstäubten Zinns beobachtet werden. (Physical Rev. [2] 37. 465. 15/2. 1931. Northwestern Univ.) EISENSCHITZ.

Berta Karlik, *Über die Scintillationsfähigkeit von Calciumwolframat*. Künstl. Calciumwolframat gibt unter α -Strahlung gut wahrnehmbare Scintillationen, deren Helligkeit für das Auge ca. 10—20% der Zinksulfidscintillationen beträgt. Die Helligkeit des Leuchtens, gemessen mit einer photoelektr. Zelle, ist proportional der Restreichweite der α -Strahlen, sie erreicht bei sehr kleinem Korn einen Sättigungswert.

Dies entspricht den Erfahrungen an verschiedenen Zinksulfiden u. Diamant. Im Gegensatz zu allen bisher untersuchten Scintillationssubstanzen wird Calciumwolframat durch α -Strahlen nur in sehr geringem Maße zerstört; dasselbe gilt auch für die Einw. von hohem Druck; dieses Verh. scheint mit der schon bekannten Sonderstellung des Calciumwolframats im Zusammenhang zu stehen. Die Zerstörung durch γ -Strahlen ist gering, erfolgt aber ungefähr in demselben Maße wie an Zinksulfid, was auf wesentlich verschiedene Einw. der beiden Strahlenarten hindeutet. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien Abt. IIa **139**. 319—26. 1930. Wien, Ra-Inst.) WRESCHNER.

Berta Karlik, *Versuche zur Luminescenz von Zinksulfid und Diamant unter Einwirkung radioaktiver Strahlung.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Vers. von MARSDEN (vgl. C. **1910**. II. 130) über die Zerstörung der Luminescenzfähigkeit des Zinksulfids durch α , β - u. γ -Strahlung aus Em wurden mit reiner α -Strahlung aus Po bei verschiedenen Teilchendichten wiederholt. Es ergab sich ein etwas anderer Kurvenverlauf, der wohl zum Teil auf die fehlende γ -Wrkg. zurückzuführen ist (dafür sprechen Vers., die mit γ -Strahlen allein ausgeführt wurden). Die grüne u. die blaue Bande des Zinksulfids werden in sehr verschiedener Weise durch die α -Strahlung zerstört, die bisher angestellten Mittelwertmessungen geben daher nur eine sehr grobe Grundlage für theoret. Überlegungen. Ein weniger gut scintillierendes Zinksulfid ergab eine etwas geringere Zerstörbarkeit. Die Zerstörung durch reine γ -Strahlung erreichte einen Sättigungswert, der durch Dunkelregeneration nicht zu erklären ist, die diesbezüglichen Unterr. wurden über 152 Tage ausgedehnt. Die Zerstörung der Luminescenzfähigkeit von Diamant durch α -Strahlen war etwas größer als die des untersuchten Zinksulfids. Der bis auf 2% der Anfangshelligkeit zerstörte Krystall wurde im Dunkeln aufbewahrt, während 130 Tagen zeigte sich keine Regeneration seiner α -Luminescenzfähigkeit. Der Einfluß starker γ -Strahlung auf Diamant ist sehr ähnlich wie beim Zinksulfid. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien Abt. IIa **139**. 509—19. 1930. Wien, Ra-Inst.) WRESCH.

Frances G. Wick, *Versuche über Radiothermoluminescenz.* (Vgl. WICK u. CARTER, C. **1929**. II. 1776.) An einem synthet. Präparat, *Calciumsulfat mit Manganzusatz*, u. an zwei verschiedenen Fluoriten wurde die Radiothermoluminescenz photoelektr. gemessen. Das Calciumsulfatpräparat mit einer einheitlichen grünen Luminescenzbande zeigte beim Heizen ein einziges Helligkeitsmaximum, das durch Pressen sowohl vor, wie nach der Ra-Bestrahlung erniedrigt wird. Die Fluorite zeigten zahlreiche Maxima der Helligkeit, die gewissen scharfen Banden der seltenen Erden zugeschrieben werden können. Auch diese Maxima werden durch Druck erniedrigt, bzw. ganz vernichtet, während eine verwachsene blaue Bande durch Druck vor der Ra-Bestrahlung relativ verstärkt wird. An den Fluoriten wurde auch die natürliche Thermoluminescenz gemessen, bei dieser zeigen sich nur die stabileren Maxima höherer Temp.-Lage. Auch der Einfluß von Dunkelpausen u. von Belichtung nach Ra-Bestrahlung auf die Thermoluminescenz wurde untersucht. Die Vers.-Ergebnisse sind in zahlreichen Kurvenbildern dargestellt. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien Abt. IIa **139**. 497—508. 1930. Wien, Ra-Inst.) WRESCHNER.

A. K. Bhattacharya und N. R. Dhar, *Einfluß der Lichtabsorption auf die Geschwindigkeit photochemischer Reaktionen.* (Vgl. C. **1930**. I. 488.) Es wurde festgestellt, daß die photochem. Rk. zwischen Kaliumoxalat u. wss. Jodlsg. bei Bestrahlung mit der Wellenlänge 8500 Å fast direkt proportional der absorbierten Energiemenge ist. Wenn bei einem Gemisch von Ferrosulfat u. Jod die Geschwindigkeit der therm. Rk. gering ist u. das Gemisch dem Sonnenlicht ausgesetzt wird, so nähert sich der Exponent der Beziehung zwischen Geschwindigkeit u. Lichtabsorption oder Intensität dem Wert 1/5. Diese Zahl nimmt zu in dem Maße, wie die Beschleunigung der Lichttrk. gegenüber der entsprechenden therm. Rk. abnimmt. Dieser Wert wird angenähert $3/2$ für $\lambda = 7304$ Å, eine Wellenlänge, welche von dem System nicht mehr absorbiert wird, wenn man gleichzeitig H_2SO_4 vermeidet, um die Geschwindigkeit der therm. Rk. zu vermehren. Ebenso zeigte auch ein Rk.-Gemisch von Citronen- u. Chromsäure einen Übergang von der Quadratwurzelbeziehung bei dem Licht einer 1000 Wattlampe zu direkter Proportionalität für $\lambda = 5650$ Å. Die beiden maßgebenden Faktoren für die Beziehung zwischen der Rk.-Geschwindigkeit u. der absorbierten Lichtmenge sind das von der einfallenden Strahlung durch das Rk.-System absorbierte Licht u. die Beschleunigung der Rk. durch das Licht. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **196**. 26—32. 14/2. 1931. Allahabad [Indien], Univ., Chem. Lab.) SCHUSTERIUS.

C. E. Mendenhall, *Neuere Entwicklung in der Photoelektrizität.* Sammelreferat

der neueren Ergebnisse auf dem Gebiete der Photoelektrizität fester Stoffe. (Science **73**. 107—13. 30/1. 1931. Wisconsin Univ.) BRILL.

J. C. McLennan, R. G. Hunter und J. H. McLeod, *Über den lichtelektrischen Effekt von Blei und Quecksilber bei tiefen Temperaturen*. (Vgl. C. **1930**. I. 3527.) Der Photostrom von *Pb* u. von *Hg* wurde in Vakuumzellen bis zur Temp. des fl. H_2 gemessen. Der Sättigungsstrom von *Pb* ist bei tiefer Temp. um einige % kleiner, als bei Zimmertemp. Der Photostrom von *Hg* bei tiefer Temp. erweist sich von der Schichtdicke abhängig u. ist daher schlecht reproduzierbar. Der Photoeffekt von *Pb* zeigt beim Übergang in den supraleitenden Zustand keine sprunghafte Änderung. (Trans. Roy. Soc. Canada [3] **24**. Sect. III. 3—23. Mai 1930. Phys. Lab., Univ. of Toronto.) EITZ.

A. R. Olpin, *Zusammenhang des selektiven lichtelektrischen Effekts mit dem selektiven Durchtritt von Elektronen durch eine Kathodenoberfläche*. Die Wechselwrg. eines Elektronenstrahls der stehende Wellen bildet, mit einem Gitter, liefert Schlüsse über den Photoeffekt, die mit den Erfahrungen an den *H*-, *O*-, *S*-Verb. der Alkalien im Einklang sind. (Physical Rev. [2] **37**. 464—65. 15/2. 1931. BELL Telephone Lab.) EITZ.

Dimitër Ramadanoff, *Lichtelektrische Eigenschaften zusammengesetzter Oberflächen bei verschiedenen Temperaturen und Spannungen*. Vf. macht Messungen des Photoeffektes von *Ba*-Zellen. Durch Beleuchtung mit Licht period. schwankender Intensität u. Messung des Photostromes mittels Verstärker u. „Oscilloskop“ (vgl. C. **1931**. I. 1883) gelingt es, den reinen Elektronenstrom zu messen. Die so erhaltene Photostrom-Temp.-Kurve bei konstanter Spannung hat 2 Maxima bei 560 u. 740°. (Physical Rev. [2] **37**. 464. 15/2. 1931. Cornell Univ.) EISENSCHITZ.

C. Digaud, *Neue photoelektrische Kaliumzellen*. Vf. beschreibt neue, besonders empfindliche photoelektr. Zellen der Société Rhône Poulenc. Die Kathode dieser Zellen bildet ein K-Nd. auf der inneren Wand des Glasgefäßes, als Anode dient ein Metalldraht, der geradlinig, ringförmig oder spiralförmig gebogen ist. Beide Elektroden sind mit einem äußeren Stromkreis von hohem Widerstand (bis 100 Megohm) u. mit einer Akkumulatorenbatterie verbunden, die Batterie schafft ein beschleunigendes elektr. Feld für die von der Kathode ausgesandten Elektronen. Im Dunkeln stellt die Zelle einen unendlich großen Widerstand dar, bei Belichtung fließt ein schwacher Strom, dessen Intensität der Intensität des einfallenden Lichtes proportional ist. Die Zelle wird in Verb. mit einem Röhrenverstärker verwendet. Die photoelektr. K-Zellen werden evakuiert u. mit Ar-Füllung hergestellt; mit den Vakuumzellen erhält man einen völlig stabilen, photoelektr. Strom, der der Lichtintensität streng proportional ist, die Ar-Zellen sind besonders lichtempfindlich. (Ann. Chim. analyt. Chim. appl. [2] **13**. 72—74. 15/3. 1931.) WRESCHNER.

A. R. Olpin und G. R. Stilwell, *Entstehung photographischer Bilder auf den Kathoden von Alkalimetallphotozellen*. (Vgl. C. **1930**. II. 2492.) Auf den Kathoden von *K*- oder *Na*-Zellen können negative oder positive Bilder hergestellt u. fixiert werden. Zum Entwickeln des Bildes sind *Luft*, O_2 - H_2 -Gemisch, *S*, *HF*, *Brom* brauchbar. Während der Entw. sinkt die lichtelektr. Empfindlichkeit der belichteten Stellen u. geht nach dem Fixieren auf etwa ihren früheren Grad zurück. (Physical Rev. [2] **37**. 473. 15/2. 1931. BELL Telephone Lab.) EISENSCHITZ.

Ralph W. G. Wyckoff, *The analytical expression of the results of the theory of space groups*. 2. ed. Washington: Carnegie Institute 1930. (239 S.) 8°.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

G. Daletzky, *Reibungselektrizität an orientierten Lackfolien*. Lackfolien (0,6—30 stark), die durch Trocknen einer Lacklsg. auf *Hg* hergestellt werden, laden sich häufig beim Abziehen vom *Hg* elektr. auf. Der Effekt tritt nur dann ein, wenn die Moll. des Lackes polare Eigg. haben, wie *Nitro*- oder *Acetylcellulose*. An der Berührungsfläche des Lackes gegen *Hg* tritt immer Ladung desselben Vorzeichens auf (bei *Nitro*- u. *Acetylcellulose* negative), während die andere Fläche des Lackes sich entgegengesetzt auflädt. Bei Auflegen eines fertigen, trockenen Lackfilms auf *Hg* u. Erwärmen tritt dieselbe Aufladung auf. Die Herst. der Filme wird auch auf *Glas* durchgeführt; dabei ladet sich *Acetylcellulose* gleichfalls auf, aber mit entgegengesetztem Vorzeichen als auf *Hg*. (Naturwiss. **19**. 251. 13/3. 1931. Leningrad, Phys.-Techn. Inst.) EISENSCHITZ.

J. C. McLennan, R. C. Jacobsen und J. O. Wilhelm, *Dielektrizitätskonstanten verflüssigter Gase*. Messung der DE. verflüssigter Gase mittels einer Schwebungsmethode. Untersucht werden N_2 , *Ar*, CH_4 , N_2O bei Temp. zwischen 60 u. 110° absol. Die Er-

gebnisse sind in Tabellen u. Diagrammen wiedergegeben. (Trans. Roy. Soc. Canada [3] 24. Sect. III. 37—46. Mai 1930. Phys. Lab., Univ. of Toronto.) EISENSCHITZ.

Hubert H. Race, *Abhängigkeit der dielektrischen Verluste in einem zähen mineralischen Isolieröl von Temperatur und Frequenz*. Untersucht wird ein mineral. Isolieröl der D.³⁰ 0,9085, der Viscosität (30°) 11,76 c.g.s. Das Öl wird in ein Leitfähigkeitsgefäß gebracht u. im Wechselstromkreis untersucht. Zur Beurteilung seiner Eig. wird eine Ersatzschaltung ermittelt, die aus einer Kapazität mit parallelem Widerstand besteht u. die der Ölzelle äquivalent ist; die Energieverluste der Ersatzschaltung dienen als Maß der dielekt. Verluste des Öls. Die Verss. werden bei Temp. von ca. —50 bis +150° ausgeführt, die Frequenz wird von 300 bis $2 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}$ variiert. Bei höherer Temp. gehen die Verluste in die Verluste infolge Leitvermögens für Gleichstrom über; bei tieferen Temp. sind sie größer. Bei jeder Temp. tritt ein charakterist. Frequenz auf, unterhalb welcher die Verluste frequenzunabhängig sind, u. oberhalb welcher sie mit der Frequenz zunehmen. Vf. schließt, daß sich 2 Vorgänge überlagern, nämlich die Ionenleitfähigkeit u. ein Effekt, der für Wechselstrom charakterist. u. wahrscheinlich vom Standpunkt der DEBYESchen Theorie durch Dipole zu erklären ist. Er entwickelt Formeln, die die Dispersion der DE. bei den gemessenen Frequenzen zu berechnen gestatten; an empir. Konstanten geht die stat. DE., der Brechungsindex u. die experimentelle Frequenz mit maximalem Verlust pro Schwingung ein. Der berechnete maximale Verlust ist in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung, auch der unter Verwendung der Viscosität berechnete Radius der Dipolmoll. ergibt sich zu ca. 5 Å. Da dieser Wert aus den Messungen bei 0, 25 u. 50° hervorgeht, u. von richtiger Größenordnung ist, liegt auch hierin eine Bestätigung der Theorie. (Physical Rev. [2] 37. 430—46. 15/2. 1931. Schenectady, General Electric Company.) EISENSCHITZ.

Takeshi Nishi, Kiyoki Ohtsuka und Yasuo Arakawa, *Hochspannungserscheinungen in Isolatorenl. II*. In Isolatorenl. befindet sich eine Nadelektrode, die mit einem Hochspannungstransformator verbunden ist, sowie eine Glasplatte, deren Ladung gemessen wird. Die Form der Glimmentladung wird studiert in Abhängigkeit von Spannung, Öl u. Elektrodenabstand. (I vgl. C. 1930. I. 1561). (Scient. Papers Inst. physical. chem. Res. 14. 91—103. 20/8. 1930.) R. SCHMIED.

K.T. Compton, *Über den Anteil des Stromes an der Kathode des Quecksilberbogens, der von Elektronen gefördert wird*. Während man bisher aus der Betrachtung der Gleichgewichte im Hg-Bogen geschlossen hatte, daß nur ca. 50% des Stromes an der Kathode von Elektronen transportiert werden, u. dadurch mit Erfahrungen über die Bldg. von Ionen in Widerspruch kam, folgert Vf. aus einer neuen Diskussion, daß der Anteil des Elektronenstroms 80—100% beträgt. (Physical Rev. [2] 37. 468—69. 15/2. 1931. Massachusetts Inst. of Technology.) EISENSCHITZ.

J. E. Taylor, *Versuche über die Wirksamkeit eines Elektronenstrahlers*. Durch die Anordnung eines negativ geladenen Schirmes mit einer kleinen Öffnung zwischen Faden u. FARADAY-Zylinder wurde eine bessere Fokussierung u. Wirksamkeit erhalten. Kurven zeigen die Charakteristik dieses Rohres. (Proceed. Leeds philos. literary Soc. 2. 169—73. Jan. 1931. Leeds, Univ., Physics Lab.) SCHUSTERIUS.

J. Duffey, *Die Elektronenstrahlenentladung in Argon*. Das bei einem gewissen krit. Druck eintretende bläuliche Anodenglühen in Entladungsröhren mit Glühkathode ist näher untersucht worden. Es wurde mit einer k. Sonde der Potentialverlauf studiert. Es wird gezeigt, daß gewisse Teile der Entladung durch die allgemeine Raumladungstheorie erklärt werden können. Unklar bleiben aber die Beobachtungen, daß die Glühkante ein Potential von 60 Volt bezüglich des Fadens hat, u. der plötzliche Übergang von der Glühentladung zum Elektronenstrahl. (Proceed. Leeds philos. literary Soc. 2. 163—68. Jan. 1931. Leeds, Univ., Physics Lab.) SCHUSTERIUS.

Emery Meschter, *Einige Eigentümlichkeiten der thermoelektrischen Eigenschaften von Monelmetall*. Die an zwei verschiedenen Proben von Monelmetall vorgenommenen Messungen der Änderung der thermoelektr. Kraft mit der Temp. zeigen ein verschiedenes Verh. der beiden Stücke. Dies Ergebnis steht im Einklang mit den verschiedenen Werten der Permeabilität u. Magnetostriktion, die früher an denselben Stücken gemessen wurden. (Science 73. 132—33. 30/1. 1931. Amherst, Massachusetts Labor. of Phys.) BRILL.

J. A. Becker und W. H. Brattain, *Der Einfluß der Temperaturabhängigkeit der Austrittsarbeit auf die Konstanten A und b in der Richardson'schen Gleichung*. Vf. gehen von der allgemeinsten Form der RICHARDSONSchen Gleichung aus, in welcher lediglich vorausgesetzt ist, daß das Elektronengas sich als ideales Gas verhält; sie ent-

wickeln eine spezielle Formel unter der Annahme, daß die Energie der Elektronen im Metall sich mit der Temp. linear ändert. (Physical Rev. [2] **37**. 462—63. 15/2. 1931. BELL Telephone Lab.)

EISENSCHITZ.

H. B. Wahlin, *Die Emission positiver Ionen aus Metallen*. (Vgl. C. 1930. II. 360.) Mittels des Massenspektrographen wird die Emission positiver Ionen aus Metallen untersucht. Die meisten Metalle emittieren in der Hitze wie bekannt Alkalionen. *Cr, Mo, W, Ru, Rh, Nb, Ta* geben bei Temp., bei denen sie einen merklichen Dampfdruck haben, einfach geladene positive Ionen des Materials selbst ab; doppelt geladene Ionen werden nicht gefunden. *Cu, Ag, Au, Zn, V, Fe, Co, Ni, Pd, Os, Ir, Pt, U, Th* u. *Sb* geben nur Alkaliionen ab. Bei *Mn* sind die Verhältnisse nicht geklärt. (Physical Rev. [2] **37**. 467—68. 15/2. 1931. Univ. of Wisconsin.)

EISENSCHITZ.

H. B. Wahlin, *Die Emission positiver Ionen aus thoriertem Wolfram*. (Vgl. vorst. Ref.) Aus thoriertem *W* werden bei 2000° positive Ionen von dreierlei Massen emittiert: 184 (*W*), 232, 247 ± 1. Das schwerste Ion tritt auch auf, wenn der Draht in *H₂* erhitzt, oder 100 Stdn. bei 1200° im Hochvakuum entgast wird. Die beiden schwereren Ionen treten nicht auf, wenn *W* oder *Th* allein erhitzt werden. Vf. schreibt das Ion mittleren Gewichtes dem *Th*, das schwerste einem Nitrid oder Oxyd des *Th*, aber nicht dem *WO₄* zu. (Physical Rev. [2] **37**. 473. 15/2. 1931. Univ. of Wisconsin.)

EISENSCHITZ.

J. C. Mc Lennan, J. F. Allen und J. O. Wilhelm, *Die elektrische Leitfähigkeit einiger Wismutlegierungen bei tiefen Temperaturen*. (Vgl. C. 1930. II. 201.) Da es bekannt ist, daß durch Zusatz von *Bi* die Temp., bei der Supraleitvermögen eintritt, in manchen Fällen erhöht wird, stellen Vf. eine ausgedehntere Unters. des Leitvermögens von Legierungen bei tiefer Temp. an, u. versuchen, eine etwa vorhandene Gesetzmäßigkeit aufzufinden. Untersucht wird *Pb-Bi* (42: 58), die leicht schmelzbaren Legierungen ROSE-, NEWTON- u. WOOD-Metall, *Pb-Sb* (83: 17), *Bi₅Tl₃*. Aus den Messungen ergibt sich, daß die Anwesenheit von *Bi* durchweg die Temp. erhöht, bei der Supraleitfähigkeit eintritt, während die Anwesenheit von *Sb* diese Temp. bald erhöht, bald hinabsetzt. Die leicht schmelzbaren Legierungen werden bei Temp. supraleitend, die etwas niedriger liegen als die entsprechende Temp. von *Pb-Bi*. (Trans. Roy. Soc. Canada [3] **24**. Sect. III. 25—32. Mai 1930. Phys. Lab., Univ. of Toronto.)

EISENSCHITZ.

J. C. Mc Lennan, J. F. Allen und J. O. Wilhelm, *Weitere Messungen über die Supraleitfähigkeit von Legierungen*. (Vgl. vorst. Ref.) Untersucht werden: *Sb₂Tl₂*, *Pb-As* (97: 3), *Pb-As-Bi*, *Pb-Bi-Sb*, *Pb-Bi-Sb-As*, *Pb-P*, *Pb-Au* (85: 15), *Pb-Ca*, *Pb-Li*, *Pb-Ag* (98: 2), *Sn-As*, *Pb-Sb*, *Pb-Cu*. Die Mengenverhältnisse der Metalle sind meist so gewählt, daß ein genaues oder angenähertes Eutektikum resultiert. In allen Fällen wird Supraleitfähigkeit gefunden. Durch Zusatz von *Au* oder *Cu* wird die Temp., bei der die Supraleitfähigkeit einsetzt, meist herabgesetzt, durch *Bi*, *Sb*, *As*, *P* fast immer erhöht. (Trans. Roy. Soc. Canada [3] **24**. Sect. III. 53—61. Mai 1930. Phys. Lab., Univ. of Toronto.)

EISENSCHITZ.

Otto Redlich, *Das Volumen von Elektrolytlösungen*. Eine wichtige Folgerung aus der DEBYE-HÜCKEL'SCHEN Theorie der starken Elektrolyte ist nach Ansicht des Vfs. bisher nicht beachtet worden: das partielle molare Volumen verd. Lsgg. ist eine lineare Funktion der Wurzel aus der Konz.; die Konstante dieser Funktion läßt sich aus der Kompressibilität des Lösungsm. u. der Druckabhängigkeit der DE. berechnen. Diese Beziehung ist sowohl in bezug auf die funktionelle Abhängigkeit, als auch in bezug auf den Absolutwert der Konstanten mit vorliegenden Daten in guter Übereinstimmung. Es zeigt sich, daß frühere Extrapolationen des partiellen molaren Volumens auf unendliche Verdünnung mit einem großen Fehler behaftet sind. (Naturwiss. **19**. 251. 13/3. 1931. Wien, Inst. f. phys. Chem. an d. Techn. Hochsch.)

EISENSCHITZ.

L. v. Putnoky und B. v. Bobest, *Über den Oxydationsvorgang bei der Elektrolyse fluorwasserstoffsaurer Manganosalzlösungen*. Bei der anod. Oxydation solcher Lsgg. entsteht zuerst Manganfluorid, in welches der gesamte Manganogeh. der Lsg. umgewandelt sein muß, wenn dauernd Permangansäure vorhanden sein soll, welche an der Anode stets primär auftritt. Haben alle Manganionen die höhere Oxydationsstufe erreicht, so bleibt dann die Permangansäure bestehen u. ihre Menge wächst auf Kosten des Manganfluorids. Es wird eine analyt. Methode angegeben, mit deren Hilfe die Permangansäure durch eine oxydimetr. Titration bestimmbar ist. Die Richtigkeit dieser Methode wurde durch Überführung der Permangansäure in *Ca(MnO₄)₂* u. Best. ihrer Menge erwiesen. (Ztschr. Elektrochem. **37**. 156—63. März 1931. Budapest, Techn. Hochsch., Anorgan. Chem. Lab.)

SCHUSTERIUS.

G. Raymond Hood und Francis C. Krauskopf, *Zusammenhang von Überspannung und Reduktionsfähigkeit von H₂ an bestimmten Metalloberflächen*. Vff. messen die Überspannung von H₂ an Cu, Fe, Ag, Ni, Pt, Cd, Sn, Zn u. bestimmen gleichzeitig das Ausmaß der kathod. Red. von KClO₃. Bei hoher Überspannung findet stärkere Red. statt als bei niedriger. Vff. schreiben die Red.-Wrkg. H-Atomen zu. (Journ. physical Chem. **35**. 786—96. März 1931. Univ. of Wisconsin.) SACHSSE.

Maurice Ewing, *Die elektrische Polarisation von Elektroden*. (Vgl. C. 1930. II. 2485.) Die Polarisation eines Elektroden wird derart bestimmt, daß er an einer Ebene senkrecht zu den Kraftlinien gebrochen u. die Ladung an der neuen Oberfläche gemessen wird. (Physical Rev. [2] **37**. 463. 15/2. 1931. Lehigh, Univ.) EISENSCHITZ.

R. Saxon, *Elektrolytisches Wasser als Säure*. (Vgl. C. 1931. I. 1562.) Vf. diskutiert den Unterschied zwischen gewöhnlichen chem. Rkk. u. elektrolyt. Rkk. u. empfiehlt für elektrolyt. Rkk. eine Schreibweise, bei der das + -Zeichen durch / ersetzt wird u. die an den Elektroden freiwerdenden Elemente von einer) umschlossen werden. In dieser Schreibweise werden die elektrolyt. Vorgänge in einer NaCl-Lsg. folgendermaßen dargestellt:

stromlos:)HOH + NaCl HOH + NaCl

mit Strom: H) OHNa/ClH OHNa(Cl).

In einem zweiten Teil behandelt Vf. die Wrkg. von elektrolyt. W. auf Metallanoden. Bei Verwendung einer *Cu-Anode* entsteht an der Kathode H₂, an der Anode zeigt sich keine Gasentw. In der Elektrolytsg. bildet sich zuerst weißes *Cu-(II)-Hydroxyd*, das allmählich in grünes *Cu-(I)-Hydroxyd* umgewandelt wird. In der Schreibweise des Vf. wird dieser Vorgang folgendermaßen dargestellt

weißes Hydroxyd, H)OHH/OHH/(OHCu;

grünes Hydroxyd, HH)OHH/OHH/(OHOHCu.

Das gewöhnliche W., HOH, ist von dem elektrolyt. OHH zu unterscheiden. Nach einiger Zeit wird die Fl. in der Zelle oben gelbbraun, tiefer bläulich, noch tiefer violett; das letztere ist nicht so deutlich wie bei der Methode der kolloiden Scheidewand (l. c.). Zuletzt erscheint *Cu* an der Basis der Kathode. (Chem. News **142**. 49—50. 23/1. 1931.) WRESCHNER.

R. Saxon, *Elektrolytische Bildung von Hydroxyden und Wasserstoff. Eisen*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. untersucht die Vorgänge bei der Elektrolyse von W. mit *Fe-Anode* u. Pt (oder C)-Kathode; ein wassergefülltes Siederohr über der Kathode dient zum Auffangen des entwickelten H₂; an der Anode zeigt sich keine Gasentw. Gleich nach Einschalten des Stromes (240 Volt) nimmt die Fl. eine bräunliche Färbung an, die allmählich dunkler wird, rotbraune, durchsichtige Flocken sammeln sich oben im Siederohr; die Fl. wird allmählich grünlich, dann olivgrün u. trägt einen Schaum von rotbraunem Hydroxyd; durchsichtige, grüne Fasern breiten sich aus, endlich wird die Fl. ganz grün u. gallertartig, nur nicht am Boden des Gefäßes u. im Siederohr, wo sie farblos ist. Die grüne Substanz ist *Ferrihydroxyd*, dieses muß unter Luftabschluß gesammelt werden, da es leicht oxydiert. Die braune Fl. am Anfang gibt keine Rk., die auf gel. Fe hinweist, das Fe ist vermutlich in kolloidem Zustand u. reagiert erst nach Säurezusatz. Das zuerst gebildete *Ferrihydroxyd* wird zu *Ferrihydroxyd* reduziert, aber nur durch naszierenden H, im Siederohr bleibt *Ferrihydroxyd* erhalten. Zwei positive Elemente, Fe u. H, wirken anziehend auf OH; H überwiegt nur in statu nascendi. (Chem. News **142**. 85. 6/2. 1931.) WRESCHNER.

R. Saxon, *Elektrolytische Bildung von Hydroxyden*. (Vgl. vorst. Ref.) Bei der Elektrolyse von W. mit *Co-Anode* zeigen sich folgende Erscheinungen: Die Fl. nimmt eine blaßblaue Färbung an; blaugrüner Schaum schwimmt an der Oberfläche des Kathodenrohres, vermutlich *Co(OH)₃*; es bildet sich apfelgrüner Schaum, braunroter Schaum, dann rotbraune Flocken überall in der Lsg., *Co(OH)₂*. Braune u. schwarze Oxydmassen, *Co₂O₃* u. *CoO* erfüllen zuletzt die Lsg. Eine ähnliche Hydroxyd- u. Oxydreihe erhält man unter entsprechenden Bedingungen bei Verwendung einer *Ni-Anode*: Ein apfelgrüner Film bildet sich in dem Kathodenrohr, dieser Verb. entspricht ein höherer OH-Geh. als *Ni(OH)₂*. Es folgt ein braungrüner Schaum, *Ni(OH)₂*. Auf schwarze, schwimmende Fasern von *Ni₂O₃* folgt schnell grünes *NiO*. (Chem. News **142**. 149—50. 6/3. 1931.) WRESCHNER.

N. S. Akulov, *Zur Theorie der Magnetisierungskurve von Einkristallen*. (Vgl. C. 1931. I. 2179.) Die Ummagnetisierung einer ferromagnet. Substanz kann man sowohl als Drehung des Magnetisierungsvektors in jedem Volumelement, als auch als Umkehrung der Intensität des Vektors bei gleichhaltener Richtung auffassen. Während die

älteren ferromagnet. Theorien sich ausschließlich auf den ersten Vorgang stützten, hat Vf. auch den 2. Vorgang herangezogen u. konnte dadurch Schwierigkeiten der älteren Theorie überwinden. Vf. berechnet aus derselben Voraussetzung die Magnetisierungskurve eines kub. Einkrystals für Feldstärke parallel zur Raumdiagonale u. Flächen-diagonale. Die Übereinstimmung mit den entsprechenden Magnetisierungskurven von *Fe* ist gut. Die Rechnungen enthalten keine willkürlichen Konstanten. (Ztschr. Physik 67, 794—807. März 1931. Königsberg, II. Phys. Inst.) EISENSCHITZ.

J. H. van Vleck, *Zur Theorie der magnetischen Suszeptibilität der Salze der Eisen-gruppe*. Der Paramagnetismus der Ionen in der Eisen-gruppe muß als spin-Magnetismus interpretiert werden. Dies würde erfordern, daß die zwischenatomaren Kräfte das Bahnmoment unterdrücken. Vf. zeigt, daß das bei der gewöhnlichen Größenordnung u. höchstens rhomb. Symmetrie der zwischenatomaren Kräfte in der Tat der Fall ist. Damit der spin frei einstellbar ist, muß die Wechselwirkungsenergie des Ions mit seinen Nachbarn von der Größenordnung 0,1—1 V sein. Die Absorption in gel. *Fe*-Salzen ist damit in Übereinstimmung. (Physical Rev. [2] 37, 467. 15/2. 1931. Univ. of Wisconsin.) EISENSCHITZ.

Amelia Frank, *Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von Sm^{+++} und Eu^{+++}* . Berechnungen der Suszeptibilität nach der Theorie von VAN VLECK u. Vf. (vgl. C. 1930. I. 3015) geben bei Eu^{+++} u. Sm^{+++} im Bereich von 14—1000° absol. befriedigende Übereinstimmung mit der Erfahrung. (Physical Rev. [2] 37, 467. 15/2. 1931. Univ. of Wisconsin.) EISENSCHITZ.

O. Stierstadt, *Die elektrische Widerstandsänderung von reinstem Elektrolyteisen in transversalen Magnetfeldern*. (Vgl. C. 1930. II. 699; 1931. I. 903.) Messungen der Widerstandsänderung reinen Eisens im transversalen u. longitudinalen Magnetfeld bei magnet. Induktionen bis 30000 u. Zimmertemp. Der Widerstand nimmt mit der longitudinalen Magnetisierung zu, mit der transversalen ab. Der Effekt ist wegen der starken magnet. Anisotropie in hohem Maße vom Krystallisationszustand abhängig. Der Vergleich mit Messungen anderer Autoren unter verschiedenen Vers.-Bedingungen gibt ein kompliziertes Bild. Vf. meint, daß es möglich ist, das ganze Erscheinungsgebiet durch Überlagerung zweier Effekte zu beschreiben: der bei allen Metallen im Längs- u. Querfelde auftretenden Widerstandszunahme u. eines spezif. ferromagnet. Effektes, der wahrscheinlich immer Widerstandsabnahme liefert. Diese Vorstellung ist qualitativ in Einklang mit der beobachteten Temp.-Abhängigkeit. (Ztschr. Physik 67, 725—42. März 1931. Göttingen, Inst. f. angewandte Elektrizität d. Univ.) EISENSCHITZ.

F. L. Meara, *Magnetische Suszeptibilitäten einiger binärer Legierungen*. Vf. mißt die Suszeptibilität einiger Reihen binärer Legierungen als Funktionen der Zus. In der Reihe *Sb-Cd* u. *Sn-Tl* zeigt sich die Bldg. je einer äquimolaren Verb. In der Reihe *Tl-Sb* hat der Diamagnetismus bei 18% *Sb* ein Minimum, in der Reihe *Pb-Sb* bei 50%. In der Reihe *Zn-Cd* ergibt sich, daß die Metalle bei niederen Konz. ineinander l. sind u. im Zwischengebiet ein mechan. Gemenge bilden. Ferner wird die Reihe *Sb-Sn* untersucht. (Physical Rev. [2] 37, 467. 15/2. 1931. Ohio, State Univ.) EISENSCHITZ.

R. H. Clark und K. R. Gray, *Die Addition von Bromwasserstoff an Allylbromid im magnetischen und im elektrostatischen Feld*. Vff. lassen *HBr* in Eisessig mit Allylbromid reagieren, wobei einmal ein Magnetfeld von 14 300 Gauß, das andere Mal kein äußeres Feld einwirkt. Die Rk.-Prodd. werden in folgender Weise analysiert: Essigsäure u. *HBr* werden mit *W.* ausgewaschen; nach Trocknung mit $CaCl_2$ wird Allylbromid (Kp. 70°) von den Dibromiden (Kp. 141 u. 165°) abdest. Die Dibromide werden dann mittels H_2SO_4 vom restlichen Allylbromid befreit, mit sehr verd. Soda gewaschen, getrocknet u. dest. Ihre Zus. aus Propylenbromid ($CH_3CHBrCH_2Br$) u. Trimethylenbromid ($CH_2BrCH_2CH_2Br$) wird refraktometr. ermittelt. Die Brechungsindices der beiden Komponenten werden hierfür neu gemessen; n_D^{20} beträgt für Propylenbromid 1,519 04, für Trimethylenbromid 1,522 92. Es ergibt sich, daß sowohl die Ausbeute an Dibromiden, als auch das Mengenverhältnis der beiden Dibromide bei Einw. eines Magnetfeldes sich stark ändert. — CCl_4 erwies sich für diese Verss. als Lösungsm. ungeeignet, da darin die Addition nur zu Trimethylenbromid führt. (Trans. Roy. Soc. Canada [3] 24. Sect. III. 111—14. Mai 1930. Vancouver, Chem. Lab., Univ. of British Columbia.) EISENSCHITZ.

R. H. Clark und R. M. Archibald, *Die Einwirkung von Salpetersäure auf Benzoesäure im magnetischen und im elektrostatischen Feld*. Auf Grund einer „Elektronentheorie der Valenz“ meinen die Vff., daß manche *Bzl.*-Derivv. „elektron. tautomer“ sein können,

u. daß es möglich wäre, das Mengenverhältnis der Tautomeren durch ein Magnetfeld zu beeinflussen. Zu dem Zweck untersuchen sie die Nitrierung von *Benzoessäure*, die bekanntlich alle 3 möglichen Mononitroderiv. liefert. Sie lassen die Rk. einmal ohne äußeres Feld vor sich gehen, einmal im Magnetfeld von 2300 Gauß u. einmal im elektr. Feld, dessen Stärke mit 10 000 V/cm angegeben wird. Ein Einfluß der Felder ist nicht feststellbar. (Trans. Roy. Soc. Canada [3] 24. Sect. III. 121—24. Mai 1930. Vancouver, Chem. Lab., Univ. of British Columbia.)

EISENSCHITZ.

A. B. Bryan und **C. W. Heaps**, *Messung der Magnetostriktion mittels einer Schwebungsmethode*. Mittels der früher beschriebenen Apparat (vgl. C. 1930. I. 3015) wird die Magnetostriktion von *Ni*, *Fe*, *Magnetit*, *Hämatit*, *Bi* gemessen. Die Längenänderung in der Feldrichtung stimmt bei *Fe* u. *Ni* mit bekannten Werten überein, ist bei *Bi* unmeßbar klein. Magnetit dehnt sich in 2, kontrahiert in einer Orientierung u. zeigt keine Hysteresis. *Hämatit* dehnt sich in 2 Orientierungen. (Physical Rev. [2] 37. 466—67. 15/2. 1931. Rice Inst.)

EISENSCHITZ.

F. Bourion und **E. Rouyer**, *Kryoskopische Untersuchung des Paraldehyds in Lösungen von Calciumchlorid und Strontiumchlorid*. Frühere Unterr. der Vf. (vgl. C. 1931. I. 1231) wurden mit CaCl_2 - u. SrCl_2 -Lsgg. fortgesetzt. In 0,25 mol. CaCl_2 -Lsg. $K_c = 22,40$, in 0,6125 mol. CaCl_2 $K_c = 27,67$. In 0,25 SrCl_2 $K_c = 23,00$, in 0,6125 mol. SrCl_2 $K_c = 28,53$. Das Paraldehydmol. ist in diesen Lsgg. völlig stabil. Die nach der direkten Methode gemessenen kryoskop. Konstanten zeigen nur geringe Abweichungen (höchstens 5%) von den Werten von TUTTLE (vgl. C. 1931. I. 235), die nach einer indirekten Methode erhalten wurden. (Compt. rend. Acad. Sciences 192. 557—59. 2/3. 1931.)

WRESCHNER.

F. Burriel, *Physikalisch-chemische Untersuchung einiger bei gewöhnlicher Temperatur fester organischer Verbindungen, die als Temperaturstandards vorgeschlagen werden*. Als Fixpunkte zur Kalibrierung von Thermometern wurde F. u. Kp. folgender sorgfältig gereinigter Substanzen bestimmt: *Salol*, F. 41,68°; *Benzophenon*, F. 47,85°, Kp. 305,9°; *Naphthalin*, F. 80,06°, Kp. 217,96°; *Benzoessäure*, F. 122,45°, Kp. 250,0°, *Phthalsäureanhydrid*, F. 131,60°, Kp. 285,1°; *Mannit*, F. 166,00°; *Anthracen*, F. 216,0°, Kp. 339,9°; *Carbazol*, F. 240,3°, *Anthrachinon*, F. 284,8°, Kp. 376,8°. D. (im fl. Zustand), Viscosität, Oberflächenspannung u. Verbrennungswärme dieser Verb. wurden ebenfalls untersucht. Die in zahlreichen Tabellen zusammengestellten Meßergebnisse werden mit den unvollständigen u. sich oft widersprechenden Angaben der Literatur verglichen. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 29. 89—125. Febr. 1931. Brüssel, Univ. „Bureau des Étalons Physico-Chimiques“.)

WRESCHNER.

A. Grebel, *Verbrennungsprozeß pulverisierter Kohle*. Feingepulverte Kohlen mit einem Feuchtigkeitsgeh. von ca. 1% entzünden sich bei charakterist. Temp., die von 700—800° u. über 900° variieren, die Temp. entsprechen dem maximalen Freiwerden von H_2 bei der fraktionierten trockenen Dest. Diese Übereinstimmung bestärkt die Ansicht des Vf., daß die Entzündung der Kohlen in Ggw. von W.-Dampf mit der Entflammung des freiwerdenden H_2 beginnt. Die Verkohlung, die nicht augenblicklich eintritt, wird im Anfang des Umlaufes der leuchtenden Flamme fortgesetzt; die Oxydation durch primäre, dann durch stufenweise zugesetzte sekundäre Luft wirkt zuerst auf H_2 , dann auf die Kohle, die anfangs in CO verwandelt wird. Wenn der Koks genügend formiert u. glühend ist, zersetzt er das hygroskop. W. u. das Bldg.-W. u. gibt Wassergas von hoher Temp. ($\text{CO} + \text{H}_2$) gemischt mit Gas von niedriger Temp. ($\text{CO}_2 + 2\text{H}_2$). Beim Luftzutritt bildet sich zuerst Luftgas ($\text{CO}_2 + 2\text{N}_2$), dann immer mehr Rauch ($\text{CO}_2 + 4\text{N}_2$). Wenn die Flamme nicht mehr leuchtend u. reduzierend ist, wird die Verbrennung vollendet; der N_2 -Geh. hat sein Maximum erreicht, CO_2 überwiegt das CO , das bei geringem Luftüberschuß fast völlig verschwindet. Eine aus den analyt. Ergebnissen von FNK (Die Heizung von Dampfkesseln mit gepulverter Kohle, Chiron, Paris 1930) zusammengestellte graph. Darst. bestätigt die Anschauungen des Vf. (Compt. rend. Acad. Sciences 192. 567—69. 2/3. 1931.)

WRESCHNER.

Heinrich Blasius, Wärmelehre. Physikal. Grundlagen vom techn. Standpunkt. Hamburg: Boysen & Maasch 1931. (VIII, 232 S.) gr. 8°. M. 6.—; geb. M. 7.50.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

Georg Wiegner und **E. Walter Russell**, *Über die Bestimmung der Teilchenzahlen in Solen durch Auszählen im Ultramikroskop*. Die Teilchenzahlen in Gold- u. Silbersolen werden mit dem Spaltultramikroskop gezählt. Wird die Zählordnung der Netz-

quadrate period. variiert, so entfällt auf jedes der 18 Netzquadrate dieselbe Teilchenzahl, nicht aber, wenn in immer gleicher Ordnung durchgezählt wird. — Wenn einmal nur das mittlere Netzquadrat, sonst alle Quadrate gezählt werden, so findet man im mittleren Quadrat nur 72% der mit der zweiten Zählmethode gewonnenen Werte. — Die Reihenfolge, in welcher die Quadrate durchgezählt werden, hat keinen Einfluß auf die Teilchenzahl. — Verschiedene Beobachter finden die gleichen Werte. — Werden die Einzelmessungen durch einen Morseschreiber anstatt durch Diktat registriert, so zählt man meist zu viel Teilchen. — Ermüdungserscheinungen wirken sich nur bei Verwendung des Morseschreibers aus. — In polydispersen Solen, deren Teilchenradien sich stark voneinander unterscheiden, zählt man infolge von Überstrahlungen zu wenig Teilchen. Die polydispersen Sole wurden durch Vermischen monodisperser hergestellt. — Die beste Spalttiefe betrug 9 μ . (Kolloid-Ztschr. 52. 1—18. Juli 1930. Zürich, Agrikulturchem. Inst. d. Techn. Hochsch.) R. SCHMIED.

Georg Wiegner und E. Walter Russell, *Über die Bestimmung der Teilchenzahlen in Solen durch Auszählen im Ultramikroskop*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Technik des Auszählens im Spaltultramikroskop wird an geschützten Goldsolen studiert. Es wird empfohlen, alle 16 Quadrate nacheinander durchzuzählen. Die Solkonz. soll so gewählt werden, daß bei kleinen Teilchen nicht mehr als 0,6, bei größeren nicht mehr als 0,4 auf jedes Quadrat entfallen. Die Zählgenauigkeit wird beeinträchtigt, wenn das Sol sehr polydispers oder das Gesichtsfeld sehr hell beleuchtet ist. Verschiedene Beobachter fanden übereinstimmende Zahlen. — Die Berechnung der gesamten Teilchenzahl ist mit dem großen Fehler (10—15%) behaftet, der die Best. des Zählvol. mit sich bringt. (Kolloid-Ztschr. 52. 189—201. Aug. 1930.) R. SCHMIED.

R. Fricke und L. Havestadt, *Beobachtungen zum dielektrischen Verhalten disperser Systeme*. (Vgl. C. 1930. I. 3646.) Die Unters. hatte als Ziel die Feststellung, ob eine Beeinflussung der DE. durch Strukturldg., d. h. durch Ausflockungs- u. Thixotropieerscheinung beobachtet werden kann. Eine kolloidale Aluminiumhydroxydls. wurde mit steigenden Mengen NaOH versetzt. Es zeigte sich ein stetiges Abfallen der DE. mit steigendem Laugenzusatz. Eine Unstetigkeit war auch bei Beginn der Ausflockung nicht zu bemerken, vor welcher eine Thixotropie nicht beobachtet wurde. Eine anod. wandernde Zinnsäurels. wurde bei steigendem Säurezusatz immer stärker viscos, wobei sie ganz thixotropen Charakter erhielt. Die DE. fiel, aber mit zunehmender Dickflüssigkeit stetig langsamer, um dann beim Einsetzen der Ausflockung, wobei kurz vorher das Sol seine Thixotropie verlor, wieder schneller zu fallen. Es hat den Anschein, als ob die Thixotropie dem Fallen der DE. bei Verminderung der Oberflächenladung entgegenwirke, also gut polarisierbare Oberflächen schüfe, während bei der Flockung die DE. durch Verminderung der polarisierbaren Oberflächen stark abfällt. Bei einer ruhig stehenden 1,8% Gelatinelsg. fällt die DE. mit der Zeit bis zur Erstarrung. Dieser Vorgang kann durch Schmelzen der Lsg. wieder rückgängig gemacht werden. Zur Erklärung des Widerspruchs mit dem vorigen Vers. wird die Erklärung vorgeschlagen, daß die Thixotropie nur dort verringernd auf die DE. wirke, wo irgendwie langgestreckte Kolloidteilchen vorliegen, die durch Ausldg. des thixotropen Zustandes an Orientierungsfähigkeit verlieren. Aus dem in manchen Punkten noch widerspruchsvollen Verh. der Suspensionen u. Sole kann man schon so viel erkennen, daß die von SZEGVARI u. WIGNER (C. 1924. I. 286) gegebene Stäbchentheorie nicht anwendbar ist, weil sie Unabhängigkeit der DE. von Dispersitätsgrad u. Aufladung verlangt. Eine unerlaubte Annahme bei der Ableitung scheint Vff. vor allem die zu sein, daß die DE. des W. in der Zone der elektrokinet. Doppelschicht gleich der des W. schlechthin gesetzt wird. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 196. 120—28. 14/2. 1931. Münster i. W., Univ., Chem. Inst. u. Greifswald, Univ., Chem. Inst.) SCHUSTERIUS.

Eichi Iwase, *Studien über die Koagulation von von Weimarnschen Aur-Solen*. II. (I. vgl. C. 1929. II. 1140.) Die Abhängigkeit der Beständigkeit der VON WEIMARNschen Formaldehyd-Goldsole von der zur Herst. verwendeten KOH- u. Formaldehydmenge wird an den Flockungswerten u. an der Farbe der resultierenden Sole festgestellt. Wichtiger als die Formaldehydmenge ist die KOH-Menge. Man erhält unbeständige violette bzw. blaue Sole bei einer zu geringen Menge an Reduktionsmittel u. Lauge, u. bei zu großer Laugenmenge; orangerote Sole, wenn die KOH-Menge so bemessen ist, daß neutrale oder schwach saure Lsgg. resultieren. (Scient. Papers Inst. physical. chem. Res. 14. 1—11. 15/7. 1930.) R. SCHMIED.

L. A. Richards, *Strömung von Flüssigkeiten durch poröse ungesättigte Medien*.

Vf. berichtet über Verss. über den Widerstand von Ton, Sand usw. gegen W., welches unter dem Einfluß der Schwerkraft u. der Capillarität durch die Poren strömt. (Physical Rev. [2] **37**. 461. 15/2. 1931. Cornell Univ.)
EISENSCHITZ.

S. Goig, *Daten über das Meniskusvolumen und die Capillardepression des Quecksilbers in Glasrohren von engem Durchmesser*. Vf. gibt eine Tabelle für das Meniskusvol. des Hg bei 0,5—6,0 mm Rohrdurchmesser u. 0,1—1,1 mm Kuppenhöhe (Werte um je 0,1 mm zunehmend), ferner eine Tabelle der Capillardepression des Hg in Glasrohren von 2,0—6,0 mm bei Kuppenhöhen von 0,2—1,2 mm, jeweils in Abständen von 0,2 mm. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. **29**. 189—92. März 1931. Genf, Univ. u. Valencia.)
R. K. MÜLLER.

B. Hostinsky, *Über die Diffusionstheorie*. Mathemat. Ableitungen. (Compt. rend. Acad. Ciencias **192**. 546—48. 2/3. 1931.)
WRESCHNER.

M. Crespi und **E. Moles**, *Die Adsorption von Gasen an Glaswänden*. VIII. Chlorwasserstoffgas. (VII. vgl. C. **1931**. I. 242.) Nach der früher beschriebenen Methode untersuchten Vff. die Adsorption von HCl an den Wänden des Glaskolbens zur Best. der M. des n. Liters u. am App. zur Best. der Kompressibilität; die durch das Hahn-fett festgehaltene Gasmenge wurde experimentell bestimmt u. abgezogen. In Übereinstimmung mit der Theorie von MC BAIN u. mit den Erfahrungen der Vff. an anderen Gasen ließ sich auch bei HCl die Existenz einer Absorption (feste Lsg. des Gases an der Glasoberfläche) neben der wahren Adsorption bestätigen. Der Verlauf beider Prozesse nebeneinander läßt sich durch die FREUNDLICHsche Adsorptionsgleichung gut ausdrücken. Bei 760 mm Druck u. Verwendung eines 1 Liter-Kolbens betrug die Korrektur für die M. des n. Liters $-1,75 \cdot 10^{-4}$ g. Die Ergebnisse anderer Autoren werden diskutiert. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. **29**. 146—57. Febr. 1931. Madrid, Physikal. Inst.)
WRESCHNER.

Morisô Hirata, *Experimentelle Studien über Adsorption mit Hilfe von Röntgenstrahlen*. Das Röntgendiagramm von Cocosnußkohle, die n-Propylalkohol oder Isopropylalkohol adsorbiert hat, ist nicht nur eine Überlagerung der Beugungsbilder der beiden Substanzen; das läßt auf Strukturänderungen schließen. — Adsorbierter CS₂ zeigt diesen Effekt nicht. (Scient. Papers Inst. physical. chem. Res. **14**. 71—89. 20/8. 1930.)
R. SCHMIED.

B. Anorganische Chemie.

J.-J. Trillat und **J. Forestier**, *Untersuchung über die Struktur des plastischen Schwefels*. Sorgfältig gereinigter S (frei von Spuren fremder Dämpfe) wurde bis zum Kp. erhitzt, in W. von 15° gegossen u. dann schnell u. stark gedehnt (zu Fäden von ca. 0,5 mm Durchmesser). In diesem Zustand verliert der S einen Teil seiner Durchsichtigkeit u. fast seine ganze Elastizität, langsamem Zug setzt er viel größeren Widerstand entgegen als vor der Dehnung. Ähnliche Umwandlungen findet man beim FEUCHTER-Kautschuk u. bei gedehnten Cellulosefilmen. Unter dem Polarisationsmikroskop zeigt der vor der Dehnung amorphe S nach der Dehnung den Charakter einer kristallinen Faser, deren eine opt. Achse der Dehnungsrichtung parallel ist; mkr. Unters. der Bruchfläche des gedehnten Fadens lassen ein Fibrillenagglomerat erkennen. Gleich nach der Dehnung aufgenommene Röntgenogramme (Faserdiagramme, hyperbol. Schichtlinien) zeigen, daß der gedehnte S nicht mehr amorph ist, u. daß eine bevorzugte Orientierung der Gitterbasen besteht. Die Struktur des gedehnten S variiert mit der Zeit, da die durch schnelle Dehnung erzielte kristalline Form wieder in die n. orthorhomb. Form übergeht. — Es wurde ferner beobachtet, daß Röntgenstrahlen eine beträchtliche aktivierende Wrkg. auf die Rekrystallisation des nicht gedehnten weichen S ausüben; nach einer Exposition von wenigen Minuten läßt sich schon eine Umwandlung im Polarisationsmikroskop beobachten. (Compt. rend. Acad. Sciences **192**. 59—561. 2/3. 1931.)
WRESCHNER.

Robert Schwarz und **Paul Royen**, *Über den Einfluß elektrischer Entladungen im Siemensrohr auf Schwefeldampf*. (Vgl. C. **1930**. I. 955.) In einem SIEMENS-Elektrisorator, der sich in einem Röhrenofen befand, wurde bei 465° in Ar-Atmosphäre S dem Einfluß von stillen elektr. Entladungen ausgesetzt. An einem Differentialmanometer nach SMITS (Ztschr. physikal. Chem. **39** [1902]. 385) wurde eine positive Dilatation beobachtet, die aber auf die bei der elektr. Behandlung auftretende Temp.-Erhöhung zurückzuführen ist. Die Diskussion zeigt, daß eine relative Kontraktion stattgefunden hat. Eine Spaltung in Atome ist ausgeschlossen, aber eine Annahme einer S₂-Bldg.

ist nicht von der Hand zu weisen, wenn auch für die Berechnung der komplizierten Gleichgewichtsverhältnisse die Anwendung noch nicht bekannter physikal. Konstanten notwendig ist. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 196. 1—10. 14/2. 1931. Frankfurt a. M., Univ., Chem. Inst.) SCHUSTERIUS.

Bruno Blaser, *Die Autoxydation des Phosphors in Kohlenstofftetrachloridlösung.* (Vorl. Mitt.) 2—5 g feinverteiltes P mit 100 ccm CCl_4 übergossen reagiert mit Sauerstoff beim Schütteln unter starkem Leuchten. Bei 30—40° werden in 30 Minuten 1000 ccm O_2 aufgenommen, bei 8—10° hört die Oxydation auf. Wenn die O_2 -Aufnahme 100 bis 200 ccm pro Stunde beträgt, so entsteht ein gelblichweißer außerordentlich hygroskop. Körper, der nach dem Waschen mit CS_2 u. Trocknen im Vakuumexsiccator weiß wird. Das Verhältnis P: O ist beim O_2 -Überschuß im Mittel 2: 3,2, bei P-Überschuß im Mittel 2: 2,96. Die Beimengungen sind bei 3 Proben bestimmt: C (1,97, 0,68, 0,44%), H (0,41, 0,25, 0,18%) u. Cl (4,04, 3,15 u. 1,82%). Mit W. reagiert das Prod. unter Feuererscheinung, es ist ziemlich lichtbeständig, zers. sich beim Erhitzen über 100° auf zu schmelzen. Vf. sieht diesen Körper als ein bisher unbekanntes Trioxyd, $(\text{P}_2\text{O}_3)_x$, des Phosphors an. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 614—19. 4/3. 1931. Berlin, Chem. Inst. d. Univ.) L. WOLF.

P. Villard, *Über die Reduktion der Sauerstoffverbindungen des Phosphors durch Wasserstoff.* Vf. läßt H_2 einwirken auf P_2O_5 , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, Na_3PO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Von diesen wird nur das $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ bis 1100° prakt. nicht reduziert, die anderen geben zwischen 700 u. 1200° als Red.-Prod. P. (Compt. rend. Acad. Sciences 191. 1035—38. 1/12. 1930.) L. WOLF.

M. Lemarchands und **C. Tranchat**, *Über die Reinigung des Dinatriumphosphats.* Vf. untersuchen das Gleichgewicht $[\text{Na}_2\text{HPO}_4]/[\text{Na}_2\text{SO}_4] = K$ u. finden, daß die Befreiung des Phosphats vom begleitenden Sulfat mit Hilfe von BaHPO_4 möglich ist. (Compt. rend. Acad. Sciences 192. 50—51. 5/1. 1931.) L. WOLF.

Robert Schwarz und **Paul Royen**, *Zur Frage nach der Existenz des Hyzons.* Zur Nachprüfung der Verss. von WENDT u. LANDAUER (C. 1922. I. 1270), welche in stillen elektr. Entladungen bei H_2 eine Kontraktion von 27% beobachteten u. daraus die Existenz eines triatomaren H_3 folgerten, wurden sehr sorgfältige dilatometr. Messungen in dieser Richtung unternommen. Dabei wurde festgestellt, daß H_2 während der Entladung eine reversible Kontraktion erfährt. Die so beobachtete negative Dilatation kann immer noch durch Wandabsorption in monomolekularer Schicht erklärt werden, wobei die gemessene Kontraktion ungefähr $\frac{3}{5}$ des Betrages für dichteste Packung ausmacht, wenn man 10^{16} Atome pro qcm annimmt. Die von WENDT u. LANDAUER gemessenen großen Werte der Kontraktion ließen sich nicht reproduzieren. Es besteht kein Anlaß, die Bldg. eines Mol. H_3 anzunehmen. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 196. 11—25. 14/2. 1931. Frankfurt a. M., Univ., Chem. Inst.) SCHUSTERIUS.

R. Brdička, *Untersuchungen über die Konstitution der wässrigen Lösungen von rosa und blauem Kobaltochlorid.* Teil II. *Spektrometrische Untersuchung.* (I. vgl. C. 1931. I. 46.) Die Absorptionsspektren wss. Lsgg. von Gemischen von Kobaltochlorid mit CaCl_2 werden durch eine spezielle automat. Methode registriert. Aus den Änderungen der Extinktionskurven der blauen Lsgg. wird abgeleitet, daß die charakterist. Absorption im Rot proportional ist der Konz. der Komplexe, aus denen sich Co an der tropfenden Hg-Elektrode reversibel niederschlägt. Die Änderung von Rosa zu Blau wird nach der FAJANSSCHEN Theorie der Deformierbarkeit erklärt, nach der das Halogenid-anion nur fähig ist, im Rot zu absorbieren, wenn es dadurch deformiert wird, daß es mit dem Co-Atom als $[\text{CoR}_2\text{Cl}_2]$, $[\text{CoR}_4\text{Cl}_2]$ oder $[\text{CoCl}_4]'$ koordiniert ist. (Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie 2. 545—57. Sept. 1930. Prag, Univ.) ELSTNER.

F. de Chaves, *Über die Wirkung von Schwefelsäure auf Kupfer.* Bei der Einw. von As-freier konz. H_2SO_4 auf Cu-Draht bei 54—55° werden folgende Prodd. erhalten: anhydr. CuSO_4 , ein Nd. von S, SO_2 u. ein schwarzer Nd., der 8,5% S, 69,7% Cu (Rest O oder H) enthält u. vermutlich ein stark bas. Cu-Sulfat darstellt, ohne jedoch einem der mineralog. bekannten bas. Cu-Sulfate in der Zus. nahezukommen. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 29. 177—81. März 1931. Córdoba, Mineralog. Lab. des andalus. Mus.) R. K. MÜLLER.

H. Paulsen-v. Beck, *Die Darstellung komplexer Bromderivate des 5-wertigen Wolframs.* Die Bromwolframite lassen sich analog wie die Chlorwolframite (vgl. COLLENBERG, C. 1918. II. 518) darstellen, indem man komplexe Wolframite (K_2 , NH_4 , Na-Oxalwolframit) mit Bromwasserstoffsäure (am besten 66%, spez. Gew. 1,87) versetzt u. durch doppelte Umsetzung die gewünschten Kationen einführt. Es exi-

stieren ebenso wie bei den Cl-Wolframiten die 3 Salzreihen: $\text{Me}^2(\text{WOBr}_5)$, $\text{Me}^1(\text{WOBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$, $\text{Me}^1(\text{WOBr}_4)$. Sie zeigen die gleiche Krystallform wie die Cl-Wolframite, aber eine Verschiebung des Farbtones nach Braungelb. Die Lsgg. sind grün. — VI. stellte I. $\text{Rb}_2(\text{WOBr}_5)$, II. $\text{Cs}_2(\text{WOBr}_5)$, III. $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})(\text{WOBr}_4)$, IV. $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}](\text{WOBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$ dar. Aus HBr , NH_4Br u. NH_4 -Oxalwolframit entstanden olivgrüne Oktaeder, die sich aber beim Trocknen rasch zersetzten. VI. nimmt an, daß sie aus $(\text{NH}_4)_2(\text{WOBr}_5)$ bestanden. — Die Br-Wolframite werden leicht hydrolysiert. In trockener CO_2 -Atmosphäre lassen sie sich unzersetzt aufbewahren. IV. zeigte sich gegen Hydrolyse am beständigsten. Die Umsetzung von Na-Oxalwolframit mit starker HF-Säure ergab violette Lsgg. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 196. 85—88. 14/2. 1931. Dresden, Techn. Hochschule.) ELSTNER.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Adolf Pabst, „*Streckung*“ und die Messung der Orientierung von Mineralien in Gesteinen. Besprechung der Entstehung von Faserquarz. (Amer. Mineralogist 16. 55—70. Febr. 1931.) ENSZLIN.

J. OrceI, Die Messung des Reflexionsvermögens opaker Mineralien mittels der photoelektrischen Zelle und ihre Anwendungen. (Vgl. C. 1929. I. 1030.) VI. erörtert die theoret. Grundlagen der benutzten Meßmethode, die darin besteht, daß die zu untersuchende Probe mit monochromat. Licht belichtet u. das Reflexionsvermögen für verschiedene Wellenlängen mittels der photoelektr. Zelle gemessen wird. Die an einer Reihe von Mineralien erhaltenen vorläufigen Meßergebnisse sind am Schluß der Arbeit aufgeführt. (Bull. Soc. Franç. Minéral. 53. 301—49. Jan./Juli 1930.) K. WOLF.

B. Gofner und **F. Mußgnug**, Die molekulare Einheit von Pyrosmalith. Aus vorliegenden chem. Analysen wird eine molekulare Einheit der Form $\text{Si}_3\text{O}_7(\text{Mn}, \text{Fe}) \cdot 3(\text{Mn}, \text{Fe})(\text{OH}, \text{Cl})_2$ wahrscheinlich gemacht. Die röntgenograph. Unters. ergibt: Γ_h , Raumgruppe D_{3d}^3 . $a = 13,44$, $c = 7,20$ Å. Für diese Gittergröße berechnet sich mit dem Mol.-Gew. 528,9 u. der D. 3,16 die zugehörige Zahl der Moll. zu $4,06 = \sim 4$. Damit dürfte die obige Formel einheit bewiesen sein. — Eine engere Beziehung zu Mineralien der Glimmer- u. Chloritgruppe ist weder im Achsenverhältnis noch in den Gitterkonstanten zu finden. Doch ist für *Dioplas* eine gewisse Ähnlichkeit mit Pyrosmalith in der Verteilung der O-Atome u. OH-Gruppen anzunehmen. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristalchem. 76. 525—28. März 1931. München.) SKALIKS.

Ch. Mauguin, Die Krystallzelle der Chlorite. Die echten Chlorite haben eine rhomboedr. Elementarzelle, deren binäre Achse bei Pennin $3,08$ Å, bei Leuchtenbergit $3,07$ Å u. bei Grochanit $3,06$ Å ist. Die ternäre Achse hat die Dimensionen 43 Å, bzw. $42,45$ Å bzw. $42,45$ Å u. die Dicke des Elementarblättchens beträgt $14,33$ Å, bzw. $14,15$ Å bzw. $14,15$ Å. Die Zelle des Amesit ist ein reguläres hexagonales Prisma, dessen Höhe ebenfalls 14 Å beträgt, während die Diagonalen der Basis $3,09$ bzw. $5,33$ Å betragen. Eine Elementarzelle würde danach nur 6 O-Atome u. die dazugehörigen elektropositiven Elemente enthalten. Diese Elementarzelle muß aber dreimal größer sein. Diese Vergrößerung muß durch Verdreifachung der binären Achse erfolgen, so daß die wahre Elementarzelle die Dimensionen $a = 5,32$ Å, $b = 9,21$ Å u. $c = 14$ Å besitzt. Die Summenformel der Chlorite ist $\text{Si}_3\text{Al}_2\text{Mg}_6\text{H}_8\text{O}_{18}$, worin Al durch Fe^{III} u. Mg durch Fe^{II} ersetzt werden kann. Eine weitere Vertretung ist $\text{Al}_2 \rightarrow \text{SiMg}$ bzw. $\text{SiMg} \rightarrow \text{Al}_2$. Die Thuringer passen mit ihrem hohen Geh. an Fe nicht in diese Reihe. Die mutmaßliche Verteilung der O-Atome wird noch behandelt. (Bull. Soc. Franç. Minéral. 53. 279—300. Jan./Juli 1930.) ENSZLIN.

L. H. Borgström, Chemismus der Skapolithe. Grundlage der Unters. sind die vielen publizierten Skapolithanalysen. — Die Skapolithe sind isomorphe Mischungen vom Typus $3\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{NaCl}$, worin das Albitmolekül, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, von einem Anorthitmolekül, $\text{CaAlSi}_2\text{O}_8$, vertreten wird. Insoweit ist die klass. Hypothese TSCHERMAKS gültig. Statt NaCl kann CaCO_3 , CaSO_4 , CaCl_2 , $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3$ oder $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4$ eintreten. Na u. Ca ersetzen sich hier Atom für Atom, nicht Valenz für Valenz. Ein Oxydmejonit existiert nicht. Die Skapolithe mit viel Albit enthalten im allgemeinen mehr Cl u. mehr Na im Salzteil als die anorthitreicheren. — Die Formeln der Skapolithkomponenten sind: $3\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{NaCl} = \text{Chlormarialith}$; $3\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaCO}_3 = \text{Carbonatmejonit}$; $3\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaSO}_4 = \text{Silvalith}$ (oder Sulfatmejonit); $3\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 \cdot \frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4 = \text{Sulfatmarialith}$; $3\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 \cdot \frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Carbonatmarialith}$; 3CaAl_2 .

$\text{Si}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 = \text{Chloridmejonit}$. — Da aber isomorphe Variationen im Salzteil z. T. unabhängig von den Variationen im Silicattteil sind, sind auch Verbb. wie $3 \text{NaAlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{CaCO}_3$ oder $3 \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_4$ denkbar. Verbb. mit $\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_4$ oder $\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3$ enthalten nur etwa halb so viel SO_3 oder CO_2 als Verbb. mit CaSO_4 oder CaCO_3 , weshalb solche Skapolithe, wenn deren Analysen nach der alten (unrichtigen) Formel, 3 Silicat $\cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ resp. 3 Silicat $\cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$, berechnet wurden, immer zu wenig Säure ergaben u. daher irrthümlicherweise zu der Annahme eines Oxydmejonits führten. — Der meist unbedeutende W.-Geh. der Skapolithe ist in der Unters. nicht diskutiert. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 76. 481—99. März 1931. Helsingfors.)

SKALIKS.

F. Machatschki, *Zu P. Niggli's Turmalin-formel in seiner Arbeit „Stereochemie der Krystallverbindungen. III.“* Die von NIGGLI (vgl. C. 1931. I. 411) vorgeschlagene Turmalin-formel $(\text{Si}_2\text{O}_7\text{B})\text{R}_7^{1-}$ ist mehr unbestimmt als nötig u. ist aus verschiedenen Gründen unwahrscheinlich. Vf. schlägt die Formel $[\text{Si}_6\text{O}_{27}\text{B}_3]\text{Al}_3\text{Mg}_3 \cdot \text{CaMg}(\text{OH}, \text{F})_4$ vor, in welcher sich noch die in Silicaten üblichen isomorphen Vertretungen im Sinne der Formelschreibung $(\text{Si}_6\text{O}_{27}\text{B}_3)\text{Y}_6 \cdot \text{XY}(\text{OH}, \text{F})_4$ auswirken können. Ferner kommt teilweiser Ersatz von O durch OH u. F u. umgekehrt in Frage. Diese Formel würde die Turmaline unter die von Vf. als Doppelstrukturen bezeichneten Silicattypen verweisen. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 76. 475—76. Febr. 1931. Tübingen, Mineralog. Inst.)

SKALIKS.

P. Niggli, *Bemerkung zur vorstehenden Mitteilung von F. Machatschki*. Vf. geht mit den neuen Vorschlägen von MACHATSCHKI (vgl. vorst. Ref.) vollkommen einig. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 76. 476. Febr. 1931.)

SKALIKS.

L. Cayeux, *Überzug der Kiesel aus der Kreide*. Die Kiesel aus der Kreide sind häufig mit einem bis 1 cm dicken Überzug versehen, welcher 1. aus Chalcedon u. Erbsenstein-kügelchen, 2. aus Chalcedon u. kalkreichem Opal, 3. aus Chalcedon u. entopalisier-tem Opal u. 4. aus Chalcedon u. entopalisier-tem stark kreidigem Opal besteht. Daneben können noch alle Arten Übergänge vorkommen. Vermutungen über die Entstehung dieser Überzüge. (Bull. Soc. Franç. Minéral. 53. 60—72. Jan./Juli 1930.)

ENSLIN.

M. G. Filipesco, *Über die Natur der verkieselten Gesteine von Eperon de Valenit de Munte*. Die Gesteine sind wahrscheinlich Meeresbldgg., da sie eine große Menge von Diatomeen beherbergen. Die Verkieselung selbst ist durch die Diatomeen erfolgt. (Bull. Sect. scient. Acad. Roumaine 13. 158—64. 1930. Bukarest, Lab. d. Mineral. u. Petrographie der Univ.)

ENSLIN.

Frederick Henry Hatch, An introduction to the study of ore deposits. Chicago: Univ. of Chicago Press 1930. (117 S.) 8°. \$ 2.50.

D. Organische Chemie.

P. L. Günther, *Freie Radikale. Die Isolierung von freiem Methyl und Äthyl*. Populäre Würdigung der Entdeckung von freiem Methyl u. Äthyl durch PANETH. (Umschau 35. 149—50. 21/1. 1931.)

BERGMANN.

K. v. Auwers, *Über leichte Methylierbarkeit alkoholischen Hydroxylyls*. (Vgl. v. BRAUN, ANTON u. WEISSBACH, C. 1930. II. 3732.) Noch leichter als beim Benzyl-alkohol mit Dimethylsulfat u. Alkali findet Verätherung statt, wenn in das Mol. des CH_3OH mehrere Benzolreste eingeführt sind, denn die Äther des Benzhydrolyls entstehen, wenn man dessen Lsgg. in CH_3OH oder A. mit etwas Mineralsäure in der Kälte stehen läßt u. Triphenylcarbinol wird ohne Katalysator durch bloßes Kochen mit Alkoholen veräthert. — Dasselbe wurde für Oxybenzylalkohole gezeigt, die im Kern mehrere Methyl- oder Br-Atome oder beides enthalten. — Nach v. BRAUN wird in den betreffenden Alkoholen der gelockerte H durch CH_3 ersetzt, während das O-Atom des Alkohols an seinem Platze bleibt. — Da aber auch die den Alkoholen entsprechenden Haloide sehr reaktionsfähig sind, u. demnach das Halogenatom ungewöhnlich locker gebunden ist, ist entsprechendes auch für das OH der leicht ätherifizierbaren Alkohole anzunehmen. — Für die Verätherung dieser Alkohole ergibt sich das Schema:



Allgemein besteht das Verhältnis $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \dots \text{X} + \text{HOR}' \rightleftharpoons \text{R} \cdot \text{CH}_2 \dots \text{OR}' + \text{HX}$,

wo X ein Halogen oder OH, R' ein Alkyl ist. — Es ist bemerkenswert, daß Substituenten von so verschiedenem elektrochem. Charakter wie CH_3 u. Halogene hier im wesentlichen die gleiche Wrkg. ausüben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**. 533—34. 4/3. 1931. Marburg, Univ.) BUSCH.

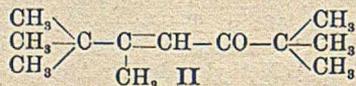
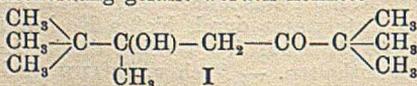
A. W. Rakowski und **A. W. Frost**, *Darstellung von absolut reinem Methylalkohol und seine Eigenschaften*. Absol. reiner CH_3OH , der als einzige Verunreinigung 0,001% Aceton enthielt, wurde durch Einw. von J in Ggw. von Alkali auf acetonhaltigen CH_3OH u. Entwässern mit Mg u. HgCl_2 dargestellt. D_{15}^{25} (nach H_2 -Thermometer u. für den leeren Raum berechnet) 0,79596; $n_D^{17,5} = 1,32960$. Auf dilatometr. Wege wurde die Wärmeausdehnung des absol. CH_3OH bestimmt u. die D. bei 0—30° berechnet: D_{15}^{25} 0,79596—0,0009395 ($t - 15$) — 0,0,23 ($t - 15$)². Über den Einfluß von Aceton auf D. u. n_D des CH_3OH siehe Tabellen im Original. (U. S. S. R. Scient.-techn. Dpt. Supreme Council National Economy Nr. **334**. Transact. Inst. Pure Chem. Reagents Nr. 9. 95—103. 1930.) SCHÖNFELD.

A. W. Frost, *Untersuchungen im Gebiet der spezifischen Gewichte von Äthylalkohol-Wasser-Gemischen*. Es wurde die D. von 48 Gemischen von absol. A. mit W. in den Grenzen 0—10%, 44—50%, u. 90—100% untersucht. Die Wärmeausdehnung wurde dilatometr. bei 0—30° u. bei 50° (maximale Kompression) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabellen zusammengestellt; sie stimmen mit den Angaben des Washington-Bureau (1913) sehr gut überein. Das Maximum der Kompressibilität verschiebt sich von der 45,7%/ig. Lsg. bei 0° zur 47,2%/ig. Lsg. bei 50°. (U. S. S. R. Scient.-techn. Dpt. Supreme Council National Economy Nr. **334**. Transact. Inst. Pure Chem.-Reagents Nr. 9. 105—160. 1930.) SCHÖNFELD.

M. Wolfke und **J. Mazur**, *Änderung der elektrischen Polarisation von Äthyläther mit der Temperatur*. Aus der DE. (ϵ) von Ä. (MAZUR, C. **1931**. I. 25) u. der D. (vgl. nachst. Ref.) wird die Polarisation ($P = 1/D \cdot [\epsilon - 1]/[\epsilon + 2]$) berechnet. P wächst langsam mit fallender Temp. von 0,5858 bei +35° auf 0,9209 bei -105,4° u. nimmt dann sehr rasch ab. (Nature **127**. 236. 14/2. 1931. Warschau, Physikal. Labor. Techn. Inst.) LORENZ.

J. Mazur, *Die Änderung der Dichte von Äthyläther mit der Temperatur*. Dilatometr. Best. der D. von Ä. zwischen -120° u. +35°. Die D. wächst gleichförmig von 0,6964 bis 35° auf 0,8595 bei -105,4°; von dieser Temp. ab langsamer auf 0,8654 bei -117,2°. Beim Übergangspunkt -105,4° ändert sich auch DE. (vgl. MAZUR, C. **1931**. I. 25) u. spezif. Wärme (vgl. WOLFKE u. MAZUR, C. **1931**. I. 1271). (Nature **127**. 270. 21/2. 1931. Warschau, Techn. Inst.) LORENZ.

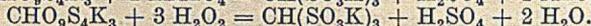
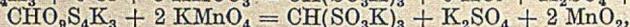
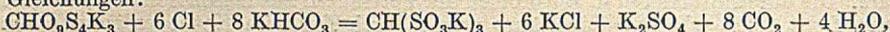
W. M. Tolstopjatow, *Die Herstellung des Pentamethyläthanols und die Ketolkondensation des Pinakolins*. Die Umsetzung des Pinakolins mit CH_3MgJ (vgl. HENRY Compt. rend. Acad. Sciences **143** [1906]. 20 u. Rec. trav. chim. Pays-Bas **26** [1907]. 106) liefert 90% der Theorie an *Pentamethyläthanol* u. daneben 6% *Pentamethyl-2,2,3,6,6-heptanolon-3,5*, Kp_{15} 106°, $d_4^{22} = 0,8971$. Das Ketol verdankt seine Entstehung der kondensierenden Wrkg. des MgJ -Pentamethyläthanolates, wie durch Umsetzung von zunächst 1 Mol. zu 1 Mol. Pinakolin u. Zugabe nach Ablauf der Rk. von noch 1 Mol. zu $\frac{1}{3}$ Mol. gezeigt werden konnte. Die Ausbeute steigt hierbei auf 13%, desgleichen bei Kondensation mit MgBr-n-Butylat . Das Ketol wird bei der Dest. mit wasserfreier Oxalsäure dehydriert, das entstehende Keton zeigt $\text{Kp}_{10,5}$ 83° u. besitzt, wie der oxydative Abbau zeigt, die Konst. II, entsprechend das Ketol Konst. I. Von II konnte ein *Semicarbazon* vom F. 117—118° zwei *Oxime*, F. 73—82° (unscharf) u. F. 116—117,5° gewonnen werden. Das zweite kann ein Stereoisomeres oder ein Additionsprod. an die Doppelbindung sein, worüber wegen Materialmangels keine Entscheidung gefällt werden konnte.



Versuche. 26,5 g Mg, 80 ccm Ä. u. 145 g CH_3J in 250 ccm Ä. wie üblich umgesetzt, 100 g Pinakolin in 200 ccm Ä. zugegeben u. 1 Stde. erwärmt. Wie üblich aufgearbeitet u. Ä.-Auszüge einige Tage mit Na_2SO_4 getrocknet, Ä. mit Kolonne abdestilliert u. Rückstand fraktioniert. 101,7 g *Pentamethyläthanol* = 88% der Theorie u. Kp_{14} 103,5—104,5°. 6,4 g Ketol = 6,4% der Theorie. *Pentamethyl-2,2,3,6,6-heptanol-3-on-5*, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (I), Kp_{15} 106°, $d_{20}^{20} = 0,9014$. Hieraus durch Dest. mit wasserfreier Oxalsäure *Pentamethyl-2,2,3,6,6-heptanon-3,5* (II), $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}$, $\text{Kp}_{10,5}$ 83°, $d_{20}^{20} = 0,8446$.

Semicarbazon, $C_{13}H_{25}ON_3$ aus W.-Methylalkohol F. 117—118°. *Oxim*, $C_{12}H_{23}ON$, aus der wss. Lsg. scheidet sich ein *Oxim* vom F. 73—82° (unscharf) aus, aus der Lsg. mit Ä. extrahiert ein *Oxim* vom F. 116—117,5° (scharf). (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 62. 1813—28. 1930.) TAUBE.

H. J. Backer, *Struktur der „Mercaptomethantrisulfonsäure“ (Thioschwefelmethion-säure)*. (Vgl. C. 1930. II. 3390.) Die auffallende Tatsache, daß die sog. „*Mercaptomethantrisulfonsäure*“ bzw. ihr *Tri-K-Salz* (I) durch Br glatt zu Methantrisulfonat oxydiert wird, ohne eine Spur Tetrasulfonat zu liefern, hat Vf. veranlaßt, I auch mit anderen Mitteln zu oxydieren, nämlich mit Cl u. Dicarbonat, $KMnO_4$ u. H_2O_2 . Diese Oxydationen vollziehen sich schon bei Raumtemp., mit Cl sogar schon bei 0° (vgl. C. 1931. I. 251), u. liefern ebenfalls glatt Methantrisulfonat, entsprechend den Gleichungen:



Ferner gibt I nicht die Rkk. eines Mercaptans, denn es ist lachmusneutral, geruchlos, wird schon durch k. Alkali zers. u. gibt mit neutralen Pb-, Cu- u. Hg-Salzen keine Ndd.; der Nd. mit $AgNO_3$ ist nicht gelb, sondern weiß u. unbeständig. Die einzige Rk., die I mit den Mercaptanen gemein hat, ist, daß seine Lsg. gelbes HgO löst unter Bldg. eines weißen Nd. — Die leichte Oxydation von I zu Methantrisulfonat läßt vermuten, daß 3 S-Atome u. das einzige H-Atom mit dem C direkt verbunden sind. Dann bleibt bzgl. des 4. S-Atoms keine andere Möglichkeit, als daß die Säure eine Thioschwefelsäurefunktion, $-S \cdot SO_3H$, besitzt. Diese Auffassung wird durch eine sehr charakterist. u. empfindliche Rk. gestützt: Die Lsg. von I gibt mit überschüssiger Lauge eine gelbe Färbung, welche durch Ansäuern verschwindet; gibt man jetzt $FeCl_3$ zu, so wird die Lsg. tief blau. Die gleiche Rk. findet sich bei den Salzen u. Estern der Thioschwefelsäure. $CO_2H \cdot CH_2 \cdot S \cdot SO_3H$ (spätere Mitt.), dagegen merkwürdigerweise nicht beim Na-Äthylthiosulfat, wohl aber beim Na-Benzylthiosulfat. — Auch folgende Rkk. der Thiosulfate fallen positiv aus: 1. I zers. sich bei 250° unter Bldg. von SO_2 u. Sulfat: $2XS \cdot SO_3K = X_2S_2 + K_2SO_4 + SO_2$. — 2. Erhitzt man I in verd. HCl mit $BaCl_2$, so fällt 1 Mol. $BaSO_4$ aus: $XS \cdot SO_3K + H_2O = XSH + KHSO_4$. Das andere Spaltprod., Mercaptomethionsäure, zers. sich. — 3. Versetzt man eine k. Lsg. von I mit KCN u. $BaCl_2$, so fällt sofort 1 Mol. $BaSO_3$ aus: $XS \cdot SO_3K + KCN = XSCN + K_2SO_3$ (vgl. FOOTNER u. SMILES, C. 1926. I. 2197). Das andere Spaltprod. zers. sich. — 4. I gibt mit $FeCl_3$ u. NH_4OH eine rote Färbung. — 5. Eine Lsg. von N_3Na u. J entwickelt auf Zusatz einer Spur I N (vgl. FEIGL, C. 1928. II. 1592). — Die Ausnahmmerk. mit HgO (vgl. oben) geben auch die Salze u. Ester der Thioschwefelsäure. — Die vermeintliche „*Mercaptomethantrisulfonsäure*“ ist folglich *Methan-disulfonsäurethioschwefelsäure* oder *Thioschwefelmethionsäure*, $(SO_3H)_2CH \cdot S \cdot SO_3H$, u. ihre Bldg. ist wie folgt zu formulieren:

$$Cl_3C \cdot S \cdot Cl + 5 K_2SO_3 + H_2O = (SO_3K)_2CH \cdot S \cdot SO_3K \text{ (I)} + K_2SO_4 + 4 KCl + KHSO_3.$$

Die Zers. von I mit Laugen (langsam schon in der Kälte) verläuft wie folgt: $XS \cdot SO_3K + 2 KOH = XS \cdot OK + K_2SO_3 + H_2O$. Die Gelbfärbung ist wohl auf das sulfensaure Salz u. die Blaufärbung mit Säure u. $FeCl_3$ auf ein komplexes Fe-Salz zurückzuführen.

Versuche. Salze der *Thioschwefelmethionsäure*: *K-Salz* vgl. l. c. a: b: c = 0,8413: 1: 0,8128. — Die anderen Salze sind nicht aus dem K-Salz erhältlich. Sie wurden durch Eintragen von Perchlormethylmercaptan in die 70—80° w. konz. wss. Lsg. des betreffenden Sulfits, Fällen des Filtrats mit A. oder Einengen dargestellt. — *NH₄-Salz*, $CHO_9S_4(NH_4)_3$, 2 H_2O , trikline Krystalle aus W. a: b: c = 0,841: 1: 0,777. — *Na-Salz*, $CHO_9S_4Na_3$, 4 H_2O , Krystalle aus verd. A. — *Tl-Salz*, $CHO_9S_4Tl_3$, 2 H_2O , trikline Krystalle aus W. a: b: c = 0,789: 1: 0,701. — Weitere kristallograph. Daten im Original. K-, NH_4 - u. Tl-Salz sind isomorph. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 50. 268—78. 15/3. 1931. Groningen, Univ.) LINDENBAUM.

R. E. Lyons und E. D. Scudder, *Über die Darstellung von Telluroketonen*. (Vgl. C. 1927. I. 2196.) Dieselbe erfolgte durch Einw. von H_2Te auf ein Gemisch des entsprechenden Ketons mit konz. HCl. — *Aluminiumtellurid*. Gemisch von Al (20 Maschen) u. TeO_2 (ca. 1% Überschuß) im Schmelztiegel mit Al bedecken, bis zur beginnenden Rk. erhitzen, Flamme entfernen, nach beendeter Rk. geschm. überschüssiges Al abgießen, Tellurid vor völligem Erhärten aus dem Tiegel entfernen, in grobe Klumpen brechen. — Entw. von H_2Te durch reguliertes Zuließen von HCl (1 konz.: 1 W.) zum Al-Tellurid (Kolben mit W. kühlen). Das Gas passiert je 1 Kolben mit Glaswolle u.

CaCl₂; der 4. Kolben enthält das Rk.-Gemisch. Paraffinierte Korkstopfen, kein Kautschuk! Vor Beginn Luft durch N austreiben. — *Dimethyltelluroketon*, (CH₃)₂C₂Te. In Gemisch gleicher Teile trockenen Acetons u. konz. HCl bei 20–25° 24 Stdn. H₂Te leiten, mit W. verd., ausäthern. Hell bernsteinfarbenedes Öl, Kp._{10–13} 55–58°, D.¹⁵₄ 0,8578, n_D²⁵ = 1,48825, stechend, nicht unangenehm riechend, unl. in W., wl. in A., ll. in Ä. — *Äthylmethyltelluroketon*, C₄H₈Te, Kp._{9–10} 63–66°, D.¹⁵₄ 0,8711, n_D²⁵ = 1,5055, etwas dunkler gelb, weniger stechend riechend. — *Diäthyltelluroketon*, C₆H₁₀Te, braunes Öl, Kp._{8–11} 69–72°, D.¹⁵₄ 0,8821, n_D²⁵ = 1,5480. — *Dipropyltelluroketon* zers. sich bei Dest. unter 4 mm völlig. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**. 530–32. 4/3. 1931. Bloomington [Indiana], Univ.) LINDENBAUM.

H. I. Waterman und J. A. van Dijk, *Die Bereitung und Reinigung von Linolsäure*. Die durch Bromieren u. Entbromen der Fettsäuren aus Sesamol nach BERTRAM (Diss. Delft 1928) erhaltene Linolsäure wurde durch Dest. im Kathodenlichtvakuum (vgl. C. **1929**. II. 2912) gereinigt. Außerdem wurde 1 Vol. Linolsäure, gel. in 2 Voll. Aceton bei –15° von Ölsäure u. den gesätt. Säuren befreit u. dann bei –30° als fester Stoff abgeschieden u. mit Aceton ausgewaschen. Anwendung eines besonderen Filtrierapp. in einem DEWAR-Becher gefüllt mit festem CO₂, Abbildung im Original. Das Endprod. enthielt keine festen Fettsäuren mehr u. zeigte folgende Kennzahlen: JZ. 179,9, RhZ. 91,2, D.²⁰₄ 0,9031 bei 20°: n_D = 1,46643, n_D = 1,46944, n_F = 1,47642, n_G = 1,48228, Mol.-Refr. M_C = 86,02, M_D = 86,49, M_F = 87,60, M_G = 88,51. (Verf. kronik 4. Nr. 2. 15–19. 16/2. 1931. Sep.) GROSZFIELD.

Yoshiyuki Inoue und Bunsuke Suzuki, *Die selektive Hydrierung ungesättigter Säuren und ihre Konstitution*. II. *Die Isolinolsäure der Seidenraupenpuppe*. (I. vgl. C. **1930**. II. 2364.) Zur Gewinnung dieser Säure wurde das Öl der Seidenraupenpuppe in Ä. bromiert, der ätherunl. Anteil, bestehend aus 2 isomeren Isolinoleo-dilinoleninbromiden u. Trilinoleninbromid (vgl. C. **1928**. II. 1400), mit HCl verseift u. das Säuregemisch mit Ä. u. PAe. behandelt. Die so erhaltene Tetrabromstearinsäure (braune Fl.) lieferte mit Zn in sd. Eg. *Isolinolsäure*. Deren Methylester wurde mit KMnO₄ in Aceton in Ggw. von NaHCO₃ oxydiert; erhalten *Capron-, Azelain-, Oxal-säure*. Andererseits wurde der Ester in Tetralin + Pd-BaSO₄ partiell hydriert u. dann wie vorst. oxydiert; erhalten *Pelargon- u. Azelainsäure*. Folglich besitzt Isolinolsäure die gleiche Struktur wie Linolsäure, nämlich *Octadekadien-(9,12)-säure-(1)* (vgl. I. Mitt.), ist aber von dieser verschieden, da ihr Tetrabromid fl. ist, während das der Linolsäure bei 114° schm. — Sodann wurde die partiell hydrierte Isolinolsäure in 1% ig. alkal. wss. KMnO₄-Lsg. oxydiert. Erhalten: 2 *Dioxystearinsäuren*, FF. 100° u. 130°, im Verhältnis ca. 5:2, *Elaidinsäure* (infolge ungenügender Oxydation) u. Spur *Stearinsäure* (infolge vollständiger Hydrierung). Daraus folgt, daß die partiell hydrierte Isolinolsäure hauptsächlich aus *Elaidinsäure* besteht. Wie schon gezeigt, liefert die partiell hydrierte Linolsäure bei der Oxydation Ölsäure u. die höher schm. Dioxystearinsäure. Folglich sind die Gruppen um Δ^{9,10} bei der Linolsäure in der cis-, bei der Isolinolsäure in der trans-Form angeordnet. Dieser Schluß wird durch die Hydrierungsgeschwindigkeit bestätigt. Nach PAAL u. SCHIEDEWITZ (C. **1930**. I. 3023) werden cis-Formen immer schneller hydriert als trans-Formen. Die Hydrierung der Linol- u. Isolinolsäure verläuft in 2 Stufen, u. in jeder Stufe wird Linolsäure schneller hydriert. Wahrscheinlich besitzt Linolsäure die cis-cis- u. Isolinolsäure die trans-trans-Konfiguration. (Proceed. Imp. Acad., Tokyo 7. 15–18. Jan. 1931. Kyoto, Univ.) LINDENBAUM.

Hermann Matthes und Otto Heinz Kürschner, *Über die Konstitution der Oxyölsäure des Mutterkornöls*. (Vgl. C. **1927**. II. 2317.) Die Darst. der Oxyölsäure aus dem Mutterkornöl wurde gegen früher (l. c.) verbessert. Durch Einw. von HBr auf die Säure u. folgende Red. nach KASANSKI entsteht *Stearinsäure*. Die Säure enthält also eine n. C-Kette, u. ferner dürften OH u. Doppelbindung nicht benachbart zueinander stehen. — Durch Oxydation der Säure mit alkal. KMnO₄ nach HAZURA wurden nur 2 *Trioxystearinsäuren* erhalten. Folglich durfte man die Oxyölsäure als einheitlich ansehen. — Der Sitz der Doppelbindung wurde durch Ozonisierung der Säure u. ihres Äthylesters in Chlf. bei ca. –20° festgestellt. Als Spaltprod. wurden erhalten: Aus dem sodal. Teil *Azelainsäure, Azelainaldehydsäure*, eine feste u. eine fl. *Oxypelargonsäure* (die fl. nicht rein); aus dem sodal. Teil ein *Oxypelargonaldehyd*. Da unter obigen Vers.-Bedingungen eine Verschiebung der Doppelbindung ausgeschlossen ist, so ist bewiesen, daß diese zwischen C₉ u. C₁₀ liegt. — Über die Lage des OH gab die Unters. der Oxypelargonsäure u. ihres Aldehyds Aufschluß. Diese Säure dest. im Vakuum

unzers., lieferte aber bei 230—240° unter at-Druck eine fl. Säure mit JZ. 19. Die Beständigkeit dieser Oxyssäure u. die wenigstens teilweise erfolgte W.-Abspaltung ließen vermuten, daß sich das OH in β -Stellung befindet. Diese Annahme wurde dadurch gestützt, daß die Säure durch Dehydratisierung eine ungesätt. Säure lieferte, welche jedoch nur die JZ. 30 (ber. 162) aufwies. Letztere Erscheinung erklärt sich ohne weiteres, wenn α,β -Nonensäure vorliegt, da sich bekanntlich die JZ. der ungesätt. Säuren um so mehr den berechneten Werten nähert, je weiter die Doppelbindung von CO_2H entfernt ist. Tatsächlich ergab die Ozonisierung der ungesätt. Säure *Heptansäure* u. *CO₂*. Auch durch Oxydation des Oxypelargonaldehyds mit HNO_3 (D. 1,5) bei nicht über 10° wurde Heptansäure erhalten, außerdem *Oxalsäure*. — Aus diesen Befunden folgt: Die Spaltoxysäure ist β -Oxypelargonsäure, u. die Oxyölsäure ist *Octadecen-(9)-ol-(12)-säure-(I)*, $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Diese ist mit der *Ricinolsäure* ident. Auffallend ist jedoch, daß die β -Oxypelargonsäure aus Mutterkornoxyölsäure links dreht, während die aus Ricinolsäure als rechtsdrehend beschrieben wird (darüber vgl. nachst. Ref.).

Versuche. Das erforderliche Öl war aus Mutterkorn östlicher Provenienz durch Extraktion mit PAc. gewonnen, rotbraun, grünlich fluoreszierend, schied keine festen Bestandteile ab. AZ. des Methylesters der freien Säuren 66,64. — *Oxyölsäure*, $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_3$. Wie l. c. gewonnene fl. Fettsäuren in wenig A. gel., mit NH_4OH neutralisiert, mit W. auf das 4-fache Vol. verd., 2-n. BaCl_2 -Lsg. eingerührt, Nd. chlorfrei gewaschen, getrocknet, mit der 3-fachen Menge w. A. digeriert, 20 Min. gekocht, niedergefallenes Öl nochmals ebenso mit A. behandelt. Vereinigte Lsgg. mit $1\frac{1}{2}$ Teilen W. verd., durch Erwärmen alles gel., oberhalb 30° ausgefallene Prodd. abfiltriert, aus Filtrat isoliertes *Ba-Salz* mehrmals, schließlich aus 70%ig. A. umgel. Weißes Pulver der Zus. $(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_3)_2\text{Ba}$. Daraus mit verd. HCl u. A. die freie Säure, $n_D^{20} = 1,4720$, $[\alpha]_D^{15} = +6,59^\circ$ in Chlf. , JZ. 85,1, AZ. 159,4. Geruchloses, gelbes Öl von saurer Rk., ll. in A. u. Ä., zur Polymerisation neigend, nicht unzers. destillierbar, bei unter 0° kristallin. erstarrend. Durch HNO_2 Isomerisierung zu Oxylaidinsäure. — *Verb.* $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{Br}_2$. Vorige mit HBr gesätt., auf W.-Bad erhitzt, bis kein HBr mehr entwich, mehrmals mit W. ausgekocht, in Ä. aufgenommen usw. Dickes Öl. Red. mit Zn u. HCl in sd. A. ergab *Stearinsäure*. — Das KMnO_4 -Oxydationsprod. wurde durch Ausziehen mit PAc. von unangegriffener Säure u. Abbauprod. befreit, der Rückstand durch Erschöpfen mit sd. CCl_4 in eine darin l. u. eine darin unl. *Trioxystearinsäure*, $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_6$, zerlegt, erstere Nadelchenrosetten aus A., F. 110—111°, AZ. 359,5, letztere mkr. Nadelchen aus Aceton, dann W., F. 140—141°, AZ. 353,0. — *Oxyölsäureozonid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_6$, dessen *Peroxyd*, $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_7$, u. *Oxyölsäureäthylesterozonid*, $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_6$, bildeten klare, schwach gelbliche, sehr viscose, unangenehm stechend riechende Fl. Zerlegung derselben u. Aufarbeitung der Spaltprodd. vgl. Original. *Feste u. fl. β -Oxypelargonsäure*, $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_3$, erstere fettige Blättchen aus PAc., F. 49,5—50,5°, $[\alpha]_D^{15} = -17,69^\circ$ in Chlf. , AZ. 251,3, letztere viscos, $[\alpha]_D^{15} = -7,73^\circ$ in Chlf. , AZ. 217,3. *β -Oxypelargonaldehyd*, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$, hellgelbes, ranzig riechendes Öl mit Aldehydeigg. — α,β -Nonensäure, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$. β -Oxypelargonsäure 2 Stdn. mit viel konz. HCl gekocht, mit Pentan ausgeschüttelt, Pentanrückstand mit alkoh. KOH gekocht usw. Ölig. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 269. 88—101. Febr. 1931.) LINDENBAUM.

Hermann Matthes und Otto Heinz Kürschner, *Über die Spaltprodukte des Ricinolsäureozonids*. (Vgl. vorst. Ref.) HALLER u. BROCHET (1910) haben durch Ozonisierung einer Emulsion von Ricinolsäuremethylester mit 10% W. ein weißes Pulver von F. 80—85°, welches sie als Ozonidperoxyd, $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_7$, ansprachen, u. durch Zerlegung desselben Azelainsäure, Azelinaldehydsäure u. eine β -Oxypelargonsäure von F. 47—48°, $[\alpha]_D = +2^\circ 26'$ erhalten. Vff. haben Ricinolsäure, ihren Methyl- u. Äthylester in Chlf. unter Vermeidung jeder Feuchtigkeit ozonisiert u. die Ozonide als schwach gelbliche, durchsichtige, sehr viscose Fl. erhalten. Obiges „Ozonidperoxyd“ war wohl ein Gemisch von Azelain- u. Oxypelargonsäure. Aus ihren Ozoniden haben Vff. auf dem üblichen Wege dieselben Spaltprodd. isoliert wie aus der Mutterkornoxyölsäure (vorst. Ref.). Dabei ergab sich, daß das NaHSO_3 -Additionsprod. der Azelinaldehydsäure nicht kristallisiert erhalten u. folglich eine Trennung dieser Aldehydsäure vom Oxypelargonaldehyd nach dem von obigen Autoren angegebenen Verf. nicht durchgeführt werden kann. Die fl. β -Oxypelargonsäure (nicht rein) zeigte $[\alpha]_D^{15} = -3,82^\circ$ in Chlf. , die feste Säure F. 49,5—50,5°, $[\alpha]_D^{15} = -17,69^\circ$ in Chlf. . Die Angaben obiger Autoren sind also unrichtig. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 269. 101—04. Febr. 1931. Königsberg, Univ.) LINDENBAUM.

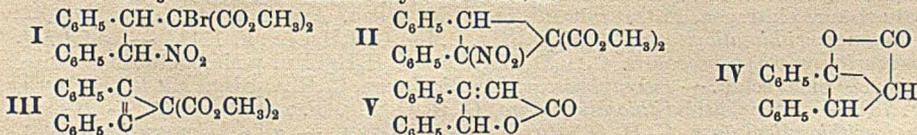
Erich Garthe und Kurt Hess, *Zur Kenntnis von Molekulargewichtsbestimmungen in Eisessig*. (II. Mitt. 39. Mitt. über Cellulose.) (I. vgl. C. 1930. I. 1981: 38. vgl. C. 1931. I. 1435.) Die von HESS u. Mitarbeitern früher (l. c.) beobachtete Erscheinung, daß kristallisierende Cellulosederiv., im Gegensatz zu faserförmigen u. quellbaren Deriv., in trockenem Eg. Gefrierpunktsdepressionen geben, war inzwischen von FREUDENBERG (C. 1930. I. 672. 1981) beanstandet u. durch Wärmeverlust infolge Kristallisationsverzögerung erklärt worden. Vff. untersuchten daraufhin die Verhältnisse nochmals genauer unter besonderer Berücksichtigung der durch Variation der Unterkühlung u. Badtemp. bedingten Fehlermöglichkeiten, entsprechend den Angaben von NERNST, ABEGG u. RAOULT (Ztschr. physikal. Chem. 15. 681 [1894] u. a.). Es wurden zu diesem Zwecke die Schmelzkurven von reinem Lösungsm. (I), Cellobioseacetat-lsgg. (II) u. Biosanacetatlsgg. (III) in Abhängigkeit von der Unterkühlung bei verschiedenen Badtemp. (15° u. Konvergenztemp.) bestimmt. Hierbei ergab sich, daß bei 15° Badtemp. die Schmelzkurve im allgemeinen ein Maximum durchläuft, von dem aus sie dann langsam auf den durch den Wärmeaustausch mit dem Kühlbad bedingten Wert absinkt. Das Maximum liegt um so höher u. wird um so schneller erreicht, je größer die Unterkühlung ist. Bei sehr kleiner Unterkühlung wird überhaupt kein Maximum ausgebildet, sondern die Schmelzkurve geht direkt in den Grenzwert über. I, II u. III verhielten sich völlig gleich. Ist dagegen die Badtemp. gleich der Konvergenztemp. (kein Wärmefluß vom u. zum Bad, das Bad muß innerhalb $\pm 0,02^\circ$ konstant sein), so wird, wie auch zu erwarten ist, bei jeder Unterkühlung der gleiche Endwert erreicht, der dann beliebig lange konstant bleibt, u. etwa mit der höchsten, bei 15° Badtemp. erreichten Maximaltemp. übereinstimmt. Auch hier verhalten sich I, II u. III völlig gleich, so daß die gefundenen Depressionen als reell anzusehen sind. Die Fehlergrenze betrug im allgemeinen $\pm 0,001^\circ$, maximal $\pm 0,002^\circ$. — Die Beobachtungen an Lsgg. von Biosanacetat ($\alpha_D = 18,6^\circ$, zur Konstanz getrocknet, prakt. Lösungsm.-frei) ergab nun eine, zunächst proportional der Konz. ansteigende Depression, die aber ab einer Konz. von etwa 0,4% konstant bleibt, was Vff. durch Erreichen der Grenze normaler Löslichkeit erklären. Die maximale Depression beträgt stets etwa 0,022°, unabhängig vom Wege, auf dem sie erreicht wird. Ein depressionssteigernder Einfluß der Luft wurde nicht beobachtet, desgleichen bei W., dessen Ggw. die Depressionen sogar etwas erniedrigt. Die Streuung der Werte betrug nie über $\pm 0,0025^\circ$. — Vff. folgern hieraus, daß die gefundenen Werte jeden Zweifel an der Realität der Depressionen ausschließen u. durch tatsächlich vorliegende Biosanmoll. verursacht werden. Mit dieser Anschauung stehen auch die von FREUDENBERG u. W. KUHN (C. 1930. II. 544) auf Grund kinet. Messungen gewonnenen Ergebnisse nicht im Widerspruch, da diese prakt. beide Möglichkeiten (Biosan u. Kette) zulassen. Tabellen u. Diagramme siehe Original. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 882—97. April. 1931.) KLAGES.

Kurt Hess und Leo Akim, *Faserfeinbau und Quellung bei Cellulose*. 40. Mitt. über Cellulose. (39. vgl. vorst. Ref.) Ausführlicher Bericht über die schon früher (C. 1931. I. 1435) begonnene morpholog. Unters.-Reihe. Insbesondere versuchen Vff., die verschiedenen Quellungserscheinungen von einem gemeinsamen Gesichtspunkt aus zu betrachten. Da sämtliche Faserarten wenigstens qualitativ die gleichen Quellungsbilder liefern, die wiederum, mit Ausnahme des Quellungsgrades unabhängig vom Quellungsmedium sind, beschränken sich Vff. auf die Unters. der Quellung zweier Faserarten (Baumwolle u. Ramie) in nur einem Quellungsmedium (Kupferamminhydroxyd). Um den Einfluß einzelner Faserbestandteile auf die Quellung besser beobachten zu können, wurden auch hier verschieden weitgehend gereinigte Fasern nebeneinander untersucht. Die folgenden Reinigungsoperationen wurden unter den früher (l. c.) angegebenen Bedingungen nacheinander vorgenommen u. die so erhaltenen Präparate (I—V) der Unters. unterzogen. Die Rohfasern (I) wurden zunächst mit Bzl.-A. extrahiert (II), dann mit NaOH (III) u. ClO₂-Sulfit (IV) erschöpfend behandelt u. schließlich mit Hypochloritlsg. gereinigt (V). Zum Anfärben der Fasern diente in erster Linie Rutheniumrot, das Primärlamelle u. Zellinhalt, nicht aber die Celluloseschichten anfärbt, für IV u. V auch Methylblau u. Safranin, durch die die zylindr. Schichtung besser hervorgehoben wird. — Die Unters. der Quellung von I u. II ergab nun, daß bei Baumwolle die Kutikula zunächst längs der Faser aufreißt u. sich dann, da letztere bei der Quellung tordiert, spiralig um sie aufwickelt. Hierdurch wird die bekannte perschnurartige Quellung hervorgerufen, die man aber durch Befestigung der Faser (Verhinderung der Torsion) vermeiden kann. Bei Ramie liegen die Verhältnisse ähnlich, doch zerreißt die Primärlamelle hier unregelmäßiger. Auch nach Zerstörung der Kutikula (III u. IV) kann man

noch Einschnürungen in ziemlich regelmäßigen Abständen, die wahrscheinlich durch Querverwachsungen verursacht werden, beobachten. Unter der Kutikula scheint noch eine 2., elastischere Haut die Faser zu umschließen. Ferner erkennt man deutlich eine zylindr. Schichtung der Faser. Bei starker Quellung werden dann in den reinsten Präparaten (IV u. V) diese Zylinderschichten wiederum zu Einzelfäden (Fibrillen) aufgespalten, die schließlich häufig noch quer unterteilt sind. — Die einzelnen, hier beschriebenen Erscheinungen hängen nun folgendermaßen vom Reinheitsgrad der Faser ab. Die Kutikula ist in II schon wesentlich geschwächt, doch erst in III verschwunden. Durch ClO_2 -Sulfit allein wird sie ebenfalls angegriffen, doch nicht völlig entfernt. Die Querverwachsungen sind in IV noch vorhanden u. werden erst durch Hypochlorit zerstört. Die zylindr. Schichtung ist bereits in I erkennbar, doch bei den späteren Präparaten deutlicher zu sehen. Die Defibrillierung der Schichtung u. die Querunterteilung der Micellarfäden schließlich treten erst bei den am weitesten gereinigten Fasern, also IV u. V, auf. — Vff. ziehen aus diesem Befund den Schluß, daß in den Fasern die Cellulosemicellen sehr eng von einer cellulosefremden Zwischensubstanz durchwachsen sind, bei deren Herauslg. bzw. Zerstörung der Zusammenhang zwischen den Micellarfäden erst aufgehoben wird, so daß die Aufteilung bei der Quellung erfolgen kann. Durch diese Theorie lassen sich zahlreiche Fasereigg. zwanglos erklären. Einzelheiten u. Mikrophotogramme siehe Original. (Cellulosechemie 12, 95—103. April 1931. Berlin-Dahlem, Kais.-Wilh.-Inst. f. Chemie.) KLAGES.

Harold Hibbert, *Ausdehnung der Erkenntnis von Cellulose und Lignin*. Bericht über neuere Unterss. aus der Abt. für techn. Chemie u. Cellulosechemie der MC GILL Univ., Montreal. Wegen des stark sauren Charakters der Ligninsulfonsäure ist die tatsächliche Konz. an freier SO_2 im Anfangs- u. Endstadium des Sulfitprozesses von erheblicher Bedeutung, wie auch aus unveröffentlichten Verss. über die Einw. von wss. SO_2 verschiedener Konz. auf *Baumwolle* u. gereinigten *Sulfitzellstoff* bei 100° hervorging. *Baumwolle* u. Zellstoff werden unter Abnahme des Cellulosegeh. u. Zunahme der Löslichkeit in NaOH -Lsgg. abgebaut; hochgereinigter Sulfitzellstoff scheint dabei widerstandsfähiger zu sein als *Baumwollcellulose*. (Pulp Paper Magazine Canada 31, 326—27. 26/2. 1931.) KRÜGER.

S. F. Darling und **E. W. Spanagel**, *Untersuchungen in der Cyclopropenreihe*. I. *Diphenylcyclopropendicarbonsäure*. Im Anschluß an die Unters. von KOHLER u. DARLING (C. 1930. I. 3031) haben Vff. das Cyclopropenderiv. III synthetisiert, weil die Ggw. des NO_2 (l. c.) für gewisse Fälle unerwünscht war. Die Konst. von III wurde durch Oxydation der zugehörigen Dicarbonsäure mit KMnO_4 in alkal. Lsg. zu *Dibenzoylmethan* (F. 75 — 77°) bewiesen. — Wird die Dicarbonsäure über ihren F. erhitzt, so gibt sie 1 Mol. CO_2 ab. Das Rk.-Prod. ist aber keine Säure, sondern ein Lacton, u. dieses könnte Formel IV oder V besitzen. Um diese Frage zu entscheiden, wurde das Lacton zur Oxyssäure hydrolysiert u. diese in $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ ozonisiert. Die Oxyssäure erwies sich als äußerst resistent, da sie auch bei längerer Einw. von 6% ig. O_3 zu über 75% zurückgewonnen wurde. Das Lacton besitzt also sicher Formel IV, denn die Oxyssäure aus V wäre durch O_3 leicht zu Benzoin oxydiert worden.



Versuche. α -Brom- β , γ -diphenyl- γ -nitroäthylmalonsäuredimethylester, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_6$ NBr (I). Nach KOHLER u. BARRETT (C. 1926. II. 893) dargestellten β , γ -Diphenyl- γ -nitroäthylmalonsäuredimethylester in methylalkoh. CH_3ONa gel., in gekühlte methylalkoh. Br-Lsg. gegossen. Krystalle aus CH_3OH , F. 117 — 118° , isomer mit der l. c. beschriebenen Verb. — 1,2-Diphenyl-2-nitrocyclopropan-3,3-dicarbonsäuremethylester, $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}$ (II). I mit methylalkoh. K-Acetatlg. 30 Min. gekocht, KBr durch Zusatz von W. gel. u. stehen gelassen. Platten aus CH_3OH , F. 129° . Mutterlauge schied bei weiterem Stehen das l. c. beschriebene Isoxazolinoxid (F. 140°) aus. — 1,2-Diphenylcyclopropan-3,3-dicarbonsäuremethylester, $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (III). II mit methylalkoh. CH_3ONa -Lsg. 15 Min. gekocht, mit W. gefällt. Prismen aus Ä.-PAe., F. 140 — 142° . — Dicarbonsäure, $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_4$. Mit sd. methylalkoh. KOH (10 Min.). Nadeln aus Ä.-PAe., F. ca. 190° unter CO_2 -Entw. — 1,2-Dibrom-1,2-diphenylcyclopropan-3,3-dicarbonsäuremethylester, $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Br}_2$. Aus III in Chlf. mit Br in CCl_4 im Sonnenlicht. Kryställchen aus CH_3OH ,

F. 194—195° (Zers.). — Lacton $C_{10}H_{12}O_2$ (IV), Krystalle aus Ä., F. 149—151°. — 1,2-Diphenyl-2-oxycyclopropan-3-carbonsäure, $C_{16}H_{14}O_3$. IV mit methylalkoh. KOH erhitzt, CH_3OH unter Ersatz durch W. verdampft, mit Säure gefällt. Oktaedr. Kryställchen aus Ä.-PAe., F. 146—148°. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 1117—20. März 1931. Appleton [Wis.], LAWRENCE Coll.) LINDENBAUM.

A. M. Schwartz und John R. Johnson, Charakterisierung von Alkylhalogeniden und Organomagnesiumhalogeniden. Eine Anzahl Alkohole wurde in Halogenide u. diese in R·MgX-Verbb. übergeführt. Die R·MgX-Verbb. reagieren glatt mit Arylisocyanaten unter Bldg. von Aniliden, R·CO·NHR' (vgl. GILMAN u. FURRY, C. 1928. I. 2823). Die l. c. hervorgehobenen Nachteile des Phenylisocyanats lassen sich durch Vermeidung eines Überschusses verringern; sie werden mehr als aufgewogen durch die Tatsache, daß nur wenig α -Naphthylamide, dagegen fast alle Anilide bekannt sind. Vff. ziehen deshalb Phenylisocyanat vor. Aus den meisten untersuchten Alkoholen R·OH wurden die erwarteten Anilide, R·CO·NH·C₆H₅, erhalten. Ausnahmen waren 3-Methylbutanol-(2) u. 2,2-Dimethylpropanol-(1), die beide wie der tert.-Amylalkohol Dimethyläthyllessigsäureanilid (F. 92°, korr.) liefern, wahrscheinlich erfolgt die Umlagerung schon bei der Darst. des Chlorids; die Chloride zeigen die Eigg. des tert.-Amylchlorids. Allylmagnesiumbromid gibt ein öliges Prod., das beim Erwärmen mit sehr verd. H_2SO_4 Crotonsäureanilid (F. 113—114°, korr.) liefert; das Öl ist wahrscheinlich unreines Vinyllessigsäureanilid. Aus *d*-Octanol-(2) bzw. dem entsprechenden Bromid erhält man inakt. 2-Methyloctansäureanilid, F. 72—73° (korr.). — Einzelheiten der verschiedenen Operationen s. Original. Die FF. der folgenden Anilide R·CO·NH·C₆H₅ aus den Alkoholen R·OH sind korr. — Butyranilid, F. 92°; Isobutyranilid, F. 103°; *n*-Valerianilid, F. 63°; Isovalerianilid, F. 109,5°; Methyläthyllessigsäureanilid, F. 108°; Trimethyllessigsäureanilid, F. 128°; *n*-Capronanilid, F. 96°; Isocapronanilid, F. 108,5°; Methylpropyllessigsäureanilid, auch aus der Säure dargestellt, F. 88°; Diäthyllessigsäureanilid, F. 123—124°; sek.-Butyllessigsäureanilid, F. 88°; *n*-Heptylsäureanilid, F. 69°; *n*-Octylsäureanilid, F. 57°; Hexahydrobenzanilid, F. 146°; Phenylacetanilid, auch aus der Säure, F. 117°. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 1063—68. März 1931. Ithaca [New York], Cornell Univ.) OSTERTAG.

John H. Waldo, Einige neue wasserlösliche Organoquecksilberverbindungen. Diese Verbb. wurden nach dem Verf. von KHARASCH (C. 1926. II. 1692) dargestellt: $RHgX + HS \cdot R' = RHg \cdot SR' + HX$. Dabei ist R' ein Alkyl oder Aryl, welches ein CO_2H oder SO_3H enthält. Die neuen Verbb. bilden wasserl. u. ziemlich beständige Alkalisalze. Die Beständigkeit hängt von der Festigkeit erstens der R—Hg-, zweitens der R'—S-Bindung ab. Nach KHARASCH u. MARKER (C. 1927. I. 1153) haften höhere Alkyle fester an Hg als niedere u. Aryle weniger fest als Alkyle oder Alkaryle. Da S stark elektronegativer ist, war zu erwarten, daß ein Aryl an ihm fester sitzen würde als ein geradkettiges Alkyl. Diese Voraussetzungen haben sich bestätigt.

Versuche. Darst. der $RHgX$ -Verbb. aus $RMgX$ (filtriert) u. äth. $HgCl_2$ -Lsg. — Methylmercurithiosalicylsäure, $CH_3 \cdot Hg \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. 1 Mol. CH_3HgJ mit A. befeuchten, 2 Mol. 10% ig. wss. NaOH zugeben, Lsg. in alkoh. Lsg. von 1 Mol. Thio-salicylsäure eintragen, Filtrat mit 10% ig. H_2SO_4 fällen. Aus A. krystallin., F. 174°. — Äthylmercurithiosalicylsäure, $C_2H_5 \cdot Hg \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. Mit C_2H_5HgCl . F. 111°. — *p*-[Äthylmercurimercapto]-benzoesäure, $C_6H_4 \cdot S \cdot Hg \cdot C_2H_5$. Aus C_2H_5HgCl u. *p*-Mercaptobenzoensäure. Bis 250° nicht schm. — Isoamylmercurithiosalicylsäure, $C_{12}H_{16} \cdot Hg \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. Mit $i-C_5H_{11}HgCl$. F. 78°. — Phenylmercurithiosalicylsäure, $C_6H_5 \cdot Hg \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. F. 228,5° (Zers.). — Benzylmercurithiosalicylsäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. F. 144,5° (Zers.). — α -[Äthylmercurimercapto]-buttersäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot Hg \cdot C_2H_5$. F. 76°. — *p*-[Äthylmercurimercapto]-phenyllessigsäure, $C_{10}H_{12} \cdot O_2 \cdot S \cdot Hg \cdot C_2H_5$. F. 116,7°. — *p*-[Äthylmercurimercapto]-benzolsulfonsäure, $C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot S \cdot Hg \cdot C_2H_5$. Durch Eintragen von w. alkoh. C_2H_5HgCl -Lsg. in alkoh. Lsg. von *p*-Mercaptobenzolsulfonsäure. F. > 300°. — Die Best. der therapeut. Indices hat gezeigt, daß eine Alkylaryl-kombination die beständigeste u. am besten keimtötende ist. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 992—96. März 1931. Indianapolis [Ind.], Lab. von ELI LILLY u. Co.) LINDENB.

P. Maier, Die Chloro- und Bromstannate der Toluidine und substituierten Aniline. Krystallograph. Unters. — Anilinbromostannat, $(C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot HBr)_2SnBr_4$. D.²⁰ 2,125. Monoklin-prismat. — 1,2-(*o*)-Bromanilinchlorostannat, $(C_6H_4 \cdot Br \cdot NH_2 \cdot HCl)_2SnCl_4$. D.²⁰ 1,730. Rhomb.-bipyramidal. — 1,3-(*m*)-Chloranilinchlorostannat, $(C_6H_4 \cdot Cl \cdot NH_2 \cdot HCl)_2SnCl_4$. D.²⁰ 1,978. Triklin-pinakoidal. — 1,3-(*m*)-Chloranilinbromostannat, $(C_6H_4 \cdot Cl \cdot NH_2 \cdot HBr)_2SnBr_4$. D.²⁰ 2,542. Triklin-pinakoidal. — 1,3-(*m*)-Bromanilinchlorostannat, $(C_6H_4 \cdot Br \cdot NH_2 \cdot HCl)_2SnCl_4$. D.²¹ 1,754. Monoklin-prismat. — 1,4-(*p*)-

Chloranilinchlorostannat, $(C_6H_4 \cdot Cl \cdot NH_2 \cdot HCl)_2 SnCl_4$. 1. Modifikation: D.²⁰ 1,799. Monoklin-prismat. — 2. Modifikation: D.²⁰ 1,649. Monoklin-prismat. — *1,4-(p)-Chloranilinchlorid-Zinnbromid*, $(C_6H_4 \cdot Cl \cdot NH_2 \cdot HCl)_2 SnBr_4$. D.²⁰ 1,773. Monoklin-prismat. — *1,4-(p)-Chloranilinbromostannat*, $(C_6H_4 \cdot Cl \cdot NH_2 \cdot HBr)_2 SnBr_4$. D.²⁰ 2,187. Monoklin-prismat. Nach monatelangem Stehen der HBr-haltigen wss. Lsg. zeigten sich langprismat. Krystalle einer 2. Modifikation, die der 2. Modifikation von p-Chloranilinchlorostannat entsprechen dürfte. — *1,4-(p)-Bromanilinchlorostannat*, $(C_6H_4 \cdot Br \cdot NH_2 \cdot HCl)_2 SnCl_4$. D.²⁰ 2,122. Monoklin-prismat. — *1,4-(p)-Bromanilinchlorid-Zinnbromid*, $(C_6H_4 \cdot Br \cdot NH_2 \cdot HCl)_2 SnBr_4$. D.²⁰ 1,977. Monoklin-prismat. — *1,4-(p)-Bromanilinbromostannat*, $(C_6H_4 \cdot Br \cdot NH_2 \cdot HBr)_2 SnBr_4$. 1. Modifikation: D.^{19,5} 2,395. Triklin. — 2. Modifikation (nach monatelangem Stehen der Lsg. erhalten): D.²⁰ 1,600. Wahrscheinlich mit den bisher beschriebenen p-substituierten Anilinsalzen isomorph. — 3. Modifikation (in einem einzigen Vers. erhalten): D.²⁰ > 3. Reguläre Oktaeder mit geringer anomaler Doppelbrechung. — *1,2-(o)-Toluidinchlorostannat*, $(C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot NH_2 \cdot HCl)_2 SnCl_4$. D.²⁰ 1,577. Monoklin-prismat. — *1,3-(m)-Toluidinchlorostannat*, $(C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot NH_2 \cdot HCl)_2 SnCl_4$. D.²⁰ 1,691. Monoklin-prismat. — *1,3-(m)-Toluidinbromostannat*, $(C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot NH_2 \cdot HBr)_2 SnBr_4$. Zwei doppelbrechende Modifikationen, eine bei Zimmertemp., die andere bei ca. 0° auftretend, konnten nur mkr. beobachtet werden. In einem Falle trat eine dritte Modifikation auf, die aus regulären Oktaedern bestand. D.²⁰ > 2,965. — *1,4-(p)-Toluidinchlorostannat*, $(C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot NH_2 \cdot HCl)_2 SnCl_4$. 1. Modifikation: D.²⁰ 1,696. Monoklin-prismat. — 2. Modifikation (ein einziges Mal erhalten): D.¹⁷ 1,251. Monoklin-prismat. — *1,4-(p)-Toluidinchlorotellurid*, $(C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot NH_2 \cdot HCl)_2 TeCl_4$. 1. Modifikation: D.¹⁹ 1,749. Monoklin-prismat. — 2. Modifikation: D.²⁰ 1,655. Tiefrote, doppelbrechende Krystalle. — *1,4-(p)-Toluidinbromid-Zinnchlorid*, $(C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot NH_2 \cdot HBr)_2 SnCl_4$. D.²⁰ 1,717. Elemente u. Flächenausbldg. wie bei p-Toluidinchlorostannat. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 76. 529—41. März 1931. Bamberg.)

SKALKIS.

C. M. Suter, *Untersuchungen in der Diphenylätherreihe*. II. *Darstellung und Struktur einiger Sulfonsäuren und verwandter Derivate*. (I. vgl. C. 1929. II. 2180.) Vf. hat bewiesen, daß die bekannte *Diphenylätherdisulfonsäure* die 4,4'-Konst. besitzt, indem er die SO₃H-Gruppen nacheinander durch Br ersetzt hat. Hierbei resultierte der konstitutionell gesicherte 4,4'-*Dibromdiphenyläther*. — Für die *Monosulfonsäure* u. ihre Deriv. fand Vf. andere Eigg., als QUILICO (C. 1928. I. 1649) angibt, auch als er die Säure nach dessen Verf. darstellte. — Darst. des 4-Oxydiphenyls durch NaOH-Schmelze des Na-Sulfonats gelang nicht, weil die Ätherbindung gesprengt wurde. — Durch Bromierung des Na-Sulfonats entsteht das 4'-*Bromderiv.*, daneben etwas 4,4'-*Dibromdiphenyläther*. Dieselbe Verb. erhält man durch Sulfonierung des 4-Bromdiphenyläthers. — Bei der Einw. von Cl·SO₃H auf Diphenyläther u. sein 4-Bromderiv. werden die freien p-Stellen durch SO₂Cl besetzt. — Einige weitere S-Deriv. des Diphenyls wurden dargestellt.

Versuche. *Na-4-Bromphenoxybenzol-4'-sulfonat*, C₁₂H₈O₄BrSNa. 1. In Lsg. von Ba-Phenoxybenzol-4,4'-disulfonat in W. von 50° 1 Br₂ eingetragen, Nd. mit 0,5-n. Soda behandelt. 2. Na-4-Phenoxybenzolsulfonat (vgl. unten) ebenso bromiert, dann gekocht, von etwas geschm. 4,4'-Dibromdiphenyläther abgegossen. 3. 4-Bromdiphenyläther mit 2 Moll. konz. H₂SO₄ auf Dampfbad bis zur Lsg. erhitzt, in W. gegossen, NaOH zugesetzt. Platten, wl. in W., ebenso das NH₄-Salz, während das K-Salz leichter l. ist. — *p-Toluidinsalz*, C₁₉H₁₈O₄NBrS, Platten, F. 245—247° (korr.). — *4,4'-Dibromdiphenyläther*. Durch Bromierung obigen Na-Salzes wie oben. Nadeln aus PAe., F. 59—60° (korr.). — *Na-4-Phenoxybenzolsulfonat*. Gemisch von 1 g-Mol. Diphenyläther u. 100 ccm Acetanhydrid mit 1,2 g-Mol. konz. H₂SO₄ versetzt, 1 Stde. auf Dampfbad erhitzt, in Eiswasser gegossen, Filtrat mit NaOH versetzt. — *p-Toluidinsalz*, C₁₉H₁₉O₄NS, Nadeln aus verd. CH₃OH, F. 221—222° (korr.). — *4-Phenoxybenzolsulfochlorid*, C₁₂H₉O₃ClS. Aus vorvorigem mit PCl₅ (170—180°, 10 Stdn.). Kp.₁₂ 205 bis 207°, Nadeln aus PAe., F. 45—46° (korr.). — *Amid*, C₁₂H₁₁O₃NS. Mit NH₄OH u. A. Na-Salz aus W. umkristallisiert, mit Essigsäure zerlegt. F. 128—129° (korr.). — *Anilid*, C₁₈H₁₅O₃NS, F. 86—88° (korr.). — *4-Bromphenoxybenzol-4'-sulfochlorid*, C₁₂H₈O₃ClBrS. 1. Aus 4-Bromdiphenyläther u. 2,2 Moll. Cl·SO₃H, in W. gegossen. 2. Aus 4-Phenoxybenzolsulfochlorid u. Br in CCl₄. Platten aus PAe., F. 81—82° (korr.). — *Amid*, C₁₂H₁₀O₃NBrS, Platten aus verd. CH₃OH, F. 131—132° (korr.). — *Anilid*, C₁₈H₁₄O₃NBrS, aus verd. CH₃OH, F. 108—109° (korr.). — *Phenoxybenzol-4,4'-disulfochlorid*, C₁₂H₈O₆Cl₂S₂. Gemisch von Diphenyläther u. Cl·SO₃H nach 2 Stdn. in W.

gegossen. Nadeln aus Lg., F. 128—129° (korr.). — *Diamid*, $C_{12}H_{12}O_5N_2S_2$, Platten aus W., F. 158—160° (korr.). — *Na-4-Phenoxybenzolsulfonat*, $C_{12}H_9O_3SNa$. Obiges Sulfochlorid mit 1 Mol. Na_2SO_3 u. Soda in W. $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht. Nadeln aus W. Freie Säure sehr zersetzlich. — *4-Mercaptodiphenyläther*, $C_{12}H_{10}OS$. In Gemisch von konz. H_2SO_4 u. Eis bei unter 0° das Sulfochlorid u. dann Zn-Staub eingetragen, nach einigem Stehen $2\frac{1}{2}$ Stdn. gekocht, Filtrat mit Bzl. extrahiert. Kp.₂₀ 178—180°, Platten aus PAe. (bei -10°), F. 21—22°. — *Disulfid*, $C_{24}H_{18}O_2S_2$. Mit J in A. oder aus der wss. Lsg. des Na-Salzes an der Luft. Platten aus CH_3OH , F. 47—48° (korr.). Journ. Amer. chem. Soc. 53. 1112—16. März 1931. Evanston [Ill.], Univ.) LB.

G. J. Tiessens, *Herstellung und Eigenschaften der Tri-, Tetra- und Pentachlorphenole*. *2,3,4-Trichlorphenol*. Aus dem entsprechenden Trichlornitrobenzol (dargestellt durch Nitrierung von vic. Trichlorbenzol) über das Amin u. Verkothen der Diazoverb. des letzteren in wss. $CuSO_4$. Reinigung durch W.-Dampfdest. u. Umkrystallisation aus Lg., Nadeln vom F. 83,5°. — *3,4,5-Trichlorphenol*. Aus dem Amin wie voriges. Nadeln vom F. 101° aus Lg. — *2,3,6-Trichlorphenol* (nach HOLLEMAN, C. 1921. III. 621). Aus Lg. F. 58°. — *2,3,5-Trichlorphenol*. Aus der Nitroverb. wie üblich. F. 62°. — *2,4,5-Trichlorphenol*. Durch Diazotierung des Anilins. Gereinigt völlig weiß, F. 68°, riecht schwach. — *2,4,6-Trichlorphenol*. Durch Einleitung von Cl in Phenol bis zur berechneten Gewichtszunahme. Aus Lg. F. 69°. — *2,3,4,5-Tetrachlorphenol*. Aus 4-Nitro-2,3,6-trichloranilin durch stufenweise Diazotierung, Nadeln, F. 116—117°. — *2,3,4,6-Tetrachlorphenol*. Durch Chlorierung von 2,4,6-Trichlorphenol; Nadeln aus Lg., F. 70°. — *2,3,5,6-Tetrachlorphenol*. Durch Verkothen der Diazoverb. in konz. $CuSO_4$ -Lsg. Aus Lg. schiefwinklige Platten vom F. 115°. — *Pentachlorphenol*. Durch Erhitzen der Diazoverb. von Pentachloranilin mit konz. H_2SO_4 (180°) in 27% Rohausbeute. Nadeln von schwachem Geruch, F. 191°. — Ausführliche Tabellen der Meßergebnisse der elektr. Leitfähigkeiten. (Rec. Trav. chim. Pay-Bas 50. 112—120. 15/1. 1931. Amsterdam.)
HELLRIEGEL.

C. B. Pollard und **R. E. Nelson**, *Acylderivate des o-Aminophenols*. VI. (V. vgl. C. 1929. II. 2440.) Um zu erfahren, ob die relative Acidität u. Schwere der Acyle die bei der Diacylierung des *o-Aminophenols* bzw. bei der Verseifung der Diacylderiv. eintretenden Umlagerungen beeinflussen, haben Vff. bei allen folgenden Verss. das eine der beiden Acyle konstant gehalten u. für diesen Zweck das Phenylacetyl gewählt. — Die isomeren Diacylderiv. aus *o*-[Phenylacetamino]-phenol (I) u. Acetylchlorid bzw. *o*-Acetaminophenol u. Phenylacetylchlorid (II) lieferten durch alkal. Verseifung beide nur I. Im 2. Falle also Wanderung des Phenylacetyls vom O zum N während der Verseifung. Analoge Resultate mit Propionyl u. Chloracetyl statt Acetyl. Phenylacetyl ersetzt also die leichteren u. weniger sauren Gruppen Acetyl u. Propionyl u. das leichtere u. saurere Chloracetyl. — Diacylderiv. aus I u. *n*-Butyrylchlorid bzw. *o*-[*n*-Butyrylamino]-phenol u. II. Verseifung beider n. ohne Umlagerung. Analoges Resultat mit Benzoyl statt Butyryl. Butyryl ist leichter u. weniger sauer, Benzoyl leichter u. saurer als Phenylacetyl. — Verseifung des Diacylderiv. aus I u. *n*-Valeriansäureanhydrid ergab ein bei 94—99° schm. Gemisch von ca. 65% I u. 35% *o*-[*n*-Valerylamino]-phenol. Dagegen wird das Diacylderiv. aus *o*-[*n*-Valerylamino]-phenol u. II n. verseift, obwohl Valeryl leichter u. weniger sauer ist als Phenylacetyl. — Diacylderiv. aus I u. Isovalerylchlorid bzw. *o*-[Isovalerylamino]-phenol u. II. Verseifung beider ergab *o*-[Isovalerylamino]-phenol. Im 1. Falle Wanderung des leichteren u. weniger sauren Isovaleryls vom O zum N. — Diacylderiv. aus I u. *m*-Chlorbenzoylchlorid bzw. *o*-[*m*-Chlorbenzoylamino]-phenol u. II. Verseifung beider ergab *o*-[*m*-Chlorbenzoylamino]-phenol. Im 1. Falle Wanderung des schwereren u. saureren *m*-Chlorbenzoyls vom O zum N. — Das Diacylderiv. aus *o*-[*m*-Brombenzoylamino]-phenol u. II wird n. verseift. Einführung der Acyle in umgekehrter Reihenfolge gelang nicht. — Aus I u. $Cl \cdot CO_2CH_3$ wurde dasselbe Diacylderiv. erhalten wie aus *o*-Oxycarbanilsäuremethyl-ester u. II. Verseifung desselben ergab ein Gemisch fast gleicher Teile der beiden möglichen Monoacylderiv. Also teilweise Umlagerung. — Aus I u. $Cl \cdot CO_2C_2H_5$ bzw. $Cl \cdot CO_2C_4H_9$ (i) dieselben Diacylderiv. wie aus *o*-Oxycarbanilsäureäthyl- bzw. -isobutylester u. II. Verseifung ergab die letztgenannten Ester, woraus folgt, daß die Gruppen $CO_2C_2H_5$ bzw. $CO_2C_4H_9$ (i) am N stehen. — Aus den Unterr. folgt: Sind beide acylierenden Agenzien vom Typus $Cl \cdot CO \cdot R$, so entstehen isomere Diacylderiv., wenn man die Acyle in verschiedener Reihenfolge einführt. Ist das eine Agens aber ein Chlorameisenester, so entsteht, unabhängig von der Reihenfolge der Einführung,

dasselbe Diacylderiv. Bei den Umlagerungen sind relative Acidität u. Schwere der Acyle nicht die beherrschenden Faktoren.

Versuche. Darst. der Monoacylderiv. aus o-Aminophenol u. Säurechlorid; der Diacylderiv. unter Zusatz eines Tropfens H_2SO_4 (ausgenommen die o-[Phenylacetoxy]-carbanilsäureester); der o-Oxycarbanilsäureester nach SCHOTTEN-BAUMANN. — o-[Phenylacetamino]-phenol, $C_{14}H_{13}O_2N$ (I), F. 149—150°. — o-[n-Butyrylamino]-phenol, $C_{10}H_{13}O_2N$, F. 80—81°. — o-[m-Chlorbenzoylamino]-phenol, $C_{13}H_{10}O_2NCl$, F. 156 bis 158°. — o-[m-Brombenzoylamino]-phenol, $C_{13}H_{10}O_2NBr$, F. 180°. — Essigsäure-o-[phenylacetamino]-phenylester, $C_{16}H_{15}O_3N$, F. 101—102°. — Phenylelessigsäure-o-acetaminophenylester, $C_{16}H_{15}O_3N$, F. 99—100°. — Propionsäure-o-[phenylacetamino]-phenylester, $C_{17}H_{17}O_3N$, F. 98—99°. — Phenylelessigsäure-o-[propionylamino]-phenylester, $C_{17}H_{17}O_3N$, F. 71—72°. — n-Buttersäure-o-[phenylacetamino]-phenylester, $C_{18}H_{19}O_3N$, F. 91—92°. — Phenylelessigsäure-o-[n-butyrylamino]-phenylester, $C_{18}H_{19}O_3N$, F. 46 bis 48°. — n-Valeriansäure-o-[phenylacetamino]-phenylester, $C_{19}H_{21}O_3N$, F. 80—82°. — Phenylelessigsäure-o-[n-valerylamino]-phenylester, $C_{19}H_{21}O_3N$, F. 71—72°. — Isovaleriansäure-o-[phenylacetamino]-phenylester, $C_{19}H_{21}O_3N$, F. 87—88°. — Phenylelessigsäure-o-[isovalerylamino]-phenylester, $C_{19}H_{21}O_3N$, F. 56—57°. — Chloressigsäure-o-[phenylacetamino]-phenylester, $C_{16}H_{14}O_3NCl$, F. 106—107°. — Phenylelessigsäure-o-[chloracetamino]-phenylester, $C_{16}H_{14}O_3NCl$, F. 113—114°. — Benzoesäure-o-[phenylacetamino]-phenylester, $C_{21}H_{17}O_3N$, F. 110—111°. — Phenylelessigsäure-o-[benzoylamino]-phenylester, $C_{21}H_{17}O_3N$, F. 108—109°. — m-Chlorbenzoesäure-o-[phenylacetamino]-phenylester, $C_{21}H_{16}O_3NCl$, F. 146—148°. — Phenylelessigsäure-o-[m-chlorbenzoylamino]-phenylester, $C_{21}H_{16}O_3NCl$, F. 150—152°. — Phenylelessigsäure-o-[m-brombenzoylamino]-phenylester, $C_{21}H_{16}O_3NBr$, F. 157—159°. — o-[Phenylacetoxy]-carbanilsäuremethylester, $C_{16}H_{15}O_4N$, F. 105 bis 106°. — Äthylester, $C_{17}H_{17}O_4N$, F. 62—63°. — Isobutylester, $C_{19}H_{21}O_4N$, F. 72—73°. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 996—1001. März 1931. Lafayette [Ind.], Univ.) LB.

Karl Kindler, Über neue und über verbesserte Wege zum Aufbau von pharmakologisch wichtigen Aminen. II. Über die Synthese von β -Aryläthylaminen aus aromatischen Aldehyden und Carbonsäuren. (I. vgl. C. 1927. II. 573; vgl. auch C. 1931. I. 1601.) Die für die Darst. von sek. u. tert. β -Aryläthylaminen mit guten Erfolgen benutzte elektrochem. Red. von N-alkylierten Amiden u. Thioamiden (vgl. C. 1923. III. 232. 1924. II. 28 u. I. Mitt.) ist für die Darst. von prim. β -Aryläthylaminen häufig nicht brauchbar. Für letzteren Zweck hat Vf. 3 teils neue, teils verbesserte Verf. ausgearbeitet: 1. Red. von Acetylmandelsäurenitrilen: $Ar \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CN + 6 H = Ar \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2 + CH_3 \cdot CO_2H$. Dieselbe gelang elektrochem. nicht, obwohl in diesen Nitrilen ganz ähnliche Bindungsverhältnisse vorliegen wie in den Acetylmandelsäurethioamiden. Auch die katalyt. Red. führte erst zum Ziel, als man in Eg.- H_2SO_4 unter Druck arbeitete. — 2. Red. von Aroylcyaniden, $Ar \cdot CO \cdot CN$. Dieselbe erfolgte katalyt. wie unter 1. Als Zwischenprodd. sind Mandelsäurenitrile anzunehmen. — 3. Abbau von Hydrozimmtsäureamiden, $Ar \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. Nach dem üblichen HOFMANNschen Verf. war es bisher nicht möglich, gewisse wichtige β -Aryläthylamine mit guter Ausbeute zu erhalten, weil Hydrolyse der Amide u. Oxydation der gebildeten Amine als störende Nebenrkk. auftraten. Diese Übelstände hat Vf. durch geeignete Arbeitsweise vermeiden können.

Versuche. 1. Verf. (Mit W. Peschke.) β -[3,4-Methylenedioxyphenyl]-äthylamin (Homopiperonylamin). In besonders konstruiertem Schüttelgefäß (Skizze im Original) 2 g Pd-Mohr in 100 ccm Eg. u. 4 ccm konz. H_2SO_4 suspendiert, bei 18° u. 3 at H-Überdruck Lsg. von 20 g 3,4-Methylenedioxyacetylmandelsäurenitril (Darst. nach ALBERT, Ber. Dtsch. chem. Ges. 48 [1915]. 471) in 100 ccm Eg. eingetroppt, Filtrat mit einer der H_2SO_4 äquivalenten Menge KOH versetzt, im Vakuum verdampft, wss. Lsg. des Rückstands ausgeäthert, alkalisiert usw. Ausbeute 75%. Kp.₂₀ 166°. Hydrochlorid, F. 210—211° (korr.). Formylderiv., F. 61—62° (korr.). — β -[3,4-Dimethoxyphenyl]-äthylamin (Homoveratroylamin). Ebenso aus 3,4-Dimethoxyacetylmandelsäurenitril [dieses aus Veratrumaldehyd nach dem Verf. von ALBERT; F. 78° (korr.)]. Ausbeute 80%. Kp.₁₂ 155°. Homoveratroylderiv., F. 124° (korr.). — p-Methoxyacetylmandelsäurenitril, $C_{11}H_{11}O_3N$. Anisaldehydsulfid mit wss. KCN-Lsg. kräftig geschüttelt, mit Ä. extrahiert, äth. Lsg. mit Disulfid durchgeschüttelt usw., Ä.-Rückstand mit Acetanhydrid gekocht. Kp.₆ 165°, Tafeln aus A., F. 38—39° (korr.). — β -[p-Methoxyphenyl]-äthylamin (Tyraminmethylether). Aus vorigem wie oben. Ausbeute ca. 70%. Kp.₂₀ 138—139°. Pikrat, F. 179° (korr.). Benzoylderiv., F. 124° (korr.). — 3,4-Methylenedioxy-5-methoxyacetylmandelsäurenitril. In Gemisch gleicher Teile Myristinaldehyd

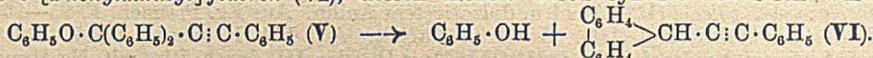
u. KCN unter Röhren konz. HCl eingetroppt, ausgeäthert, weiter wie oben. Aus A., F. 71° (korr.). — β -[3,4-Methylenedioxy-5-methoxyphenyl]-äthylamin (*Homomyrysticylamin*). Aus vorigem wie oben. Ausbeute 73%. Pikrat, F. 193° (korr.). — 2. Verf. (Mit W. Peschke.) Es wurde *Tyraminmethyläther* durch katalyt. Red. von p-Methoxybenzoylcyanid dargestellt. — 3. Verf. (Mit D. Schmidt.) *Tyraminmethyläther*. 7,16 g p-Methoxyhydrozimtsäureamid unter Eiskühlung mit 60 ccm KOCl-Lsg. (im 1/0,66 Mol. KOCl u. 1,65 Mol. KOH) bis zur Lsg. geschüttelt, in ca. 150 ccm 50%ig. KOH einfließen gelassen, gleichzeitig W.-Dampf durchgeleitet; Vorlage mit verd. HCl. Destillat mit KOH neutralisiert u. verdampft. Ausbeute 90%. — *Homoveratrylamin*. Analog aus 3,4-Dimethoxyhydrozimtsäureamid ohne Dampfdest. Schließlich 1 Stde. gekocht, ausgeäthert. Ausbeute 73%. — *Homopiperonylamin*. Ebenso aus 3,4-Methylenedioxyhydrozimtsäureamid. Ausbeute 77%. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 269. 70—78. Febr. 1931. Hamburg, Univ.) LINDENBAUM.

L. Chas. Raiford und Louis H. Howland, *Bromderivate gewisser gemischter Äther und einige ihrer Reaktionen*. (Vgl. C. 1929. II. 988.) Im Anschluß an die l. c. beschriebenen Unterss. wurde die Einw. von HBr auf die 2,4,6-Tribrom- u. Pentabromphenylalkyläther untersucht. Da sd. 48%ig. HBr diese Äther sehr wenig oder gar nicht angriff, wurde „nascierender“ HBr verwendet. Die besten Resultate wurden erhalten, wenn die Äther in Eg. mit PBr₃ u. der berechneten Menge W. im Rohr 12—15 Stdn. auf 135—150° erhitzt wurden. Das PBr₃ befand sich in einem inneren Rohr u. gelangte erst nach Schließen des äußeren Rohres in das Gemisch. Sämtliche Äther wurden so vollständig zu den Phenolen gespalten. — Bei dem Vers., 2,4,6-Tribromphenyl- β , γ -dibrom-*n*-propyläther (l. c.) mit Br in Ggw. von AlBr₃ (= 1% Al) zum Pentabromphenyläther zu bromieren, wurde letzterer gespalten u. Pentabromphenol erhalten. Alle anderen hier untersuchten Äther verhielten sich ebenso. Meist war das Pentabromphenol mit einem amorphen braunen Prod. gemischt. — Wie l. c. gezeigt, wird bei Einw. von Br-Überschuß auf Phenylallyläther das Allyl mit Br gesätt., u. außerdem treten nur 2 Br in den Kern ein, u. zwar nach 2,4. Daraufhin wurden 2,4-Dichlor-, 2,6- u. 3,5-Dibromphenylallyläther in Chlf. in Ggw. von Na-Acetat bei 0° mit etwas über 4 Br₂ versetzt u. bei Raumtemp. ca. 1 Woche stehen gelassen. Bei den ersten beiden Äthern wurde nur das Allyl mit Br gesätt., während bei dem 3. Äther außerdem 2 Br in den Kern eintraten. Daraus folgt, daß nach diesem Verf. der Kern kein weiteres Br aufnimmt, wenn 2 der o,o,p-Stellen durch Halogen besetzt sind. — Die CLAISENsche Umlagerung von Phenylallyläthern in Allylphenole durch Erhitzen trat beim 2,4-Dichlorphenylderiv. zu einem kleinen Teil, bei den Dibromderiv. gar nicht ein. — Die β , γ -Dibromverb. absorbieren begierig Feuchtigkeit aus der Luft u. halten auch A. sehr fest. Unter der Wrkg. von alkoh. KOH gehen sie unter Verlust von 2 HBr glatt in die entsprechenden Propargyläther über, welche die Eigg. der Acetylene aufweisen.

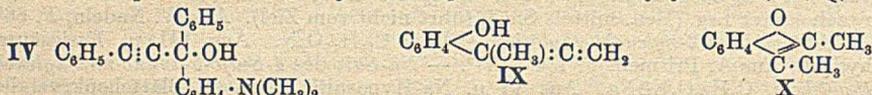
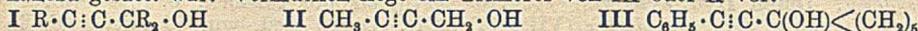
Versuche. Darst. der Phenylalkyläther nach CLAISEN u. EISLEB (LIEBIGS Ann. 401 [1913]. 36), ihrer Tribromderiv. mit Br-Überschuß u. Na-Acetat in Chlf. — Etwas Tetrabromphenyl-*n*-propyläther, C₉H₅OBr₄, wurde aus dem Tribromäther u. Br-Überschuß bei Raumtemp. (3 Tage) erhalten. — Pentabromphenol. Durch Eintropfen von 1 Mol. geschm. Phenol in 7,5 Br₂ + 1% Al. Nach 24 Stdn. mit salzsaurer KBr-Lsg., dann verd. NaOH ausgezogen. — Pentabromphenylisopropyläther, C₉H₇OBr₅. Auch nach obigem Verf. Nadeln aus Lg., F. 86°. — *n*-Butyläther, C₁₀H₉OBr₅. Mit C₄H₉Br u. NaJ. Platten aus Lg., F. 79—80°. — Isobutyläther, C₁₀H₉OBr₅, Nadeln aus Lg., F. 92—93°. — sek.-Butyläther, C₁₀H₉OBr₅. Mit sek.-C₄H₉Br u. NaJ. Faserige M. aus Lg., F. 57—58°. — Isoamyläther, C₁₁H₁₁OBr₅. In sd. wss. KOH. Nadeln aus Lg., F. 64—65°. — 2,4-Dichlorphenylallyläther, C₉H₅OCl₂. Nach obigem Verf. mit C₃H₅Br im Überschuß. Kp.₂₅ 144—145°. — 3,5-Dibromphenylallyläther, C₉H₅OBr₂, Kp.₁₀ 145°. — 2,6-Dibromphenylallyläther, C₉H₅OBr₂. Darst. des Phenols aus 2,6-Dibrom-4-nitrophenol durch Red. u. Diazotk. Kp.₁₀ 132—133°. — Pentabromphenylallyläther, C₉H₅OBr₅, Nadeln aus Lg., F. 167—168°. — 2,4-Dichlorphenyl- β , γ -dibrompropyläther, C₉H₅OCl₂Br₂, Kp.₁₀ 188°. — 2,3,4,5-Tetrabromphenyl- β , γ -dibrompropyläther, C₉H₅OBr₆, Prismen aus Eg., F. 123—124°. — 2,6-Dibromphenyl- β , γ -dibrompropyläther, C₉H₅OBr₄, nach Dest. Nadeln aus A., F. 48—49,5°. — Pentabromphenyl- β , γ -dibrompropyläther, C₉H₅OBr₇, Nadeln aus Lg., F. 122—123°. — Darst. der Propargyläther: β , γ -Dibromäther in h. A. gel., alkoh. KOH zugegeben, nach Ablauf heftiger Rk. 1 Stde. gekocht, angesäuert, ausgeäthert. — 2,4-Dichlorphenylpropargyläther, C₉H₅OCl₂, fl., nicht unzers. destillierbar. C₉H₅OCl₂Ag, AgNO₃. — 2,4-Dibromphenylpropargyläther,

$C_9H_5OBr_2$, Nadeln aus verd. A., F. 65°. $C_9H_5OBr_2Ag, AgNO_3$. $C_9H_5OBr_2Cu$. $C_{18}H_{10}O_2Br_4Hg$. — 2,6-Dibromphenylpropargyläther, $C_9H_5OBr_2$, Nadeln aus A., F. 58 bis 60°. $C_9H_5OBr_2Ag, AgNO_3$. — 2,4,6-Tribromphenylpropargyläther, $C_9H_5OBr_3$, Nadeln aus A., F. 136—137°. $C_9H_4OBr_3Ag, AgNO_3$. $C_9H_4OBr_3Cu$. $C_{18}H_8O_2Br_6Hg$. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 1051—57. März 1931. Iowa City [Iowa], Univ.) LINDENBAUM.

Charles D. Hurd und Frank L. Cohen, *Propargyläther des Phenols*. Zunächst wurden die substituierten Propargylalkohole I (R = C_6H_5 u. CH_3), II, III u. IV dargestellt. I u. II lieferten mit PCl_3 die betreffenden Chloride. III reagierte mit PCl_5 , aber ein definiertes Prod. wurde nicht erhalten. IV wurde durch die üblichen Agenzien völlig zers. Die Chloride von I u. II wurden sodann in die entsprechenden Phenyläther übergeführt. Dagegen lieferte das Prod. aus III u. PCl_5 keine brauchbare Verb. — Die Phenyläther wurden der Pyrolyse unterworfen. Triphenylpropargylphenyläther (V) erwies sich als sehr widerstandsfähig gegen Hitze, zerfiel jedoch bei ca. 300° in Phenol u. 9-[Phenyläthiny]-fluoren (VI), dessen Konst. durch Synthese bewiesen wurde:



Die Ausbeute ca. 45%. Die Rk. entspricht der Bldg. von 9-Phenylfluoren aus $(C_6H_5)_3C \cdot Cl$ bei über 200°. Es ist auffallend, daß Triphenylpropargylchlorid oder -acetat bei der Pyrolyse nicht VI, sondern Rubren liefern (vgl. MOUREU u. Mitarbeiter, C. 1926. II. 890. 1929. II. 1411; ROBIN, C. 1929. II. 1918). — Trimethylpropargylphenyläther (VII) wurde schon bei 160° zers., u. zwar in Phenol u. 2-Methylpenten-(1)-in-(3) (VIII): $C_6H_5O \cdot C(CH_3)_2 \cdot C : C \cdot CH_3$ (VII) $\longrightarrow C_6H_5 \cdot OH + CH_2 : C(CH_3) \cdot C : C \cdot CH_3$ (VIII). Ausbeute ca. 43%. VIII wurde auch bei der Synthese von I (R = CH_3) u. dessen Chlorid als Nebenprod. erhalten. — Die Pyrolyse des γ -Methylpropargylphenyläthers (aus II) verlief bei 215—220° ohne äußere Zers.-Erscheinung, u. es bildeten sich nur Spuren Phenol. Hauptk.-Prod. war ein Teer mit Mol.-Gew. ca. 400, der gegen Br nahezu gesätt. war. Vermutlich liegt ein Trimeres von IX oder X vor.



Versuche. Phenylpropionsäureäthylester. Säure mit $SOCl_2$ in das Chlorid übergeführt, dieses mit absol. A. 4 Stdn. gekocht, in W. gegossen. — [Phenyläthiny]-phenylketon, $C_6H_5 \cdot C : C : C \cdot CO \cdot C_6H_5$. 1. Aus vorigem u. ca. 3 Moll. C_6H_5MgBr in der Kälte (2 Stdn.), mit verd. H_2SO_4 zers. Dicker Öl krystallisierte auf Zusatz von etwas PAe. 2. Aus Na-Phenylacetylid u. Benzoylchlorid nach NEF. Ausbeute etwas geringer, aber Verf. einfacher. Mehrfach aus A., F. 65—66°, Kp.₁₅ 200—202°. — Triphenylpropargylalkohol (I, R = C_6H_5). Kann aus vorigem dargestellt werden. Besseres Verf.: Je 1 Mol. Na-Phenylacetylid u. Benzophenon in Ä. 6—8 Stdn. gekocht, in n. H_2SO_4 gegossen, Ä. verdunstet, Gemisch auf 0° gekühlt, erstarrtes Prod. mit PAe. gewaschen. Aus Bzl.-PAe., F. 78—80°. — Trimethylpropargylalkohol oder 2-Methylpentin-(3)-ol-(2), $C_6H_{10}O$ (I, R = CH_3). Über P_2O_5 getrocknetes Methylacetylen (aus Propylenbromid u. alkoh. KOH) in C_2H_5MgBr geleitet, so daß der Ä. ständig schwach kochte, Gemisch auf 0° gekühlt, langsam mit Aceton versetzt, mit HCl zers. Kp.₁₅ 75—77°, $n_D^{20} = 1,4193$. — 2-Methylpenten-(1)-in-(3), C_6H_8 (VIII). Nebenprod. des vorigen. Ausbeute hängt von der Temp. ab u. kann 60% erreichen. Kp. 75—77°, $n_D^{20} = 1,4002$. — γ -Methylpropargylalkohol oder Butin-(2)-ol-(1) (II). Nach YVON (C. 1925. II. 16). Kp. 137 bis 140°, $n_D^{20} = 1,4497$. — I-[Phenyläthiny]-cyclohexanol-(1) (III). In Ä. frisch dargestelltes Na-Phenylacetylid mit 1 Mol. Cyclohexanon versetzt (heftige Rk.), bis zur Lsg. gekocht, mit HCl zers. Dicker Sirup, Kp.₁₄ 166—169°, allmählich krystallisierend, F. 58—60°. — α, γ -Diphenyl- α -[p-dimethylaminophenyl]-propargylalkohol, $C_{23}H_{21}ON$ (IV). Je 1 Mol. Na-Phenylacetylid u. p-Dimethylaminobenzophenon in Bzl. bis zur Lsg. gekocht, in W. gegossen, schwarzes Rohprod. mit PAe. extrahiert. Aus Bzl. krystallin, F. 144—145°. — Triphenylpropargylchlorid. Aus dem Alkohol u. PCl_3 in Bzl. — Trimethylpropargylchlorid oder 2-Methyl-2-chlorpentin-(3), C_6H_8Cl . Ebenso in Ä., erst bei 0°, dann Raumtemp. Kp.₄₇ 57—61°, $n_D^{20} = 1,4143$. — γ -Methylpropargylchlorid oder 1-Chlorbutin-(2), C_4H_7Cl . Ebenso. Kp. 81—84°. — Triphenylpropargylphenyläther, $C_{27}H_{20}O$ (V). Aus dem Chlorid u. $C_6H_5 \cdot ONa$ in k. absol. Ä. Krystalle aus Ä., F. 90—90,5°. — Trimethylpropargylphenyläther, $C_{12}H_{14}O$ (VII). Chlorid mit Phenol

u. K_2CO_3 in Ä.-Aceton 4 Stdn. gekocht, mit Ä. verd., mit verd. Lauge gewaschen. Viscoses, gelbes Öl, $n_D^{20} = 1,3408$, nicht unzers. destillierbar. — γ -Methylpropargylphenyläther, $C_{10}H_{10}O$. Ebenso. Kp.₂₅ 123—126°, $n_D^{20} = 1,3894$. — Pyrolyse von V durch langsames Erhitzen auf 310° u. 10 Min. bei dieser Temp. Mit PAe. extrahiert. L. Teil war VI. Unl. Teil lieferte aus Bzl. rote Krystalle von F. 240—250°, vielleicht ident. mit dem von ROBIN (l. c.) beschriebenen KW-stoff (F. 245°). — Synthese von 9-[Phenyläthynyl]-fluoren, $C_{21}H_{14}$ (VI). 1. 9-Chlorfluoren u. Na-Phenylacetylid in Ä. 3 Stdn. gekocht, Filtrat verdampft. 2. Äther. Lsg. von Fluorenol u. Phenylacetylen bei 5—10° langsam mit konz. H_2SO_4 versetzt, mit W. gewaschen usw. Aus PAe. gelb, F. 98—100°. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 1068—77. März 1931. Evanston [Illin.], Univ.)

LINDENBAUM.

F. M. Rowe, S. H. Bannister und R. C. Storey, *Derivate von m-Xylenol*. II. Mitt. *Zwischenprodukte von m-2-Xylenol (2-Oxy-1,3-dimethylbenzol)*. (I. vgl. C. 1931. I. 603.) Vff. haben von *m-2-Xylenol* (I) (Nadeln, F. 48°) folgende Deriv. hergestellt: *Benzolazo-m-2-xylenol* (II). Aus I u. diazotiertem Anilin. Aus Eg. Prismen, F. 95—96°. — *5-Nitroso-m-2-xylenol* (III). Aus I u. $NaNO_2$. Aus Bzl. Krystalle, F. 170—171°. — *5-Amino-m-2-xylenol* (IV). $C_8H_{11}ON$. Aus II oder III durch Rk. mit Na-Hyposulfit in alkal. Lsg. Aus W. oder Bzl. Blättchenkrystalle, F. 137—138°, Zers. Ist unstabiler als 2-Amino-m-5-xylenol. *Diäcetylverb.*, $C_{12}H_{15}O_2N$; aus Bzl. Prismen, F. 160°. — *2,4-Dinitro-4'-oxy-3',5'-dimethyldiphenylamin*, $C_{14}H_{13}O_5N_3$. Aus m-Dinitrochlorbenzol, IV u. Na-Acetat (+ Cu-Pulver) am Rückfluß. (Die gleiche Rk. beim 2-Amino-m-5-xylenol führte zum Dinitrophenyläther der entsprechenden Verb.) Aus A. Tafeln, F. 193°. — *m-2-Xylenolmethyläther* (V). Aus I u. Methylsulfat. Kp. 182—183°. Farbloses Öl von süßlichem Geruch. — *5-Nitro-m-2-xylenolmethyläther* (VI), $C_9H_{11}O_2N$. Aus V durch Nitrierung in Eg. Aus A. Nadeln, F. 92°. Enthielt V bei der letzteren Rk. noch unverändertes I, dann bildete sich als Nebenprod. *3,5,3',5'-Tetramethyldiphenochinon*; aus Eg. Nadeln, F. 211°, Zers. — *5-Nitro-m-2-xylenol*. Durch Hydrolyse von VI. Aus Methylalkohol Prismen, F. 169—170°. — *5-Amino-m-2-xylenolmethyläther* (VII), $C_9H_{13}ON$. Durch Red. von VI mittels Fe in schwach saurer Lsg. (Red. mittels $SnCl_2$ führt nicht zum Ziel). Aus W. Nadeln, F. 66°. — *5-Acetamido-m-2-xylenolmethyläther* (VIII), $C_{11}H_{15}O_2N$. Aus VII u. Essigsäureanhydrid. Aus A. Prismen, F. 136—137°. — *Na-Salz des 4-Sulfo-5-amino-m-2-xylenolmethyläthers*, $C_9H_{12}O_4NSNa$. Aus VI u. Na-Hyposulfit. Aus A. Blättchenkrystalle. Gibt bei Hydrolyse VII. — *3,5-Dimethyl-4-methoxyanilid* der β -Oxynaphthoesäure, $C_{20}H_{19}O_3N$. Durch Kondensation von VII mit β -Oxynaphthoesäure (+ Toluol u. PCl_5). Aus A. Nadeln, F. 198°. Gibt mit Diazoverbb. gekuppelt rote Farbstoffe. — *4-Nitro-5-acetamido-m-2-xylenolmethyläther* (IX), $C_{11}H_{14}O_4N_2$. Aus VIII durch Nitrierung in Eg. Aus A. Tafeln, F. 128°. *Hydrochlorid*. Nadeln. — *4-Nitro-5-amino-m-2-xylenolmethyläther* (X), $C_9H_{12}O_3N_2$. Durch Hydrolyse von IX. Aus Methylalkohol Nadeln, F. 47°. — *m-2-Xylenolmethyläther-4,5-isoxadiazoloxyd*, $C_8H_{10}O_3N_2$. Aus X durch Na-Hypochlorit in alkal. Lsg. Aus A. Nadeln, F. 96°. (Journ. Soc. chem. Ind. 50. Transact. 79—80. 27/2. 1931. Leeds, Univ., Colour Chemistry Dep.) PANGR.

Erich Mosettig und Karl Czadek, *Über die Einwirkung von Diazomethan auf Piperonal*. III. (II. vgl. C. 1929. I. 2977.) Vff. haben das in der II. Mitt. für die Einw. von CH_2N_2 auf Piperonal gegebene Schema dadurch als richtig erwiesen, daß sie CH_2N_2 auf den als Zwischenprod. angenommenen *3,4-Methylenedioxyphenylacetaldehyd* (Homopiperonal) einwirken ließen. Es wurden ca. gleiche Mengen Piperonylmethylketon u. Saftroloxyd erhalten, d. h. dieselben Prodd. wie aus Piperonal. — Um die Wrkg. von Substituenten auf die Aldehyd- CH_2N_2 -Rk. weiter kennen zu lernen, ließen Vff. CH_2N_2 auf *6-* oder *o-Nitropiperonal* einwirken. Es entstanden 2 Verb. von der Zus. $C_9H_9O_5N$ (Hauptprod.) u. $C_{10}H_9O_5N$ (Nebenprod.). Erstere besitzt keine Ketoneigg. u. ist nicht ident. mit dem zum Vergleich dargestellten *o-Nitrouacetopiperon*. Zweifellos liegt das isomere *Athylenoxyd* vor, denn die Verb. konnte in einen Piperidinoalkohol u. ein Chlorhydrin übergeführt werden. Verb. $C_{10}H_9O_5N$ erwies sich als *o-Nitropiperonylmethylketon* u. wurde auch durch Nitrierung von Piperonylmethylketon dargestellt. *o-Nitropiperonal* verhält sich also im wesentlichen wie *o-Nitrobenzaldehyd* (ARNDT); der Einfluß der Methylenedioxygruppe scheint gegen den des NO_2 zurückzutreten. — Sodann wurde die Einw. von *Diazoäthan* auf Piperonal u. dessen *o-Nitroderiv.* untersucht. Hier bilden sich hauptsächlich *3,4-Methylenedioxyphenyläthylketon* u. dessen *6-Nitroderiv.*, welch letzteres auch durch Nitrierung des ersteren erhalten werden konnte. Andere Ketone oder oxyd. Prodd. konnten nicht nachgewiesen werden. Die

Rk. des Diazoäthans auf Aldehyde scheint also weniger von den Substituenten beeinflusst zu werden; die Bldg. der zugehörigen Ketone scheint hier mehr den Charakter einer allgemeinen Rk. zu haben als beim CH_2N_2 . — Von dem in der II. Mitt. beschriebenen Dimethylaminoalkohol haben Vff. noch das *Jodmethylat* dargestellt. Es zeigte F. 150°, in Übereinstimmung mit der Verb. von TSUKAMOTO (C. 1930. I. 2244).

Versuche. Methylalkoh. Lsg. von Homopiperonal in eisgekühlte äther. CH_2N_2 -Lsg. gegossen, nach 24 Stdn. verdampft, Öl in Ä. mit Disulfitlg. geschüttelt. Aus letzterer: *Piperonylmethylketon* als *Semicarbazon*, F. 159—161° (vgl. I. Mitt.). Aus der äther. Lsg.: *Safrolozyd*, identifiziert als *Hydrochlorid* u. *Pikrat des Piperidinoalkohols*, FF. 165—166 u. 176—178° (vgl. II. Mitt.). — Einw. von CH_2N_2 auf 6-Nitropiperonal wie vorst. (Kältegemisch). Rohprod. durch mühsame fraktionierte Krystallisation aus CH_3OH zerlegt. Hauptprod.: *3,4-Methylendioxy-6-nitrophenyläthylenoxyd*, $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_5\text{N}$, gelbliche Krystalle, F. 109—110°. — *Piperidinoalkohol* $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}_2$. Voriges in Bzl. mit Piperidin im Rohr 5 Stdn. auf 100° erhitzt, in Ä. gel., mit W., dann 5%ig. HCl ausgezogen, alkalisiert usw. Gelbliche Nadelchen aus Bzn., F. 79°, sehr lichtempfindlich. — *Chlorhydrin* $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_5\text{NCl}$. Aus vorvorigem in Pyridin mit Pyridinhydrochlorid nach ARNDT (C. 1928. I. 2824), in 10%ig. HCl gegossen, ausgeäthert. Aus Ä. + PAe. mikrokrystallin, gelb, F. 128—129°. — Nebenprod.: *3,4-Methylendioxy-6-nitrophenylaceton* (*o-Nitropiperonylmethylketon*), $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_5\text{N}$. Wurde auch aus Piperonylmethylketon in Chlf. durch Eintragen von HNO_3 (D. 1,42) unter Kühlung dargestellt. Gelbliche Nadeln aus A., F. 144—144,5°. *Semicarbazon*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_4$, aus A., F. 216° (Zers.). — *3,4-Methylendioxy-6-nitrophenylmethylketon* (*o-Nitroacetopiperon*), $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_5\text{N}$. Durch Nitrierung von Acetopiperon (dieses vgl. C. 1930. I. 208) wie vorst. Gelbliche Blättchen aus A., F. 122,5—123,5°. *Semicarbazon*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_4$, gelbliche Blättchen aus A., F. 224—226°. Das Keton wurde in Chlf. durch Schütteln mit 2,5%ig. wss. NaOCl-Lsg. oxydiert zur *o-Nitropiperonylsäure*, $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_5\text{N}$, aus A., F. 172°, ident. mit der durch Schütteln von *o-Nitropiperonal* in Chlf. mit alkal. 3%ig. H_2O_2 erhaltenen Säure (Konst.-Beweis). — *3,4-Methylendioxyphenyläthylketon*. Alkoh. Lsg. von Piperonal in stark gekühlte äther. Diazoäthanlg. fließen gelassen usw., Rohprod. in Ä. mit Disulfit geschüttelt. Äther. Lsg. hinterließ ein Öl. *Semicarbazon*, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_3$, aus A., F. 184,5—185°. — *6-Nitroderiv.*, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_5\text{N}$. 1. Aus *o-Nitropiperonal* u. Diazoäthan wie vorst. Öliges Rohprod. krystallisiert auf Zusatz von etwas A. 2. Durch Nitrierung des vorigen wie oben. Aus CH_3OH , F. 69°. Ein Semicarbazon konnte nicht erhalten werden. (Monatsh. Chem. 57. 291—304. März 1931. Wien, Univ.)

LINDENBAUM.

A. P. Obuchow, *Die wechselseitige Verdrängung von Phenyllessigsäure und Salicylsäure aus ihren Verbindungen mit β -Naphthylamin*. Das binäre System Phenyllessigsäure u. Salicylsäure gibt einen einfachen eutekt. Punkt bei 65° entsprechend 15% Salicylsäure u. 85% Phenyllessigsäure. Das binäre System Phenyllessigsäure u. β -Naphthylamin gibt eine chem. Verb. bei einer Zus. 1:1 F. 71,5° unter Zers. u. einen Übergangspunkt entsprechend 50% Phenyllessigsäure. Der eutekt. Punkt der Phenyllessigsäure u. der chem. Verb. liegt bei 44,2° u. entspricht 33,8 Mol.-% u. 34,7 Gew.-% β -Naphthylamin. Um die wahren Krystallisationstempp. zu erhalten, muß mit der entsprechenden Phase geimpft werden. Es wurde ferner ein metastabiler Zustand der Schmelze gefunden, bei dem sich die chem. Verb. nicht abscheidet, sondern sich die eutekt. Haltestellen unterhalb der stabilen Eutektik beobachten lassen u. zwar im Intervall von 28—32°. Das dreifache System Salicylsäure, Phenyllessigsäure u. β -Naphthylamin besteht aus fünf Feldern: zwei dreifachen Übergangspunkten u. einem dreifachen eutekt. Punkt. Von den beiden Verbb. ist die Verb. der Salicylsäure mit β -Naphthylamin am stärksten ausgeprägt, sie nimmt im Verhältnis zur Verb. der Phenyllessigsäure mit β -Naphthylamin den erheblich größeren Teil des Diagrammes ein. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 62. 1919—31. 1930.)

TAUBE.

D. E. Dionissjew, *Die wechselseitige Verdrängung des β -Naphthylamins und m-Phenyldiamins aus ihren Verbindungen mit Salicylsäure*. (Vgl. vorst. Ref. u. C. 1929. II. 873.) Die Rk. läuft in der Richtung der Bldg. des beständigeren Salzes, des salicylsäuren m-Phenyldiamins, wodurch der Schnitt: salicylsäures m-Phenyldiamin- β -Naphthylamin ein stabiles binäres System mit dem eutekt. Punkt bei 77° u. 24,7% β -Naphthylamin darstellt. Beide Basen bilden mit der Salicylsäure Molekülverbb. 1:1. Wegen der Bldg. von zwei Molekülverbb. zerfällt das dreifache System in fünf ungleiche Felder, welche sich in drei dreifachen Punkten treffen. Das binäre System m-Phenyldiamin- β -Naphthylamin stellt ein einfaches System mit dem eutekt. Punkt bei 54°

u. 87,6 Mol.-% m-Phenylendiamin dar. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] **62** 1933—46. 1930.) TAUBE.

V. Agafonoff, *Die physikalischen und kristallographischen Eigenschaften der Hemimellitsäure und der Einfluß von Verunreinigungen auf einige dieser Eigenschaften.* (Vgl. C. 1931. I. 2047.) Vf. untersuchte die Eigg. von Hemimellitsäure. $C_8H_6O_6 \cdot 2 H_2O$. Bei der fraktionierten Krystallisation bilden sich zunächst schwach braungelb gefärbte Krystalle. Bereits nach der zweiten Umkrystallisation sind die abgeschiedenen Krystalle farblos, während die Lsg. gelblich ist. Wird diese Lsg. eingedampft, so erhält man neben den gewöhnlichen Krystallen der Hemimellitsäure noch zwei Krystallarten α u. β , die beide sehr Ca-haltig sind. Die Ggw. kleiner Mengen α in den Krystallen der Hemimellitsäure erklärt die gelbliche Färbung derselben u. die Erniedrigung des F. von 191° bis auf 185° . Vf. nimmt an, daß die α - u. β -Verb. in kleinen Mengen im Krystallgitter der Hemimellitsäure in verschiedenen Richtungen abgeschieden werden u. den Polychroismus hervorrufen. (Bull. Soc. Franc. Minéral. **53**. 25—34. Jan./Juli 1930.) K. W.

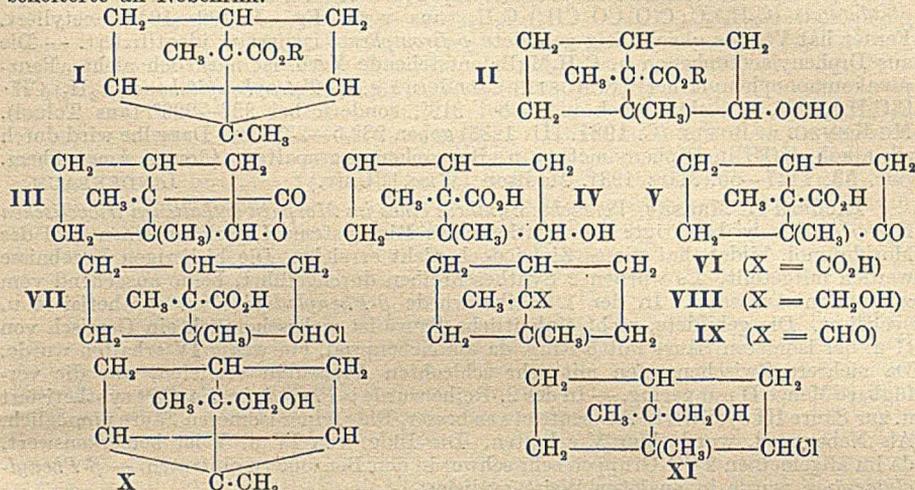
J. W. Dianske, *Die Nitrierung von 4-Thiocyanacetanilid.* In Fortsetzung der Unters. von CHALLENGER u. PETERS (C. 1928. II. 748) versuchte Vf. die Nitrierung von 4-Thiocyanacetanilid mit absol. Salpetersäure anstatt mit Salpeter-Schwefelsäure. Die Thiocyangruppe wurde nicht verdrängt, jedoch die Acetylgruppe durch eine Nitrogruppe ersetzt u. zwei Nitrogruppen in den Benzolkern eingeführt unter Bldg. von 4-Thiocyan-2,6-dinitrophenylnitramin. Da diese Verb. durch andere Synthese nicht erhalten werden konnte, wurde die Konst. dadurch bewiesen, daß die Thiocyangruppe zur Sulfosäure oxydiert, durch eine Nitrogruppe ersetzt u. die Nitramingruppe in die OH-Gruppe übergeführt wurde. Man erhielt so Pikrinsäure. Ein Ersatz der Thiocyangruppe durch die Nitrogruppe wurde bei der Nitrierung von 4-Thiocyananisol bzw. -phenetol beobachtet. Neben 2-Nitro-4-thiocyananisol bzw. -phenetol wurden als Nebenprod. Pikrinsäure u. 4-Nitroanisol bzw. 4-Nitrophenetol erhalten.

Versuche. 4-Thiocyan-2,6-dinitrophenylnitramin, $C_7H_5O_6N_5S$. 5 g Thiocyanacetanilid werden mit 27 ccm absol. Salpetersäure unterhalb -10° nitriert. Goldgelbe, nicht beständige Blättchen aus Chlf., bei 70° Zers. unter Explosion. — 4-Thiocyanphenetol, C_8H_9ONS . p-Phenetidin wird diazotiert u. mit Kupferrodanür umgesetzt. Krystalle aus Bzn., F. $47,5-48^\circ$. Es entsteht auch ein öliges Isomeres. — 2-Nitro-4-thiocyanphenetol, $C_8H_8O_5N_2S$, aus 4-Thiocyanphenetol u. Salpetersäure D. 1,4 oder durch Diazotieren von 2-Nitro-4-aminophenetol u. Umsetzen mit Kupferrodanür, hellgelbe Nadeln aus A., F. 85° . — 4-Thiocyan-2,6-dinitrophenetol, $C_8H_7O_6N_2S$, aus 2-Nitro-4-thiocyanphenetol u. absol. Salpetersäure, hellgelbe Blättchen aus A., F. 77° . — 4-Thiocyan-2,6-dinitroanilin, $C_8H_4O_4N_2S$, aus 4-Thiocyan-2,6-dinitrophenetol u. alkoh. Ammoniak, orangefarbene Krystalle aus A., F. 180° . — 4-Thiocyananisol, C_8H_7ONS . p-Anisidin wird diazotiert u. mit Kupferrodanür umgesetzt. Krystalle aus Bzn. F. 35° . Auch hier war ein öliges Isomeres entstanden. — 2-Nitro-4-thiocyananisol, $C_8H_6O_3N_2S$, aus 4-Thiocyananisol u. Salpetersäure D. 1,4. Gelbe Nadeln aus A., F. 106° . — 4-Thiocyan-2,6-dinitroanisol, $C_8H_5O_5N_2S$, aus 2-Nitro-4-thiocyananisol u. absol. Salpetersäure, hellgelbe Nadeln aus A., F. 93° . (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **50**. 165—83. 15/2. 1931. Leiden, Organ. Chem. Lab. of the National Univ.) STOLPP.

Picon, *Über die Solubilisierung und Löslichkeit einiger Metallsalze der Camphorcarbonensäure in den üblichen organischen Lösungsmitteln.* Kurzes Ref. nach Compt. rend. Acad. Sciences vgl. C. 1930. II. 2128. Nachzutragen ist: Die Darst. der Salze wird genau beschrieben u. ihre Löslichkeit in Tabellen wiedergegeben. Das neutrale Cu-Salz wird durch gewisse O-haltige Lösungsm., besonders CH_3OH , dissoziiert u. in das amorphe, blaue bas. Cu-Salz, $(C_{11}H_{15}O_3)_2Cu$, CuO , übergeführt, welches in organ. Solvenzien unl. ist. Über das Bi-Salz vgl. C. 1928. II. 1879. (Journ. Pharm. Chim. [8] **13**. 185—96. 233—43. 16/2. u. 1/3. 1931.) LINDENBAUM.

Torsten Hasselström, *Studien über π -Campherderivate.* II. Die Identität von Dihydroteresantalsäure mit 7- π -Apocamphancarbonsäure. (I. vgl. Ann. Acad. Scient. Fenn. **30** [1929]. 12.) Teresantalsäuremethylester (I) wurde über die Verb. II, III, IV u. V oder über VII, VIII u. IX in nahezu inakt. Dihydroteresantalsäure übergeführt, die mit der l. c. synthetisierten 7- π -Apocamphancarbonsäure identifiziert wurde. Die Überführung von I in II durch Einw. von Ameisensäure verläuft ohne Umlagerung des symm. Systems; die CO_2H -Gruppe bleibt in der Brücke. Wahrscheinlich erfolgt die Aufspaltung des Trimethylenringes analog der Rk. von BERTRAM u. WALBAUM. Die Verseifung der Estergruppe u. die Bldg. des Lactons sind sek. Rkk. Das Lacton III ist ident. mit der Verb. von SEMMLER u. BARTELT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **40** [1907].

4465); das Lacton von MÜLLER (Arch. Pharm. 238 [1900]. 366) bedarf noch der Aufklärung. — Ein Vers., I auf einem 3. Wege über X, XI, VIII u. IX in VI überzuführen, scheiterte an Nebenrkk.



Versuche. Lacton der 2-Oxy-7- π -apocamphancarbonsäure (III). Aus Teresantalensäuremethylester durch Kochen mit Ameisensäure. Krystalle aus Essigester, F. 190—191°. Als Nebenprod. entsteht ein Öl, wahrscheinlich Formiat des π -Norborneols. — 2-Oxy-7- π -apocamphancarbonsäure (IV), durch Kochen von III mit 2%ig. NaOH. Krystalle aus Essigester, F. 195—196°. — 2-Keto-7- π -apocamphancarbonsäure, Ketodihydroteresantsäure, C₁₀H₁₄O₃ (V). Aus IV u. KMnO₄ in alkal. Lsg. Tafeln aus W., F. 269—270°. [α]_D²³ = -55° (10%/ig. Lsg. in A.). Semicarbazon, Krystalle aus verd. A., F. 204—205° (Zers.). — 7- π -Apocamphancarbonsäure, Dihydroteresantal-säure, C₁₀H₁₆O₂ (VI). Aus dem Semicarbazon von IV u. NaOC₂H₅-Lsg. bei 170—180° oder aus IX u. alkal. KMnO₄-Lsg. Krystalle aus verd. A., F. 228 bis 229° (korr.) bzw. 229—230°. Fast opt.-inakt. — Dihydroteresantalol, π -Borneol (VIII). Aus rohem Chlordihydroteresantalolmethylester (VII) u. Al-Amalgam in feuchtem Ä.; das Rk.-Prod. enthält noch Cl u. wird mit Na u. absol. A. weiter reduziert; oder man reduziert XI mit Na u. absol. A.; F. 171°. Kp. 214—216°. Liefert in Bzl. mit Chromschwefelsäure Dihydroteresantalol (IX), F. 166,5—167,5°; Semicarbazon, C₁₁H₁₉ON₃, Krystalle aus verd. A., F. 212—213° (Zers.). — Chlordihydrotere-santalol, 2-Chlor-7- π -borneol (XI). Aus Teresantalol u. HCl in Methanol, F. 125 bis 126° (Zers.). Gibt bei der Red. mit Na u. A. VIII. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 1097—1103. März 1931. New York, Columbia Univ.) OSTERTAG.

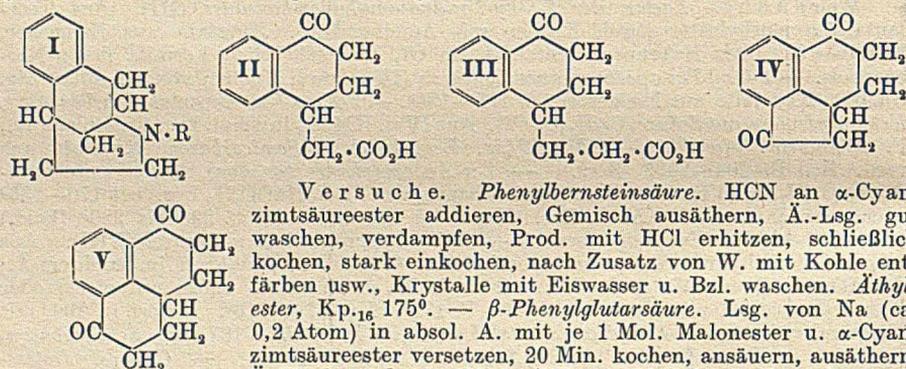
G. Dupont, J. Lévy und J. Allard, Über die Autokatalyse bei der Oxydation. III. Über den Mechanismus des positiven Einflusses des Katalysators auf die Autoxydation der Abietinsäure. (II. vgl. C. 1931. I. 1914.) Unterss. über die katalyt. Wrkg. von Kobaltbietetat auf die Autoxydation der Abietinsäure haben gezeigt, daß eine sehr beschleunigte Autoxydation stattfindet, die in zwei Phasen verläuft unter Bldg. zuerst eines Oxydes AO, darauf eines Oxydes AO₂, das noch einer weiteren Oxydation unterliegt. Bei starker Konz. wirkt der Katalysator stark positiv, bei schwacher Konz. dagegen antioxygen. Die Oxydation verläuft mit außerordentlicher Langsamkeit, wenn nicht ein großer Überschuß an Abietinsäure vorhanden ist. Beim Studium des Absorptionsspektrums der Lsgg. ergab sich, daß Kobaltbietetat mit der oxydierten Abietinsäure eine komplexe Verb. bildet, welche die prooxygene Wrkg. des Katalysators herbeiführt. (Bull. Inst. Pin 1931. 25—30. 15/2.) JUNG.

C. Frederick Koelsch, Einwirkung von Phenol auf Benzoyldiphenylmethylbromid. (Vgl. C. 1931. I. 1488.) SCHUSTER (C. 1930. II. 3280) will aus diesen beiden Substanzen Phenylbenzoinphenyläther, (C₆H₅)₂C(OC₆H₅)·CO·C₆H₅, erhalten haben. Vf. hat jedoch bewiesen, daß die Rk. wie folgt verläuft:

(C₆H₅)₂CBr·CO·C₆H₅ + C₆H₅·OH = (C₆H₅)₂CH·CO·C₆H₅ + (p) Br·C₆H₄·OH.
Es entsteht also Diphenylacetophenon (Vf. fand. F. 135—136°), ident. mit der von

ORECHOW (Bull. Soc. chim. France [4] 25 [1919]. 189) auf anderem Wege dargestellten Verb. In der Tat wird dasselbe durch sd. alkoh. KOH zu Diphenylmethan u. Benzoesäure hydrolysiert u. durch Acetanhydrid- H_2SO_4 bei 60—70° zum bekannten *Triphenylvinylacetat*, $(C_6H_5)_2C:C(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_5$, aus verd. Eg., F. 102—104°, acetyliert. Ferner hat Vf. das gleichzeitig gebildete *p-Bromphenol* isoliert u. identifiziert. — Die aus Diphenylacetophenon u. C_6H_5MgBr entstehende Verb. ist natürlich nicht „Benzpinakonmonophenyläther“ (SCHUSTER), sondern $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -*Tetraphenyläthanol*, $(C_6H_5)_2CH\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH$, u. schm. auch nicht bei 219°, sondern bei 227—229° (aus Toluol). MC KENZIE u. BOYLE (C. 1921. III. 1233) geben 232,5—233° an. Dasselbe wird durch sd. alkoh. KOH in Diphenylmethan u. Benzophenon gespalten. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 1147—50. März 1931. Madison [Wisc.], Univ.) LINDENBAUM.

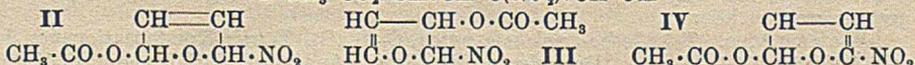
Richard H. Manske, *Versuchte Synthese eines im Morphin enthaltenen tricyclischen Systems*. Vf. beabsichtigte die Synthese des Ringsystems I, welches einen Teil des Morphinmol. bildet, hat dieses Ziel jedoch nicht erreicht. Die bisherigen Ergebnisse werden mitgeteilt. Es wurden 2 Synthesereihen durchgeführt, beide ausgehend vom α -Cyanzimtsäureester. In der 1. Reihe wurde β -*Phenyladipinsäure* synthetisiert u. cyclisiert. Die gebildete, nicht einheitliche Säure ist wahrscheinlich ein Gemisch von II u. der isomeren Säure mit 5-Ring, da als Nebenprod. ein wenig IV erhalten wurde. Da mehrere Zwischenstufen mit sehr schlechten Ausbeuten verliefen, war die verfügbare Menge II nur gering. — In der 2. Reihe wurde γ -*Phenylpimelinsäure* synthetisiert u. zur Säure III cyclisiert. Ausbeute etwas besser, Bldg. einer isomeren Säure unmöglich. Als Nebenprod. wurde hier V erhalten. Die Bldg. von IV u. V ist bemerkenswert, da im allgemeinen 2 CO-Gruppen sehr schwer in den Benzolkern eintreten. — β -*Phenylglutarsäure* wurde in analoger Weise cyclisiert.



Versuche. *Phenylbernsteinsäure*. HCN an α -Cyanzimtsäureester addieren, Gemisch ausäthern, Ä.-Lsg. gut waschen, verdampfen, Prod. mit HCl erhitzen, schließlich kochen, stark einkochen, nach Zusatz von W. mit Kohle entfärben usw., Kristalle mit Eiswasser u. Bzl. waschen. *Äthylester*, Kp.₁₆ 175°. — β -*Phenylglutarsäure*. Lsg. von Na (ca. 0,2 Atom) in absol. A. mit je 1 Mol. Malonester u. α -Cyanzimtsäureester versetzen, 20 Min. kochen, ansäuern, ausäthern, Ä.-Rückstand mit 48%ig. HBr ca. 30 Stdn. kochen, dann wie vorst. Prismen aus Essigester-Bzl., F. 140—141° (korr.). *Äthylester*, Kp.₁₈ 188°. — *2-Phenylbutandiol-(1,4)*, $C_{10}H_{14}O_2$. Aus Phenylbernsteinsäureester mit Na in absol. A. Nach Zusatz von W. u. Entfernen des A. mit Ä.-Bzl. ausziehen. Rohprod. (Kp.₄ 150 bis 180°) genügt für weitere Zwecke. Rein Kp.₄ 165°, angenehm riechend. *Bisphenylurethan*, $C_{24}H_{24}O_4N_2$, aus A., F. 113° (korr.). — *2-Phenyl-1,4-dibrombutan*. Gemisch des vorigen mit ca. $\frac{1}{2}$ Teil Acetanhydrid mit HBr sättigen, dies nach 24 Stdn. wiederholen, mehrere Stdn. erhitzen, viel Ä. zugeben, mit W. u. $NaHCO_3$ waschen. Kp.₁₆ 173 bis 175°. — β -*Phenyladipinsäure*, $C_{12}H_{14}O_4$. Voriges mit NaCN in wss. A. 12 Stdn. kochen, durch Kohle filtrieren, A. abdest., mit Ä.-Bzl. ausziehen, fraktionieren, Fraktion Kp.₄ 190—200° mit alkoh. KOH verseifen, Rohprod. mit Bzl. waschen. Rhomb. Platten aus Ä.-Bzl., F. 146° (korr.). — *1-Keto-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-4-essigsäure* (II). Vorige mit PCl_5 (Überschuß) 3 Stdn. erhitzen, flüchtiges im Vakuum entfernen, mit CS_2 verd., $AlCl_3$ zugeben, erwärmen usw., gewaschene äther. Lsg. mit $NaHCO_3$ ausziehen. — *4,9-Diketo-1,2,3,4-tetrahydroacenaphthen*, $C_{12}H_{10}O_2$ (IV). Aus der äth. Lsg. Nadelchen aus PAc.-Bzl., F. 149° (korr.). — *3-Phenylpentandiol-(1,5)*, $C_{11}H_{16}O_2$. Aus β -Phenylglutarsäureester wie oben. Kp.₄ 174°, schwach angenehm riechend. *Bisphenylurethan*, $C_{25}H_{26}O_4N_2$, Prismen aus A., dann Bzl., F. 112—113° (korr.). — *3-Phenyl-1,5-dibrompentan*. Aus vorigem wie oben. Kp.₁₆ 177—182°. — *3-Phenyl-1,5-diphenoxypentan*, $C_{25}H_{24}O_2$. Aus vorigem mit sd. wss.-alkoh. $C_6H_5\cdot ONa$ -Lsg. Prismen aus Bzl.-PAe., F. 72° (korr.). — γ -*Phenylpimelinsäure*, $C_{13}H_{16}O_4$. Aus vorigem wie

oben. Sternförmige Nadeln aus Ä.-Bzl., F. 84° (korr.). — *1-Keto-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin-4-propionsäure*, C₁₃H₁₄O₃ (III). Aus voriger analog II. Platten aus Bzl. + Ä., F. 108—109° (korr.). Methylester ölig. — *Hexahydrobenzophendion-(α,α')*, C₁₃H₁₂O₂ (V), nach Waschen mit Ä. Prismen aus Bzl. + Ä., F. 111° (korr.). *Dioxim*, C₁₃H₁₄O₂N₂, Nadelchen aus Aceton, F. 253—254° (korr.). — *Hydrindon-(1)-3-essigsäure*, C₁₁H₁₀O₃. Aus β-Phenylglutarsäure analog II u. III. Rhomb. Platten aus W. oder Bzl.-P.Ae., F. 155° (korr.). Mit sd. CH₃OH-H₂SO₄: *Methylester*, C₁₂H₁₂O₃, Kp.₁₈ 175—180°, rhomb. Platten aus Bzl.-P.Ae., F. 54° — Anhang: Nach dem Toluolverf. von MARVEL u. TANENBAUM (C. 1923. I. 1361) wurden obige Glykole nicht mit besserer Ausbeute erhalten. Auch die Ausbeute an δ-Phenoxybutylalkohol war ohne Toluol ebenso gut wie mit Toluol. In einem Vers., als der Ester reichlich γ-Phenoxybutyronitril erhielt, wurden δ-Phenoxybutylamin u. γ-Phenoxybutyr-δ-phenoxybutylamid, C₈H₅O·[CH₂]₃·CO·NH·[CH₂]₄·OC₆H₅, erhalten, Nadeln aus Bzl., F. 94—95° (korr.). — ε-Phenoxyamylalkohol. Aus δ-Phenoxyvaleriansäureester mit Na u. A. Kp.₁₇ 164—166°, in Eis erstarrend. *Phenylurethan*, Prismen, F. 93—94° (korr.). (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 1104—11. März 1931. New Haven [Connect.], Yale Univ.) LINDENBAUM.

B. T. Freure und John R. Johnson, *Die Struktur des Nitrofurans und der Mechanismus der Nitrierung in der Furanreihe*. Das bei der Nitrierung von Furan entstehende Nitrofuran wurde von MARQUIS (Ann. Chim. [8] 4. [1905]. 216) als *3-Nitrofuran* formuliert. Ein strenger Beweis liegt indessen nicht vor, u. die meisten Furanderivv. geben mit HNO₃ 2-(bzw. 5)-Nitroderivv. Die Struktur des Nitrofurans u. der Verlauf der Nitrierung bedurfte daher der Unters. Die Nitrierung wird in Ggw. von Acetanhydrid vorgenommen; dabei tritt ein Zwischenprod. auf, das aus Furan durch Addition von je 1 Mol HNO₃ u. CH₃·CO₂H u. Abspaltung von 1 Mol W. entsteht u. bei der Einw. von Pyridin in Nitrofuran übergeht, während beim Erwärmen mit W. HNO₃, CH₃·CO₂H u. Maleindialdehyd entstehen. MARQUIS hat dieses Zwischenprod. als offenes Enol (I) formuliert, wahrscheinlich liegt aber eine durch 1,4-Addition entstandene cycl. Verb. II (oder bei 1,2-Addition III) vor. Der Übergang in Maleindialdehyd ist dann analog der Bldg. von Aldehyden aus α-Oxycarbonsäuren u. α-Oxysulfonsäuren. Durch Einw. von Pyridin wird Essigsäure direkt oder nach Umlagerung in IV abgespalten. Weitere Stützen für die cycl. Formulierung des Zwischenprod. ergeben sich aus dem Verh. gewisser substituierter Furane bei der Nitrierung. Ester der Furan-carbonsäure u. der Furfurylacrylsäure liefern isolierbare Zwischenprodd., die freien Säuren dagegen nicht; hier sind die Zwischenprodd. offenbar sehr unbeständig, was auch aus der häufigen Verdrängung von CO₂H durch NO₂ bei der Nitrierung von freien Furan-α-carbonsäuren hervorgeht. — Die von MARQUIS (l. c.) als *3-Nitrofuran* angesehene Verb. ist *2-Nitrofuran*; das aus 5-Nitrofuran-2-carbonsäure durch CO₂-Abspaltung entstehende Prod. ist ident. mit dem durch Nitrierung von Furan erhaltenen (vgl. auch RINKES, C. 1931. I. 280).

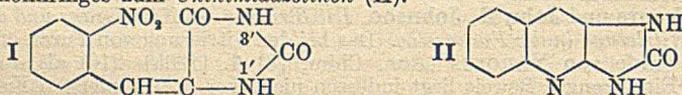


Versuche. *5-Nitrofuran-2-carbonsäure*. Aus dem Methyl- oder Äthylester durch Kochen mit 2 Voll. H₂SO₄ + 3 Voll. W. — Verb. C₈H₉O₇N (analog II). Aus 5-Nitrofuran-2-carbonsäuremethylester u. HNO₃ (D. 1,5) in Acetanhydrid bei —5°. Nadeln aus Methanol. F. 95,9° (korr.) im Capillarrohr, 96,3° (korr.) im App. von DENNIS u. SHELTON (C. 1930. II. 2409). Nimmt in Ggw. von Pt ca. 2,5 Mol H₂ auf. Gibt keine FeCl₃-Rk., entfärbt Br nicht, zeigt aber Aldehydrkk. Wird durch W. zers., gibt mit Pyridin fast quantitativ *5-Nitrofurancarbonsäure-(2)-methylester*, Krystalle aus A., F. 81,6° (korr.); diese Rk. ist endotherm. — Neben der Verb. C₈H₉O₇N entsteht ein gelbes Öl, das beim Erwärmen mit Pyridin in exothermer Rk. neben einem dunklen unl. Nd. ca. 25—30% *5-Nitrofurancarbonsäure-(2)-methylester* gibt. — *2-Nitrofuran*. Aus 5-Nitrofuran-2-carbonsäure beim Erhitzen mit Cu-Pulver in hochsd. Teerbasen erst bei 160—180°, dann bei 220°, oder durch Nitrierung von Furan nach MARQUIS. Fast farblose Krystalle aus PAe. F. 28,8—29,2° (korr.). Mkr. Vergleich der beiden Präparate s. Original. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 1142—47. März 1931. Ithaca [N. Y.], Cornell Univ.) OSTERTAG.

Bertil Groth, *Über Furfurol, seine Eigenschaften, Darstellung und industrielle Anwendung*. Zusammenfassender Vortrag u. Literaturverzeichnis. (Svensk Kem. Tidskr. 43. 23—42. Febr. 1931.) WILLSTAEDT.

W. S. Ssadikow und **A. L. Klebanski**, *Synthese von Antipyrin und Pyramidon*. Zusammenfassende Übersicht der Patentliteratur u. Bericht über Verss. zur Darst. von Pyramidon u. Antipyrin in Rußland. Der Bericht umfaßt Verss. zur Darst. von *Essigester, Acetessigester, Phenylhydrazin, Pyrazolon, CH₃Br, Antipyrin, Pyramidon* usw., ausgehend von einheim. Rohstoffen. Für die *Methylierung von Pyrazolon* zwecks Darst. von Antipyrin konnte mit Erfolg *CH₃Br* verwendet werden. Näheres im Original. (U. S. S. R. Scient.-techn. Dpt. Supreme Council National Economy Nr. 333. Transact. Inst. Applied Chem. Nr. 14. 21—79. 1930.) SCHÖNFELD.

J. Kozak und **L. Musial**, *Über die Kondensation des Hydantoin mit o-Nitrobenzaldehyd*. Bei der Kondensation äquimol. Mengen Hydantoin u. o-Nitrobenzaldehyd bei 100—110° in Ggw. von ZnCl₂ wurde als Hauptprod. *2-Nitrobenzalkyhydantoin* (I) erhalten, dessen Konst. durch Abbau über das Ozonid zu o-Nitrobenzaldehyd u. Parabansäure bestimmt wurde. Die Nitrierung u. Halogenierung führte zu Substitutionsprodd., in denen die Substituenten die 1- bzw. 3-Stellung am N des Hydantoin-komplexes einnehmen. Die Red. von I verlief nicht n., sondern führte unter Bldg. eines Chinolinringes zum *Chinimidazolion* (II).



Versuche. *2-Nitrobenzalkyhydantoin*, C₁₀H₇O₄N₃ (I). Durch 7—8std. Schmelzen der Komponenten auf 100—110° unter Zusatz von frisch geschmolzenem ZnCl₂. Aus Essigsäure Säulen vom F. 278—280° unter Zers. Liefert beim Einleiten von Ozon in essigsaurer Lsg. das *Ozonid* von I, C₁₀H₇O₇N₃, das beim Zerlegen mit W. in o-Nitrobenzaldehyd u. Parabansäure zerfiel. — *Chinimidazolion*, C₁₀H₇ON₃ (II). Durch Erhitzen von I mit HJ u. rotem P in wss. Lsg. am Rückflußkühler. Aus Nitrobenzol Säulen, F. 348—349°. — *2-Nitro-1-benzal-1'-nitrohydantoin*, C₁₀H₆O₆N₄. Aus I mit HNO₃. Gelbe Säulen, F. 224—226°. Liefert bei der Oxydation mit KMnO₄ o-Nitrobenzoesäure (F. 147°). — *2-Nitro-1-benzal-1'-bromhydantoin*, C₁₀H₆O₄N₂Br. Mit essigsaurer Br-Lsg. unter Erwärmen. Aus A. gelbe Säulen, F. 247—248°. Oxydation lieferte o-Nitrobenzoesäure. — *2-Nitro-1-benzal-1',3'-dichlorhydantoin*, C₁₀H₅O₄N₂Cl₂. Durch Einleiten von Cl in eine essigsäure Lsg. von I. Aus A.-Bzl. Säulen vom F. 180 bis 182° (Zers.). Liefert bei der Oxydation o-Nitrobenzoesäure. (Bull. Int. Acad. Polon. Sciences Lettres Serie A. 1930. 432—38. Okt. Krakau, Univ.) POETSCH.

Georg Huppmann, *Partiell hydrierte Lactone des Naphthalins*. Die in der Natur vorkommenden Lactone Cumarin, Umbelliferon, Aesculetin, Daphnetin u. Mellilotin werden beschrieben; auf das Santonin als einziges Lacton mit partiell hydriertem Naphthalinring u. seine Konst. wird besonders hingewiesen. Vf. hat gefunden, daß partiell hydrierte Lactone des Naphthalins synthet. durch Kondensation von α - β -Tetralol (I) mit Oxyssäuren oder β -Ketonsäureestern meist in guter Ausbeute dargestellt werden können.

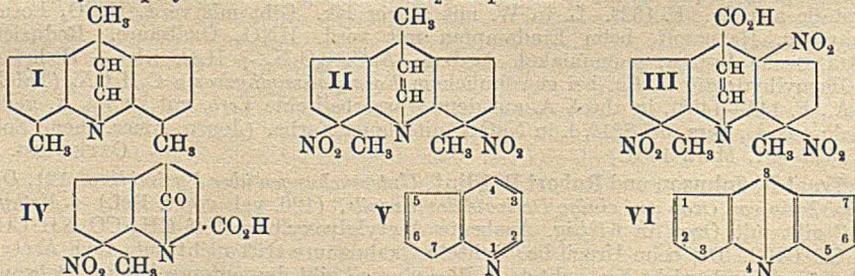
Versuche. *Tetrahydro-naphtho- α -pyron*, C₁₃H₁₂O₂. Durch Kondensation von I mit Äpfelsäure (+ H₂SO₄). Dunkelrotes Rk.-Prod. Aus verd. HCl Nadeln, F. 131°. Ll. in Chlf., Aceton u. Bzl., l. in A., Eg. u. Ä. — γ -*Methyl-tetrahydro-naphtho- α -pyron* (II), C₁₄H₁₄O₂. Durch Kondensation von I mit Acetessigester (+ H₂SO₄). Dunkelrotes Rk.-Prod. Aus Lg. Nadeln, F. 154°. Ausbeute 90%. Ll. in Aceton, Pyridin u. Chlf., l. in A., Eg. u. Bzl. Gibt beim Verseifen mit KOH das *K-Salz der entsprechenden Oxyssäure*. Die freie Säure kann durch Anäuern nicht erhalten werden, weil dadurch sofort wieder Lactonbildg. erfolgt. — *Dihydro- γ -methyltetrahydro-naphtho- α -pyron* (III). Durch Red. von II mittels Na-Amalgam in alkal. Lsg., Trennen vom Hg u. Anäuern mit verd. HCl fällt die freie *hydrierte Oxyssäure* C₁₄H₁₈O₃ aus. Aus PAe. Nadeln, F. 107°. Ll. in W., Laugen, Bzl., A., Eg., Pyridin, Aceton u. Chlf. Sie gibt bei Einw. von konz. H₂SO₄ III, C₁₄H₁₆O₂. Aus W. Prismen, F. 96°. Ll. in Aceton, Pyridin, Chlf., Bzl., A., Eg. u. Ä., l. in Lg. u. PAe. — γ -*Methylencarbonsäure-tetrahydro-naphtho- α -pyron*, C₁₅H₁₄O₄. Durch Kondensation von I mit Citronensäure (+ H₂SO₄). Es bildet sich primär Acetondicarbonsäure. Aus A. Nadeln, F. 189°. Ll. in Pyridin, l. in Laugen, Eg., Aceton u. Chlf. Beim Erhitzen bis zum F. 189° bildet sich unter CO₂-Abspaltung II, das nach dem Erstarren bei F. 154° schm. (Formelbilder im Original). (Südttsch. Apoth.-Ztg. 71. 137—39. 3/3. 1931.) PANGRITZ.

J. P. Wibaut und **H. D. Tjeenk Willink**, *Eine Darstellungsmethode von 2,2'-Dipyridyl durch katalytische Dehydrierung von Pyridin unter Druck*. (Vgl. C. 1931. I. 281.)

Durch weitere Verfolgung einer von WIBAUT u. VAN DE LANDE (C. 1929. II. 2049) gemachten Beobachtung ist es Vff. gelungen, 2,2'-Dipyridyl durch katalyt. Dehydrierung von Pyridin unter Druck mit ziemlich guter Ausbeute darzustellen. Als Katalysator diente ein nach ZELINSKY u. KOMMAREWSKY (C. 1924. I. 2407) dargestelltes Al_2O_3-Ni , u. zwar genügt dazu das am Schluß jener Abhandlung angegebene vereinfachte Verf. In einem Rührautoklaven wurden 300 ccm Pyridin mit 30 g Katalysator auf 320° erhitzt u. 5—6 Stdn. auf 320—325° gehalten, wobei der Druck auf 42 bis 44 at stieg. Schwarzbraune Fl. filtriert, im Vakuum fraktioniert, dabei meist 230 bis 240 ccm Pyridin zurückgewonnen. Fraktion 140—150° (12 mm) war schon ziemlich reines 2,2'-Dipyridyl, nach einmaligem Umkrystallisieren ganz rein. Ausbeute 14—20%, bezogen auf verbrauchtes Pyridin. — Das Gelingen der Rk. hängt sehr von der Güte des Katalysators ab. Letzterer ist nach einmaligem Gebrauch fast unwirksam. Löst man ihn aber in w. HNO_3 , fällt das Filtrat mit NH_4OH u. reduziert den Nd. mit H bei 300°, so erhält man wieder einen guten Katalysator. — Ohne Katalysator bildete sich keine Spur Dipyridyl. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 50. 287—90. 15/3. 1931. Amsterdam, Univ.)

LINDENBAUM.

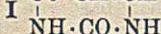
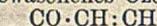
W. C. Thompson und J. R. Bailey, *Die Stickstoffverbindungen in Petroleumdestillaten*. III. *Struktur einer hydroaromatischen Base von der Formel $C_{16}H_{25}N$* . (Vgl. C. 1930. I. 3557.) Vff. haben versucht, die Konst. der l. c. erwähnten *hydroaromat. Base $C_{16}H_{25}N$* zu ermitteln. Basen dieser Art sind den Alkaloiden vergleichbar, u. da sie in Petroleumdestillaten vorherrschen, könnte man sie als „Petroleumalkaloide“ bezeichnen. Um sie aus den Petroleumdestillaten, welche auch arom. Basen enthalten, zu isolieren, wendet man nacheinander folgende Verff. an: Extraktion mit verd. H_2SO_4 ; erschöpfende fraktionierte Dest.; Wiederlsg. mit gepufferten sauren Lsgg.; Umkrystallisation geeigneter Salze. — Base $C_{16}H_{25}N$ ist ungewöhnlich beständig gegen $KMnO_4$ in neutraler u. alkal. Lsg., wird aber in saurer Lsg. leicht angegriffen. Gegen $CrO_3-H_2SO_4$ ist sie sehr widerstandsfähig. Durch rauchende H_2SO_4 wird sie über 200° heftig oxydiert. Brauchbare Resultate lieferte die Oxydation mit HNO_3 , bei der 4 Prodd. erhalten wurden, allerdings mit sehr geringen Ausbeuten. Danach erteilen Vff. der Base $C_{16}H_{25}N$ die vorläufige Konst.-Formel I u. den HNO_3 -Rk.-Prodd. die Formeln II, III u. IV. Das 4. Rk.-Prod. ist *Berberonsäure* (Pyridin-2,4,5-tricarbon-säure). Um die Nomenklatur zu vereinfachen, wird die Ringbase V als „Pyridin“ (bisher Pyriden), die Ringbase VI als „Pyridinacine“ bezeichnet. — I ist strukturell mit den Petroleumnaphthenen verwandt, u. deshalb schlagen Vff. für Basen dieser Art den Namen „Naphthenbasen“ vor. Daß die Base eine ungewöhnliche Struktur besitzen muß, geht schon aus ihrer Resistenz gegen Oxydation, Hydrierung u. Dehydrierung hervor. Die Naphthene sind alkylierte Cyclopentane, u. da die Base, abgesehen von ihren bas. Eigg., durchaus dem Methylcyclopentan gleich, dürfte Formel I ein passender Ausdruck für ihre Konst. sein. Den beiden tertiären C-Atomen in den 5-Ringen entspricht die Bldg. des Dinitroderiv. II. Die Äthylenbrücke zwischen N u. γ -C-Atom ist ster. gehindert u. wird daher durch oxydierende u. reduzierende Agenzien nicht angegriffen. Sie verschwindet erst nach Abspaltung eines der Cyclopentanringe, wie in IV. III ist ein Zwischenprod. zwischen II u. IV. Die 3. NO_2 -Gruppe ist ebenfalls tertiär, da III zufolge der Titrierung eine einbas. Säure ist. Aus der Bldg. der Berberonsäure läßt sich nicht mehr schließen, als daß der N einem 6-Ring angehört, da die Pyridinpolycarbonsäuren leicht CO_2 abspalten.



Versuche. 3,5,8-Trimethyl-4,8-äthenodekahydropyridinacine, $C_{16}H_{25}N$ (I). Reinigung über das Pikrat, dieses mit NH_4OH zers. Kp_{746} 278,2°, D_{20}^{20} 0,9391, n_D^{20} = 1,5129, farb- u. geruchlos, opt.-inakt., swl. in W., sonst ll. Gibt mit Alkaloidreagenzien

wl. Salze. — *Pikrat*, $C_{22}H_{28}O_7N_4$, gelbe Prismen aus alkoh. Lsg., F. 151°. — *Saures Sulfat*, $C_{16}H_{25}N_2H_2SO_4$. In Eg. mit 1 Mol. konz. H_2SO_4 , mit A. fällen. Platten aus Aceton, F. 196°. — *Hydrochlorid*, $C_{16}H_{26}NCl$, Prismen aus w. Aceton + Ä., dann Aceton, F. 251°. — *Nitrat*, $C_{16}H_{25}N_2HNO_3 \cdot H_2O$, I in 2 Teilen W. mit 1 Mol. HNO_3 (D. 1,30) erhitzen. F. 79°, bei 110° wasserfrei, dann F. 141°. Löslichkeit in W. 1:20 bei 30°. — *Chloroplatinat*, $(C_{16}H_{26}N_2)_2PtCl_6$, Stäbchen aus verd. HCl, Zers. 240°. — Verb. $C_{16}H_{25}N_2 \cdot ZnCl_2$. Darst. in HCl. Prismenrosetten aus W., F. 171°. — Verb. $C_{16}H_{25}N_2 \cdot HgCl_2$. Analog. Stäbchenbüschel aus A., F. 157,5°. — *Jodmethylat*, $C_{17}H_{28}NJ$. Im Rohr bei 100°. Prismen aus A., dann W., Erweichen 250°, dann Zers. — Negative Verss. zum Nachweis einer N-Alkylgruppe, zur Bromierung, Dehydrierung, Hydrierung u. Oxydation werden beschrieben. — Einw. von HNO_3 : 1 g I mit 10 ccm HNO_3 (D. 1,260) im Rohr langsam auf 170° u. hierbei 3 Stdn. erhitzen. Material aus vielen Ansätzen im Vakuum einengen, dieses mit W. wiederholen, dann W. zusetzen. III bleibt ungel. Filtrat mit Baryt u. Methylorange alkalisieren. Ba-Salz der Berberonsäure fällt aus. Filtrat mit Baryt u. Phenolphthalein alkalisieren. II fällt aus, ausäthern. Ba als Sulfat genau ausfällen, verdampfen, Rückstand in A. lösen, mit Ä. fällen. Nd. liefert aus Aceton IV. — *3,5,8-Trimethyl-3,5-dinitro-4,8-äthenodekahydropyridacin*, $C_{16}H_{23}O_4N_4$ (II). Reinigung über das *Pikrat*, diamantförmige Platten aus A., F. 231°. II bildet Stäbchen aus A., F. 116,5°. — *3,5-Dimethyl-3,5,7a-trinitro-4,8-äthenodekahydropyridacin-3-carbonsäure*, $C_{16}H_{20}O_8N_4$ (III), gelbe rhomb. Platten aus A., F. 347° (Zers.). — *7-Methyl-7-nitro-1,4-carbonyloctahydropyridin-2-carbonsäure*, $C_{11}H_{14}O_5N_2$ (IV), Prismen aus A., F. 189—190° (Zers.), II. in W., durch $KMnO_4$ oxydiert. — *Berberonsäure*, $C_8H_5O_6N$, haarförmige Nadeln mit $2H_2O$ aus W., F. 240—241° (Zers.). Mit $FeSO_4$ noch bei 1:2500 blutrot. *Ca-Salz*, Platten aus W. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 1002—11. März 1931. Austin [Texas], Univ.) LINDENBAUM.

Treat B. Johnson und Robert B. Flint, Untersuchungen über Pyrimidine. 120. *Die Einwirkung von Ozon auf Uracil.* (119. vgl. EVANS u. JOHNSON, C. 1931. I. 945.) Die Ozonisierung von Uracil (I) u. ähnlichen Verb. ist bisher nicht untersucht worden. Ozon wirkt in Eg. oder 85%ig. Ameisensäure bei gewöhnlicher Temp. schwer ein; man muß gewaschenes Ozon mehrere Stdn. durch eine Suspension von I leiten. Das



Ozonid läßt sich nicht isolieren; seine Spaltung liefert hauptsächlich Formylglyoxyharnstoff (II) u. Oxalursäure (III); daneben entstehen Harnstoff, Ameisensäure, Oxalensäure u. sehr geringe Mengen eines nur durch die Murexidrk. nachgewiesenen Pyrimidins. Das Auftreten der Oxalursäure unter den Spaltprod. ist biochem. von Interesse, weil Uracil als Ausgangsmaterial für die im Harn auftretende Oxalursäure in Frage kommt. Bisher ist über das Verh. des Uracils im Organismus wenig bekannt. — Darst. von *Uracil*: Man trägt 100 g Äpfelsäure bei 0—5° in 13%ig. rauchende H_2SO_4 ein, kühlt auf 0° u. setzt auf einmal 100 g feingepulverten Harnstoff zu; die Temp. steigt rasch, bei 60° wird CO entwickelt; man hält $\frac{3}{4}$ Stdn. bei 85°, kühlt u. gießt auf 1200 g Eisstücke. Ausbeute ca. 60%. — *Oxalursäure* $C_3H_4O_4N_2$ (III). Aus I u. Ozon in Eg. Krystalle aus A. oder Eg. Zers. bei 205—215° (vgl. BILTZ u. TOPP, Ber. Dtsch. chem. Ges. 46 [1913]. 1408). *Äthylester* $C_5H_8O_4N_2$, Nadeln aus Ä. F. 177° (Zers.). — *Formylglyoxyharnstoff* $C_4H_4O_4N_2$ (II). Aus I u. Ozon in Eg. oder 85%ig. Ameisensäure. Krystalle aus Eg. F. 162°. L. in W. mit saurer Rk. Gibt mit verd. H_2SO_4 Formaldehyd u. Harnstoff, beim Eindampfen mit verd. HNO_3 Oxalensäure. Reduziert FEHLINGSche Lsg. u. ammoniakal. Ag-Lsg. $AgC_4H_3O_4N_2 + H_2O$, wl. — II liefert mit Phenylhydrazin in Eg. bei gewöhnlichem *Formylphenylhydrazin* $C_7H_8ON_2$ (Tafeln aus A., F. 144—145°), in absol. A. auf dem Wasserbad eine Verb. mit 29,5% N, gelbe Nadeln aus A., Zers. bei 221°, l. in NaOH mit blauer Farbe. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 1077—81. März 1931.) OSTERTAG.

Treat B. Johnson und Robert B. Flint, Untersuchungen über Pyrimidine. 121. *Die Einwirkung von Ozon auf einige Derivate des Uracils.* (120. vgl. vorst. Ref.) *4-Methyluracil* gibt mit Ozon in 67%ig. Ausbeute Acetylglyoxyharnstoff $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CHO$. Die beim Uracil beobachtete Oxalursäure tritt nicht auf; auch Acetyl-oxalursäure wurde nicht beobachtet. *4-Phenyluracil* gibt den entsprechenden Benzoyl-glyoxyharnstoff, *Thymin* erfährt einen weitergehenden Abbau zu Formylharnstoff, der an den Abbau von *4-Methyluracil* zu Acetylharnstoff durch $KMnO_4$ erinnert. Brenztraubensäure, deren Bldg. aus Thymin denkbar ist, war nicht nachzuweisen.

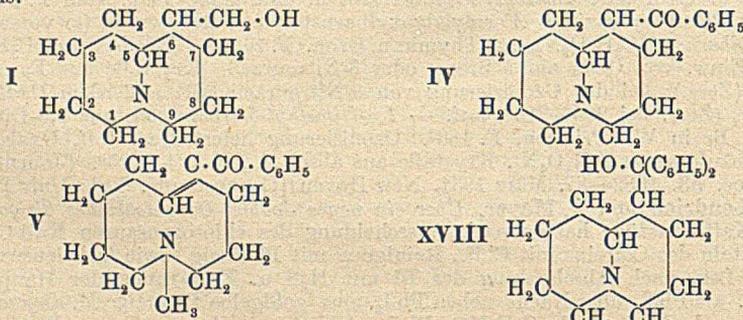
1,3-Dimethyl-5-bromuracil liefert N,N'-Dimethyloxalursäure; Dimethylparabansäure ist im Rk.-Prod. nicht nachweisbar; dagegen tritt Parabansäure bei der Ozonisierung von 5-Brom- u. 5-Nitrouracil auf, in beiden Fällen entsteht intermediär Formylloxalursäure, deren Isolierung indes nicht gelang. In keinem der untersuchten Fälle wurde der Pyrimidinring in der Harnstoffgruppe aufgespalten.

Versuche. Die Ozonisierungen wurden sämtlich in Eg. vorgenommen. — Acetylglyoxylharnstoff $C_5H_6O_4N_2$, aus 4-Methyluracil u. Ozon neben Harnstoff u. Oxalsäure. Krystalle aus absol. A. F. 150°. Reduziert FEHLINGSche Lsg. u. ammoniakal. Ag-Lsg. Liefert mit verd. HCl Harnstoff, mit verd. HNO_3 Harnstoff u. Oxalsäure. — Benzoylglyoxylharnstoff $C_{10}H_8O_4N_2$, aus 4-Phenyluracil u. Ozon. Prismen, F. 168°. Gibt mit verd. HCl Benzoesäure u. Harnstoff, mit verd. HNO_3 Oxalsäure, mit Phenylhydrazin u. Essigsäure Benzoylphenylhydrazin u. eine gelbe Verb. vom F. 221°, die auch aus Phenylhydrazin u. Formylglyoxylharnstoff erhalten wurde (s. vorst. Ref.). — Formylharnstoff $C_2H_4O_2N_2$, aus Thymin u. Ozon. F. 168°. — Parabansäure $C_3H_2O_3N_2$, bei der Einw. von Ozon auf 5-Brom- oder 5-Nitrouracil. Krystalle aus Eg., F. 238 bis 244° (Zers.); bei der Ozonisierung von 5-Nitrouracil tritt außerdem Oxalursäure $C_3H_4O_4N_2$ (Zers. bei 205—215°) auf. — 1,3-Dimethyl-5-bromuracil, aus 1,3-Dimethyluracil u. Br in W. Prismen, F. 186°. Ozonisierung liefert Harnstoff, Oxalsäure u. Dimethyloxalursäure $C_2H_6O_4N_2$, Krystalle aus absol. A., F. 124—125°. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 1082—87. März 1931. New Haven [Connecticut], Yale Univ.) Og.

K. Lendrich und F. Mayer, Über ein neues Jodblei-Doppelsalz des Trigonellins. Alkoh. Kaffeeauszüge hatten nach Ausscheidung des chlorogensauren Kali-Coffeins, Ausschütteln des Coffeins mit Chlf., Reinigung mit Pb-Essig sowie fraktionsweise mit BiJ_3 -KJ-Lsg. nach Abscheidung des Bi mit H_2S u. Entfernung der Hauptmenge des Pb h. als PbJ_2 über Nacht neben PbJ_2 eine goldgelbe filzartige M. abgeschieden, die sich nach Analyse als $C_7H_7NO_2 \cdot PbJ_2$, Additionsprod. von Trigonellin an PbJ_2 erwies. Auch die Synthese aus den Komponenten gelang, allerdings wegen der Schwerlöslichkeit des PbJ_2 zunächst nicht in rein wss. Lsg. Systemat. Vers. führten aber zu dem Ergebnis, daß beim Zusammengeben von 3 Äquivalenten der Base mit 1 Äquivalent PbJ_2 h. das letztere völlig zur Bldg. des Doppelsalzes verbraucht wird, das Filtrat liefert bei Zusatz von weiterem 1 Äquivalent der Base u. 1 Äquivalent PbJ_2 von neuem das Doppelsalz. Der F. des Salzes muß sehr hoch, über 297°, liegen. Es ist unl. in organ. Lösungsm., in W. nur h. l. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 60. 569—75. Dez. 1930. Hamburg, Hygien. Staatsinst.) GROSZELD.

Clemens Schöpf, Erich Schmidt und Willy Braun, Zur Kenntnis des Lupinins. (Bemerkungen zu der Arbeit von K. Winterfeld und F. W. Holschneider: Über die Konstitution des Lupinins. I. Mitt.) Vff. wenden sich gegen die Auffassung von WINTERFELD u. HOLSCHNEIDER (C. 1931. I. 1290), daß das Lupinin ein Gemisch zweier strukturisomerer Verbb. (Formel IVa u. IVb in der zitierten Arbeit) sei u. halten einfachere Erklärungsmöglichkeiten für die Isomerie zwischen Lupinin u. dem von jenen aufgefundenen Isolupinin für vorhanden, als die Annahme einer Stereoisomerie am dreiwertigen N. — Daß im Lupinin die Formel I (= IVa von W. u. H.) die Haftstelle an C_5 richtig gewählt ist, wird durch Darst. des Ketons IV bewiesen, dessen Jodmethylat das Verh. eines β -Aminoketons zeigt u. schon mit verd. wss. Alkali den HOFMANNschen Abbau zu einer einheitlichen des-Base V erleidet. — Die von WINTERFELD u. HOLSCHNEIDER erhaltene Monocarbonsäure $C_{10}H_{13}O_2N$ wird von diesen ohne zwingenden Grund für die α -n-Butylpyridin- α' -carbonsäure gehalten. Gibt man dieser die Konst. einer α -n-Butylpyridin- β -carbonsäure, die man ebenso gut annehmen kann, sind die Befunde von WINTERFELD u. HOLSCHNEIDER in bester Übereinstimmung mit der Formel von KARRER (vgl. C. 1929. I. 538). — Aus der Bldg. von α -Methylpyridin- α' -carbonsäure leiten W. u. H. die Uneinheitlichkeit des Lupinins her, die sie aber nicht auf direktem Wege durch Unters. des verwandten Lupinins nachgeprüft haben. — Es wird deshalb die Einheitlichkeit des Lupinins vom F. 68—69° nochmals nachgeprüft u. festgestellt; an ihr muß so lange festgehalten werden, bis der Gegenbeweis durch Isolierung der zweiten hypothet. Verb. gelungen ist. — Die Formel I des Lupinins enthält zwei ungleichwertige asymm. C-Atome C_5 u. C_6 u. entspricht damit früheren Folgerungen (vgl. SCHÖPF u. THOMÄ, C. 1928. II. 1571). Das (+)-Isolupinin (vgl. WINTERFELD u. HOLSCHNEIDER l. c.) unterscheidet sich vom (—)-Lupinin ebenfalls durch Stereoisomerie an C_6 u. ist deshalb richtiger als (+)-epi-Lupinin zu bezeichnen; es liefert nach WINTERFELD bei der Oxydation (+)-epi-Lupininsäure. — Die Umlagerung des (—)-Lupinins in (+)-epi-Lupinin mit Na

ist als Umklappen der Substituenten — CH_2OH an C_6 in die stabilere Lage der epi-Reihe zu deuten; (—)-Lupinin u. (+)-epi-Lupinin sind also cis-trans-Isomere in bezug auf den rechten Piperidinring der Formel I des Lupinins. Eine Heranziehung der Dekalinisomerie zur Erklärung der Isomerie von (—)-Lupinin u. (+)-epi-Lupinin ist danach entbehrlich; eine Analogie mit den Dekalinen ist nach den Erfahrungen über die Stereochemie des 3-wertigen N bei den Lupininderivv. mit 3-wertigem N nicht zu erwarten, wohl aber dann, wenn man an ein einheitliches Lupininderiv. Halogenalkyl addiert; aus Verb. XVIII werden 2 isomere Jodmethylate erhalten (vgl. SCHÖPF u. THOMÁ, l. c.), von denen anscheinend das eine dem cis-, das andere dem trans-Dekalin entspricht. — Auch die isomeren *Sparteinjodmethylate* (vg. MOUREU u. VALEUR, Ann. Chim. [8] 27. [1912]. 382) sind zweifellos Analoga des cis- u. trans-Dekalins.

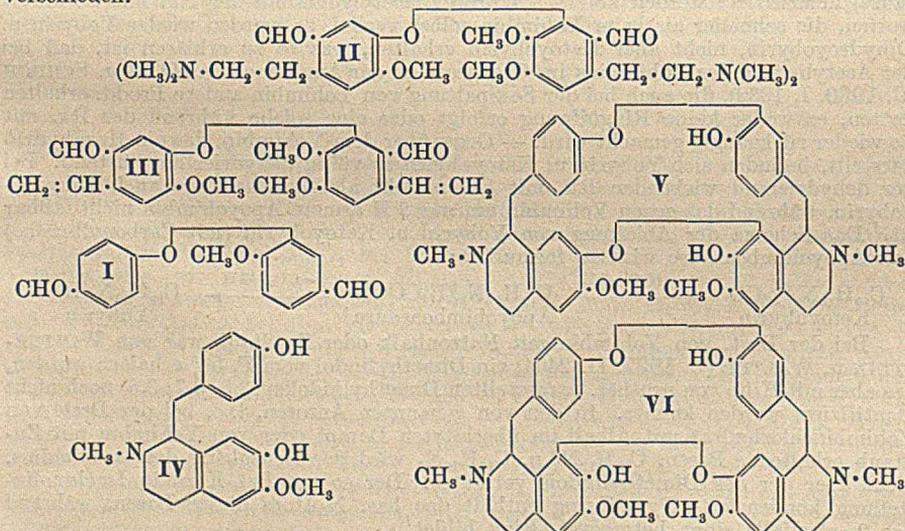


Versuche. Von Gemischen von (—)-Lupininsäureester u. (+)-epi-Lupininsäureester (erhalten bei der Oxydation des Lupinins u. nachfolgender Veresterung) wird mit sd. konz. HCl fast nur (—)-Lupininsäureester verseift. Das in CH_3OH -Ä. leichter l. Chlorhydrat des noch nicht verseiften (+)-epi-Lupininsäureesters gibt mit Alkali den (+)-epi-Ester ($[\alpha]_D = +54,8^\circ$ in CH_3OH ; Pikrat, F. 185°); gibt mit sd. 10% ig. NaOH die Säure (+)-epi-Lupininsäurechlorhydrat, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{NCl}$; Nadeln, aus Eg. + äther. HCl, F. $233-235^\circ$; $[\alpha]_D^{18} = +27,2^\circ$ (0,7129 g mit absol. CH_3OH zu 10 ccm). — Gibt mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ das Carbinol XVIII, F. $170-171^\circ$. Gibt mit CH_3J im Rohr bei 100° zwei isomere Jodmethylate: $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{ONJ}$; unl. in Aceton, aus 96% ig. A., F. $250-252^\circ$ (Aufschäumen); das andere Jodmethylat $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{ONJ}$ ist ll. in Aceton; aus Aceton + 96% ig. A. (10:1), F. 140° (Aufschäumen), enthält 1 Mol. Krystallwasser. Beide Jodmethylate geben mit sd. Alkali keine in Ä. l. Base. — Keton IV, Bldg. aus Lupininsäureester (Gemische von (—)- u. (+)-epi-Verb.) mit $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$ oder aus dem Chlorid der Lupininsäure u. Bzl. nach FRIEDEL-CRAFTS. — Das Keton gibt in Ä. mit CH_3J das amorphe Jodmethylat, dieses mit Pikrinsäure das *Methopikrat* $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_8\text{N}_4$, Krystalle aus A., F. $153-154^\circ$. — Das Jodmethylat gibt mit sd. 20% ig. NaOH die *des-Base* V; Kp., $143-145^\circ$. — *Pikrat*, $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_8\text{N}_4$, aus W. + $1\text{H}_2\text{O}$, F. $120-121^\circ$, trocken, F. $142-143^\circ$. — Bei der katalyt. Hydrierung in Eg. mit Pt-Oxyd nimmt die *des-Base* die einer Doppelbindung entsprechende H_2 -Menge auf; die hydrierte Base gibt ein *Pikrat* vom F. $159-160^\circ$. — Weder bei der fraktionierten Krystallisation des *Lupinins* vom F. $68-69^\circ$ aus Aceton, noch bei der quantitativ durchgeführten Darst. des *Benzoyllupinins*, F. $48-49^\circ$, konnte irgendein Anhaltspunkt für das Vorliegen eines Gemisches im Lupinin gefunden werden; es ist demnach zweifellos eine einheitliche Verb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 683-91. 4/3. 1931. München, Bayr. Akad. d. Wiss.; Darmstadt, Techn. Hochsch.) BUSCH.

K. Winterfeld, Erwiderung auf die Veröffentlichung von Cl. Schöpf, E. Schmidt und W. Braun: „Zur Kenntnis des Lupinins“. (Vgl. vorst. Ref.) Trotz der Bedenken von SCHÖPF zweifeln Vf. nicht an der Richtigkeit ihres Befundes, daß neben dem Lupinin in der gelben Lupine eine zweite strukturisomere Base, das *Allolupinin* vorhanden ist, da sie neben der Chinolinsäure u. der β -Methylpyridin- α -carbonsäure noch die α -Methylpyridin- α' -carbonsäure bei dem Abbau vorfanden. — Diese Säure erhielten sie, wie auch die Säure $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$ (α -n-Butylpyridin- α' -carbonsäure) aus einem Lupinin vom F. $63-65^\circ$ (aus MERCK'schem Rohlupinin). — Bei einem anderen Oxydationsansatz mit Reinst-Lupinin (F. $68-69^\circ$) konnten beide Säuren nicht gefaßt werden, sondern nur Chinolinsäure. Die das Lupinin begleitende strukturisomere

Base war danach hier nur noch in sehr geringer Menge vorhanden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 692—93. 4/3. 1931.) BUSCH.

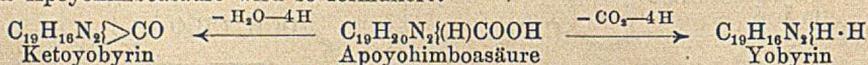
F. v. Bruchhausen und P. H. Gericke, *Die Konstitution des Oxyacanthins*. II. (I. vgl. C. 1930. I. 388.) Inzwischen haben KONDO u. TOMITA (C. 1931. I. 1115) *Oxyacanthin* u. *Berbamin* in *Berberis Thumbergii* aufgefunden. Die von diesen Autoren diskutierte Formel $C_{36}H_{38}O_6N_2$ für *Oxyacanthin* ist in der I. Mitt. überhaupt nicht in Erwägung gezogen worden u. würde auch der dort aufgestellten Konst.-Formel widersprechen. — Die von KONDO u. NARITA (C. 1930. II. 3571) für *Dauricin* aufgestellte Konst.-Formel kann unmöglich richtig sein. Denn erstens ist es unverständlich, wie aus einem einfachen Benzyltetrahydroisochinolinderiv. eine Diphenylätherdicarbonsäure hervorgehen soll, u. zweitens müßten *Methylauricin* u. *Trimethylcoclaurin* ident. sein, was nicht der Fall ist. Vff. schließen sich der Auffassung von FALTIS u. FRAUENDORFER (C. 1930. I. 3314) an, wonach *Dauricin* trotz der Mol.-Gew.-Bestst. von KONDO u. NARITA eine dimolekulare Formel besitzt. — Die weiteren Unterr. am *Oxyacanthin* stehen mit der früher aufgestellten Formel im besten Einklang. Der Abbau der Methinbase $C_{40}H_{46}O_6N_2$ (Formel VIII in der I. Mitt.) mit Ozon verläuft wie folgt: $C_{40}H_{46}O_6N_2 + 2O_3 + 2H_2O = C_{15}H_{12}O_4 + C_{25}H_{34}O_6N_2 + 2H_2O_2$. Das N-freie Spaltprod. ist der Dialdehyd I, denn er liefert durch Oxydation die schon früher (I. Mitt.) erhaltene *2'-Methoxydiphenyläther-4,5'-dicarbonsäure*. Dem anderen Spaltprod. erteilt Vff. die vorläufige Formel II; jedoch ist die Lage der O-Brücke u. der OCH_3 noch ungewiß. Da II auffallend ll. in W. ist u. die Aldehydgruppen nicht leicht mit CO-Reagenzien reagieren, liegt vielleicht eine betainartige Struktur vor. Aber der durch HOFMANNschen Abbau von II erhaltliche ungesätt. Dialdehyd III bildet leicht ein Disemicarbazon. Er nimmt $2H_2$ auf, indem die Vinyln. in C_2H_5 übergehen; dieser gesätt. Dialdehyd kondensiert sich nur mit 1 Mol. Hippursäure, weil die eine Aldehydgruppe zweifach o-substituiert ist. — Bzgl. der Lage der O-Brücke u. der OCH_3 folgen Vff. den Betrachtungen von FALTIS (l. c.). Denn man kann sich das *Oxyacanthin* aus 2 Moll. N-Methylcoclaurin (IV) durch Dehydrierung entstanden denken, u. es würde dann eine Konst. entsprechend V oder VI besitzen. Die andere Formel würde vielleicht dem isomeren, das *Oxyacanthin* stets begleitenden *Berbamin* zukommen. Die Methyläther beider Alkaloide sind, wie es die Formeln verlangen, verschieden.



Versuche. Darst. der Methinbase nach SPÄTH u. PIKL (C. 1929. II. 2201). Ozonisierung in verd. H_2SO_4 (ganz schwach sauer) unter Eiskühlung, ausfallende zähe M. mehrmals mit A. entziehen, bis NH_4OH keinen Nd. mehr gibt. — *2'-Methoxydiphenyläther-4,5'-dialdehyd*, $C_{15}H_{12}O_4$ (I). Aus den äth. Auszügen nach Waschen mit Soda. Nadeln aus CH_3OH oder A., F. 72° . — *Disemicarbazon*, $C_{17}H_{18}O_4N_6, H_2O$, Wäzchen aus CH_3OH , F. 228° (korr., Zers.). — *Bisphenylhydrazon*, $C_{27}H_{24}O_2N_4$,

F. 218° (korr.). — Oxim ölig. — 2'-Methoxydiphenyläther-4,5'-dicarbonsäure. Aus I in Aceton mit KMnO_4 . F. 313° (korr.). — 2'-Methoxydiphenyläther-4,3'-diacrylsäure, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_6$. Aus I u. Malonsäure in Pyridin + Spur Piperidin (W.-Bad, schließlich kochen), in W. gießen, ansäuern. F. 283° (korr.). — 2'-Methoxydiphenyläther-4,5'-dipropionsäure. Aus voriger mit Na-Amalgam in W. F. 144° (korr.). — o,o'-Di- $[\beta$ -dimethylaminöthyl]-trimethoxydiphenylätherdialdehyd, $\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{O}_6\text{N}_2$ (II). Saure Lsg. von der Ozonisierung mit Pt-Mohr, dann mit Pd-Mohr u. H behandeln, um H_2O_2 u. etwaiges N-Oxyd zu zerstören, mit 50%ig. NaOH fällen, ausäthern. Wasserhaltige Nadelbüschel aus wenig Ä., F. 76°. — Dijodmethylat, $\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{O}_6\text{N}_2\text{J}_2$. In sd. Aceton oder Ä. Derbe, stark lichtbrechende Krystalle aus W. F. 259° (korr., Zers.). — o,o'-Divinyltrimethoxydiphenylätherdialdehyd, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_6$ (III). Aus vorigem mit sd. 5%ig. NaOH. Wetzsteinförmige Krystalle (Dipyramiden) aus Ä., F. 140°(korr.), indifferent gegen Säuren u. Alkalien. In Eg. mit konz. H_2SO_4 tief blau (o-Vinylaldehyd). — Disemicarbazon, $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{N}_6$, Nadeln aus A., Zers. ab 250°. — o,o'-Diäthyltrimethoxydiphenylätherdialdehyd, $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_6$. Durch Hydrieren von III in A. mit Pd-BaSO₄. Nach Einengen stark lichtbrechende Krystalle, F. 88—89°. — Disemicarbazon, $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{N}_6$, Nadeln aus viel A., F. 248° (korr., Zers.). — Azlacton $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{N}$. Aus vorvorigem mit Hippursäure, Acetanhydrid u. Na-Acetat (W.-Bad). Gelbe Nadeln aus CH_3OH , F. 252° (korr.). (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 269. 115—25. Febr. 1931. Münster, Univ.) LINDENBAUM.

F. Mendlik und J. P. Wibaut, *Über Yohimbin*. II. Mitt. (I. vgl. C. 1929. I. 1222.) Nach der Erhitzung von Yohimbin $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_2$ mit Se lassen sich aus dem Rk.-Gemisch 3 Substanzen isolieren: Eine weiße Verb. $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2$, F. 217°, als Yobyirin bezeichnet, eine weiße Verb. $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2$, F. 170°, Dihydroyobyirin, u. eine gelbe Verb. $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{ON}_2$, F. 328°, Ketoyobyirin genannt. Die gleichen Prodd. werden aus Yohimboasäure erhalten. Für die durch Ersatz beider O-enthaltender Gruppen (OH u. COOCH_3) durch H-Atome aus Yohimbin entstehende, bis jetzt unbekannt Verb. wird der Name Yobin vorgeschlagen. Als Ketoyobyirin der Kalischmelze unterworfen wurde, für die ein quantitativer Verlauf als möglich erachtet wird, lieferte es unter Spaltung in 2 Bruchstücke eine noch nicht näher untersuchte Base $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ u. eine Monocarbonsäure der Benzolreihe, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$, die mit Hemellitylsäure (1,2-Dimethylbenzol-3-carbonsäure) identifiziert werden konnte. Wurde Diacetylyohimbin der Rk. mit Se unterworfen, die schneller als beim Yohimbin selber verlief, so wurden wieder Yobyirin u. Dihydroyobyirin, nicht aber Ketoyobyirin erhalten, was so zu erklären ist, daß bei der Acetylierung des Yohimbins im Gegensatz zu der Annahme von HAHN u. SCHUCH (C. 1930. I. 1622), die auch bei der Se-Spaltung von Yohimbin andere Prodd. erhalten hatten, entweder keine Ringöffnung erfolgt oder eine solche während der Rk. mit Se wieder rückgängig gemacht wird. — Gegenüber dem Yohimbin, das ein Hexahydrid darstellt, befinden sich Yobyirin u. Ketoyobyirin in völlig dehydriertem Zustand. Bei der dehydrierend wirkenden Rk. mit Se entsteht als Zwischenstufe auch Dihydroyobyirin, während das gegen Yohimbin um nur 2 H ärmere Apoyohimbin nicht faßbar ist. Das Schema der Ableitung von Yobyirin u. Ketoyobyirin (mit Carbonylbrücke) aus Apoyohimboasäure wird so formuliert:

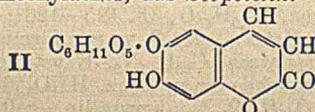
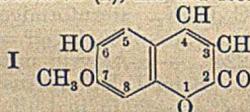


Bei der Dest. von Yohimbin mit Natronkalk oder Zn-Staub war von WINTERSTEIN u. WALTER (C. 1927. II. 2404) ein Dimethylindol vom F. 56° erhalten worden, das aber mit Hilfe von synthet. dargestellten Dimethylindolen (3,5; 3,7; 3,6) noch nicht identifiziert werden konnte. In den von genannten Autoren, l. c. bei der Dest. von Yohimbinchlorhydrat mit Alkali im überhitzten Dampf oder von Yohimbin mit Zn-Staub erhaltenen Basen, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2$ u. $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2$ wird der Benzolring des Isochinolins, nicht aber der des Dimethylindols vermutet. Der so am Bzl.-Kern in Isochinolinstellung kondensierte Pyridinring enthält das bas. N-Atom dieser Basen, während das 2. ebenfalls einen heterocycl. Ring bildet.

Versuche. Ein innig verriebenes Gemisch von Yohimbin u. Se wird im Salpeterbad auf 300° erhitzt. Das Rk.-Prod. wird mit Bzl. bzw. A. extrahiert. Yobyirin, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2$, Nadeln, in verd. Säure mit auffallender blauer Fluorescenz l. Salze gelb. Gibt keine Indolrkk., dreht weder in A., noch in Pyridin. — Dihydroyobyirin, $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2$, glänzende Blättchen, F. 170°, korr.; farblose, nichtfluoreszierende Lsgg., dreht nicht. — Ketoyobyirin, $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{ON}_2$, aus Eg. intensiv gelbe Nadeln, fluoresciert stark blau-

grün in Lsgg. — Bei der Dehydrierung des Diacetylohimbins (F. 184^o) wurden Yobyrin u. Dihydroyobyrin erhalten, Ketoyobyrin nicht in Spuren. Während der Schmelze destillierte eine Fl., bestehend aus Essigsäure u. einem überliechenden, nicht identifizierten Öl vom Kp. ca. 135^o, wohl CH₃COSeH. — Aus Yobyrin u. Dimethylsulfat entstand das *Methosulfat* des *Yobyrins*, gelbe Krystalle. Mit KOH entstanden daraus gelbe Nadeln, aus Toluol F. 192—195^o, korr., C₂₀H₁₈ON₂ oder C₂₀H₂₀ON₂. — Die Kalischmelze des Ketoyobyrins im Ni-Tiegel bei 345—350^o gab eine *Base*, C₁₁H₁₀O₂N₂, Nadelchen aus Bzl., F. 258^o, korr., sowie eine *Verb.* C₉H₁₀O₂, aus W. Nadeln vom F. 142 bis 144^o, korr., identisch mit *Hemellitylsäure*, die auch synthet. dargestellt wurde: o-Xylol gab mit Knallquecksilber in Ggw. von AlCl₃ ein Gemisch von 2,3-Dimethylbenzonitril (Kp. 230—232^o) u. 3,4-Dimethylbenzonitril (Kp. 234—235^o). Das nicht trennbare Gemisch wurde verseift u. die Hemellitylsäure (F. 142—144^o, korr.) über ihr Ca-Salz isoliert. F. der synthet. mit der Säure aus Ketoyobyrin 142—144^o. — 3,5-Dimethylindol, C₁₀H₁₁N, durch Erhitzen von Propionaldehyd-p-tolylydrazon in Ggw. von ZnCl₂. Aus Ä. Nadeln mit starkem Skatolgeruch, an der Luft erst rosa, dann braun, F. 74,5—75^o, korr., Kp. 277—278^o, korr., *Pikrat*, F. 179—180^o, korr. — 3,7-Dimethylindol, aus dem entsprechenden o-Tolylydrazon, ist fl., Kp. 281—282^o, korr., *Pikrat*, F. 142—143^o, korr. — 3,6-Dimethylindol. Aus dem m-Tolylydrazon, aus PAe., F. 116—117^o, korr., *Pikrat*, F. 116—117^o, korr. Das *Dimethylindol* aus Yohimbin nach WINTERSTEIN u. WALTER, l. c. wurde als *Pikrat* vom F. 256—257^o gewonnen. Es war mit keinem der obigen ident. (Misch.-F.) (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 50. 91—111. 15/1. 1931. Amsterdam, Univ.) HELLRIEGEL.

Reinhard Seka und Paula Kallir, *Zur Kenntnis des Äsculins*. Zur Klärung der Frage, an welcher OH-Gruppe des 6,7-Dioxyumarins die Zuckergruppe im *Äsculin* haftet, wurde die freie OH-Gruppe im *Äsculin* durch Diazomethan methyliert u. durch Verseifung des methylierten Glucosids ein *Methyläther des Äsculetins* (I) dargestellt, der die Äthergruppe an der Stelle des Mol. haben mußte, die im Glucosid frei war, während die freie OH-Gruppe dieses Methyläthers jene Stelle ist, an der im *Äsculin* der Glucoserest sitzt. — *Äsculin* hat demnach die Konst. eines 6-Glucosido-6,7-dioxyumarins (II), es leitet sich von der d-Glucose ab u. gehört zu den β-Glucosiden. — Die Konst. I wurde durch eine eindeutige Synthese bewiesen. — Bei der Methylierung von *Äsculetin* mit Diazomethan entsteht neben dem 6,7-Dimethyläther nur das 6-Oxy-7-methoxyumarin (I), nie der isomere 6-Monomethyläther, das *Scopoletin*.



Versuche. *Äsculin*, aus den Rinden der Roßkastanie; Nadeln aus CH₃OH, F. 204^o; verliert im Vakuum bei 120—130^o 1 1/2 Mol. Krystallwasser; [α]_D²² = —37,7^o; —38,5^o (in Pyridin). — Gibt mit Diazomethan in absol. CH₃OH *Methylätheräsculin*, C₁₆H₁₈O₉; Nadeln aus W., F. 225^o. — *Äsculetinmonomethyläther*, C₁₀H₈O₄, aus Methylätheräsculin in 2 1/2^o/6ig. H₂SO₄ bei 120—130^o; aus Chlf. + PAe., F. 185^o; aus der Verseifungslsg. wird das *Osazon* C₁₈H₂₂O₄N₄, F. 194^o, erhalten. — 2-Methoxyhydrochinon, C₈H₈O₂, aus p-Aminoguaajacolechlorhydrat in h. konz. H₂SO₄ + W., Diazotieren mit 1/2 n. NaNO₂-Lsg. bei 0^o u. Verkochen bei 90—95^o; Krystalle, aus Bzl., F. 79^o. — Gibt in absol. Ä. mit ZnCl₂ u. wasserfreier HCN + HCl, Lösen in schwefliger Säure u. Ansäuern mit verd. H₂SO₄ 2,5-Dioxy-4-methoxybenzaldehyd, C₈H₈O₄; Nadeln aus W., F. 206^o (Zers.); sublimiert bei 120—130^o u. 15 mm; l. in Eg. u. verd. Alkali unter Gelbfärbung; mit FeCl₃ Gelbbraunfärbung. — *Phenylhydrazon*, C₁₄H₁₄O₃N₂, Nadeln F. 166^o. — Gibt mit Na-Acetat u. Essigsäureanhydrid im Rohr bei 170—180^o das 6-Oxy-7-methoxyumarinacetat, dieses mit 2 1/2^o/6ig. H₂SO₄ bei 120—130^o 6-Oxy-7-methoxyumarin (*Äsculetinmonomethyläther*), C₁₀H₈O₄, F. 184,5^o; ident. mit dem Prod. aus *Äsculin*. — *Äsculetindimethyläther*, C₁₁H₁₀O₄, aus h. W. u. Ä., F. 144^o. — 6-Oxy-7-methoxyumarin, *Benzoylderiv.*, C₁₇H₁₂O₅; aus verd. Essigsäure, F. 211^o. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 622—27. 4/3. 1931. Wien, Univ. u. Graz, Techn. Hochsch.) BUSCH.

H. Dieterle, *Über die Amyrine und einige Versuche zur Aufklärung der Konstitution*. I. (Gemeinsam mit A. Salomon u. E. Herzberg.) Die Reindarst. der *Amyrine* ist schwierig. Vff. erzielten gute Ausbeuten durch Kombination der Verf. von VESTERBERG (C. 1922. III. 1007) u. HORRMANN (C. 1930. I. 2408). Die Summenformel C₃₀H₅₀O wurde bestätigt. — VESTERBERG hat durch Oxydation des α-Amyrins

mit CrO_3 α -Amyron, $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}$, erhalten. Leitet man aber gleichzeitig W.-Dampf durch, so lassen sich im Destillat Aceton, CO_2 u. Spuren eines angenehm riechenden Prod. nachweisen. Der Rückstand ist ein Gemisch von α -Amyron u. einem Keton $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{O}$, welch letzteres bei entsprechender Führung der Oxydation zum Hauptprod. wird. Man darf also annehmen, daß zuerst α -Amyron entsteht u. dieses dann zu dem anderen Keton abgebaut wird. Nimmt man weiter an, daß die 9 abgespaltenen C-Atome eine Seitenkette bilden, so muß diese eine Isopropyl- oder Isopropylidengruppe enthalten. — Von KMnO_4 u. Hypobromit scheint Amyrin nicht angegriffen zu werden. — Durch Oxydation von α -Amyrin mit HNO_3 wurden zwei 3-bas. Säuren $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_{10}\text{N}_2$ u. $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_{10}\text{N}_2$ erhalten. Der N dürfte in Form von NO_2 -Gruppen vorliegen, so daß die Formeln nach $\text{C}_{20}\text{H}_{27}(\text{NO}_2)_2(\text{CO}_2\text{H})_3$ u. $\text{C}_{20}\text{H}_{29}(\text{NO}_2)_2(\text{CO}_2\text{H})_3$ aufgel. werden können. — Durch Ozonisierung des α -Amyrins in Chlf. wurden 2 Säuren $\text{C}_{22}\text{H}_{35}\text{O}_4$ u. $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{O}_6$ erhalten, erstere 2-, letztere 3-bas., beide gegen Br gesätt. — Durch Dehydrierung des α -Amyrins mit Se erhielten Vff. 3 KW-stoffe $\text{C}_{21}\text{H}_{36}$, $\text{C}_{14}\text{H}_{22}$ u. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}$, über deren Konst. noch nichts gesagt werden kann (vgl. hierzu Ruzicka u. Mitarbeiter, C. 1929. II. 733). — Sodann wurde versucht, α - in β -Amyrin oder umgekehrt umzuwandeln. α -Amyrin wurde durch HBr oder $\text{H}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ nicht verändert. Dagegen lieferte β -Amyrin durch Überführung in das Formiat u. folgende Verseifung ein neues Isomeres, welches Vff. γ -Amyrin nennen. Durch Dehydratisierung desselben entstand ein γ -Amyrilen genannter KW-stoff, nicht ident. mit dem Lävoamyrilen von Vesterberg. — Durch Red. von α -Amyrin wurde der entsprechende KW-stoff, $\text{C}_{30}\text{H}_{50}$, erhalten, welchen Vff. Amyren nennen.

Versuche. α - u. β -Amyrin. 1. Bresk mit A. ausgezogen, Prod. mit alkoh. KOH verseift, in W. gegossen, Nd. alkalifrei gewaschen, getrocknet u. benzoiliert (Pyridin). Trennung der Amyrinbenzoate vom Lupeolbenzoat nach Nöjd (C. 1927. II. 441). Amyrinbenzoatgemisch mit Aceton gekocht, wobei das β -Benzoat ungel. blieb. Aus der Lsg. kristallisiertes unreines α -Benzoat mit k. Ä. vom β -Benzoat getrennt. Verf. mehrfach wiederholt. — 2. Manila-Elementharz in h. 85%ig. A. gel., in Schale stehen gelassen, Krystallgemisch mit 40% seines Gewichts 85%ig. A. gekocht, ungel. Teil aus absol. A. umgel., wie oben über die Benzoate getrennt. α - u. β -Amyrinbenzoat, aus Lg., F.F. 192 u. 230°. α - u. β -Amyrin, aus A., F.F. 183 u. 193°. — In Lsg. von α -Amyrin in 75%ig. Essigsäure Lsg. von CrO_3 in Eg. getropft, gleichzeitig W.-Dampf durchgeleitet, Rückstand ausgeäthert. Durch fraktionierte Krystallisation aus verd. A.: 1. α -Amyron, $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}$, F. 125—126°; Hydraxon, $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{N}_2$, sternförmige Nadeln, F. 252°. 2. Keton $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{O}$, warzenförmige Kryställchen, F. 89—90°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +123,2^\circ$ in Chlf.; Hydraxon, $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{N}_2$, Krystalle aus A., F. 224°. — α -Amyrin mit Gemisch (1:1) von rauchender u. konz. HNO_3 6 Stdn. gekocht. Beim Erkalten Ausscheidung der Säure $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_{10}\text{N}_2$, krystallin., gelb, F. 171°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +29,6^\circ$ in Chlf. Aus der Mutterlauge mit W. Säure $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_{10}\text{N}_2$, gelb, F. 185—186°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +54,3^\circ$ in Chlf. Beide wurden aus Soda umgefällt. — Verb. $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{O}_6\text{N}_2$. Aus Säure $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_{10}\text{N}_2$ mit Zn-Staub in sd. Eg. Gelblich, F. 196°. — Säure $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{O}_6$. Ozonid (zähes Öl) zers., Öl mit Pae. behandelt, jetzt festes Prod. aus Soda umgefällt. $[\alpha]_{\text{D}} = +104,5^\circ$ in Chlf. — Säure $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_4$. Durch Erhitzen des Ozonids. Prod. aus Soda umgefällt. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +88,0^\circ$ in Chlf. — KW-stoff $\text{C}_{21}\text{H}_{36}$. Nach Erhitzen mit Se in Ä. aufgenommen, Ä.-Rückstand in Lg. gel., mit Aceton gefällt. Nadeln aus Aceton, F. 184°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +41,7^\circ$ in Chlf. — Durch Verdampfen der Lg.-Acetonmutterlauge: 1. KW-stoff $\text{C}_{14}\text{H}_{22}$, gelbes Öl, Kp.₁₅ 140°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +34,6^\circ$ in Chlf. 2. Fraktion von Kp.₁₅ 170°, braunes, zähes Öl. Lieferte ein rotes Pikrat $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_8\text{N}_3$ (? D. Ref.), F. 134°. — γ -Amyrin, $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$. β -Amyrin mit 99%ig. $\text{H}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ 2 Stdn. gekocht. Beim Erkalten Krystalle des Formiats, aus Essigester, F. 210°. Daraus mit alkoh. KOH Krystalle von F. 168—169°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +42^\circ$ in Chlf. — γ -Amyrilen, $\text{C}_{30}\text{H}_{48}$. Aus vorigem mit PCl_5 in Pae. Krystalle aus Ä., F. 175°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +54,1^\circ$ in Chlf. — Amyren, $\text{C}_{30}\text{H}_{50}$. Amyrin mit HJ (D. 1,69) im Rohr langsam auf 240° u. hierbei 13 Stdn. erhitzt, in viel W. gegossen, ausgeäthert. Kp.₁₅ 120°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +44,9^\circ$ in Chlf. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 269. 78—87. Febr. 1931. Frankfurt a. M., Univ.)

LINDENBAUM.

Kurt Noack und Wilhelm Kießling, Zur Kenntnis der Chlorophyllbildung. (Vgl. C. 1931. I. 468.) Im Dunkeln gezogene Pflanzen enthalten bekanntlich einen rot fluoreszierenden, grünen Farbstoff, das Protochlorophyll, der beim Belichten sehr schnell verschwindet u. dem Chlorophyll Platz macht, dem das Protochlorophyll spektroskop. nahe verwandt erscheint. Gewonnen werden kann das Protochlorophyll präparativ nur aus den inneren Häuten von Kürbissamen; es ist sehr krystallisations-

träge. Mit Säure ist Magnesium herauspaltbar zu dem roten Protophäophytin, das mit der GRIGNARDSchen Rk. wieder in Protochlorophyll zurückverwandelt werden kann. Spektral ist Protophäophytin dem Phylloerythrin (Bilipurpurin) außerordentlich ähnlich (die Banden des letzteren sind um 50—70 Å nach Violett verschoben), dessen genet. Beziehung zum Chlorophyll bekanntlich im Tiervers. sichergestellt ist. Auch ins Phylloerythrin ließ sich Magnesium einführen; es entstand wieder eine dem Protochlorophyll äußerst ähnliche Verb. (Phylloerythrin dürfte in der genuinen Galle als photodynam. unwirksame, nicht fluoreszierende Leukoform vorliegen). — In der Annahme, daß Chlorophyll aus dem Protokörper auf photooxydativem Wege gebildet wird, untersuchten Vff. die Red. von Chlorophyll. Eisen in 80%ig. Ameisensäure lieferte den Anschluß zum Protophäophytin, Eisessig-HJ — ein weniger schonendes Reagens — ein Prod. mit Phylloerythrinsspektrum. *Das erhaltene reduzierte Chlorophyll gab ident. Abbauprod. mit dem Protochlorophyll*; u. zwar wurde als Bezugssubstanz aus der Chlorophyllreihe Methylphäophorbid *a* (2 Carbomethoxy-, 1 Lactamgruppe) gewählt, dessen Formel nach H. FISCHER (C. 1929. II. 3137) $C_{35}H_{38}N_4O_6$ u. nicht $C_{36}H_{38}N_4O_5$ (WILLSTÄTTER) ist. Protophäophytin gab mit 30%ig. methylalkoh. HCl einen Trimethylester $C_{36}H_{42}N_4O_6$ (oder C_{35}) vom F. 234—235°, also Protophytochlorintrimethylester (desoxydierte Stufe des Phytochlorintrimethylesters), eine Rk., die mit einer grundlegenden Änderung im Spektrum verknüpft ist. Schwaches Alkali ergab Protophäophorbid, eine Substanz mit einer Carbomethoxy-, einer Carboxyl- u. einer Lactamgruppe ($C_{34}H_{38}N_4O_6$ oder C_{35}), die sehr leicht anhydrierbar, aber spektral mit dem Triester ident. ist. Die schwer verseifbare Methoxygruppe dürfte mit der des Chlorophylls ident. sein. Methylphäophorbid *a* gab einen Protokörper $C_{35}H_{38}N_4O_5$ (oder C_{36}) mit 2 Methoxygruppen, der spektral zwischen Protophäophytin u. Phylloerythrin steht u. genau so wie das Reduktionsgemisch aus Chlorophyll *a*, aus dem nichts Charakteristisches isoliert werden konnte, in den obigen Trimethylester übergeführt werden konnte. Bemerkenswerterweise führt weder die Red. von Chlorophyll *b* noch die von Methylphäophorbid *b* — beide sind sauerstoffreicher als die *a*-Körper — zu Protokörpern. Die Phylloerythrinreihe ist isomer der des Protochlorophylls. Phylloerythrin ist entgegen den bisherigen Angaben $C_{35}H_{34}N_4O_5$ (oder C_{34}), u. zwar das Anhydrid einer Tricarbonsäure, die unter geeigneten Bedingungen dargestellt werden kann, wobei dieselbe spektrale Veränderung eintritt wie bei der Darst. des Protophytochlorintrimethylesters aus Protophäophytin. Die Tricarbonsäure gibt einen Trimethylester vom F. 232—233°, der spektroskop. sehr ähnlich ist dem oben erwähnten u. dieselbe Zus. hat. Auch Phylloerythrin ist eine Desoxydationsstufe des Chlorophylls. — Bei der Veresterung von Phylloerythrin selbst wird ganz oder teilweise eine Carboxylgruppe abgespalten: es entsteht ein Monoester $C_{33}H_{36}N_4O_3$ (oder C_{34}). Verseifung dieses Esters ergab wieder eine Tricarbonsäure $C_{33}H_{35}N_4O_6$ (oder C_{31}) mit einem Methoxyl. — Offenbar ist das im Protochlorophyll u. Phylloerythrin gegenüber dem Chlorophyll fehlende Sauerstoffatom dasjenige, dessen Bindung im Chlorophyll noch ungeklärt ist, u. die Photooxydation des Protochlorophylls führt zunächst zum Chlorophyll *a*. Jedenfalls ist sehr unwahrscheinlich, daß Protochlorophyll das Zersetzungsprod. einer Chlorophyllvorstufe ist. Umgekehrt ist Phylloerythrin ein Desoxydationsprod., das in der Leber oder im Darm gebildet wird. (Ztschr. angew. Chem. 44. 93—96. 31/1. 1931. Halle, Univ.; Wittenberg, Botan. Inst.) BERGMANN.

Otto Warburg, Phäophorbid-b-Eisen. Es wird die Darst. des komplexen Fe-Salzes des Phäophorbids *b* beschrieben (vgl. WILLSTÄTTER u. STOLL, Unters. über das Chlorophyll, Berlin 1913). Die Fe-Salze von *a*-Phäophorbid (vgl. FISCHER u. BÄUMLER, C. 1929. II. 3137) u. von *b*-Phäophorbid kristallisieren leicht aus h. Propionsäure + h. HCl. — Esteres bildet 4-eckige Plättchen, letzteres Nadeln. Das Verf. ist allgemein anwendbar, um schwer kristallisierbare Hämine zur Krystallisation zu bringen. — 1 g Fe-Pulver + 1 g NaCl + 60 ccm Eg., im CO_2 -Strom gekocht, geben kalt mit 1 g Phäophorbid *b* (WILLSTÄTTER) nach Durchleiten von CO_2 (Prüfung der Umsetzung durch das Spektrum in Eg., 640—670 $m\mu$ muß verschwinden, 600—620 $m\mu$ erscheinen) das Fe-Salz; gibt in h. Propionsäure + h. 0,5%ig. HCl grüne Nadeln; ll. in verd. NaOH; hygroskop.; die Analyse der lufttrocknen Substanz stimmt am besten auf Propionylphäophorbid-Eisensalz, $C_{38}H_{38}N_4O_7FeCl = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO) C_{35}H_{33}N_4O_6FeCl$; die Unsicherheit bei der Analyse beträgt $\pm 1 C, \pm 2 H$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 682—83. 4/3. 1931.) BU.

I. S. Jaitschnikow, Die Hydrolyse des Caseins mit Säuren und Alkali. (Vgl. C. 1927. II. 1144 u. 1930. II. 2657.) Nach der früher beschriebenen Methode wurde Casein „Hammarsten“ mit $\frac{1}{5}$ -n. u. n- H_2SO_4 bei 100° u. mit $\frac{1}{5}$ -n. u. n-NaOH bei 37°

u. 100° hydrolysiert. In Intervallen von 1,4 u. 9 Stdn. wurden Proteine, Peptone, NH₃, Amide u. Basen bestimmt. Das Material wird in den vom Vf. angegebenen Diagrammen (s. im Original) ausgewertet, die ein genaues Bild des Vorganges nach Zeit, Temp. u. Konz. geben. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 62. 1871—78. 1930.) TAUBE.

E. Biochemie.

W. J. V. Osterhout, *Berechnungen bioelektrischer Potentiale. I. Wirkungen von KCl und NaCl auf Nitella*. Die chem. u. Konz.-Wrkgg. von NaCl u. KCl werden mittels Potentialmessungen an der Zelle gemessen. Die Ergebnisse lassen sich mit einer einfachen Vorstellung über die Struktur der Zellmembran u. der äußeren Plasmaschicht nicht beschreiben. Die Überlegungen des Vfs. gehen von der Annahme aus, daß für die gemessenen Potentiale Diffusionsvorgänge bestimmend sind. (Journ. gen. Physiol. 13. 715—32. 1930. The Rockefeller Inst. for Med. Res.) LINDAU.

R. Bierich und A. Rosenbohm, *Über Cytochrom*. Widersprüche zwischen früheren Verss. der Vff. u. Verss. von SHIBATA (C. 1930. II. 750) klären sich durch die Feststellung auf, daß Vff. mit tier., SHIBATA mit pflanzlichen Geweben gearbeitet haben. (Ztschr. physiol. Chem. 196. 87—88. 17/3. 1931. Hamburg-Eppendorf, Krebsinst.) KREBS.

E₁. Enzymchemie.

Emil Aberdalden und Walter Zeisset, *Weitere Studien über das Wesen von Fermentwirkungen, ausgeführt mit Fermenten der Gruppe der Polypeptidasen*. (Vgl. auch C. 1930. I. 3795.) Würde die Annahme zutreffen, wonach Fermente, in Analogie mit der Wrkg. von Katalysatoren, ausschließlich im Sinne einer Beschleunigung bereits im Gange befindlicher Rkk. wirken, dann müßten Polypeptide, die von verd. Alkali leicht hydrolysiert werden, auch durch Fermente leicht abgebaut werden. Diese Annahme trifft aber nicht zu. Vff. haben auf Halogenacylamino-säureverbb. u. die entsprechenden Polypeptide n. NaOH bei 37° einwirken lassen. Die Halogenacylverbb. wurden viel rascher angegriffen als die Polypeptide. Eine Ausnahme bildeten d,l- α -Brom-n-valerylglycylglycin u. d,l-Norvalyldiglycylglycin, ferner d,l- α -Brom-n-valeryldiglycylglycin u. d,l-Norvalyldiglycylglycin, die fast gleichartig aufgespalten wurden. Das gleiche gilt von Chloracetylglycyl-d,l-norvalin u. Glycylglycyl-d,l-norvalin u. von Chloracetyldiglycyl-d,l-norvalin u. Glycyldiglycyl-d,l-norvalin. Eine große Anzahl der untersuchten Polypeptide wurde von n. NaOH nicht oder nur schwach angegriffen, während sie durch Fermente aufgespalten wurde. Umgekehrt sind von Alkali leicht aufspaltbare Polypeptide von Erepsin langsam angegriffen worden. Die Definition der Fermentwrkg. im Sinne einer Beschleunigung von bereits im Gang befindlichen Rkk. steht also im Widerspruch zu tatsächlichen Befunden.

Zu den Verss. dienen als Substrate Polypeptide, die als Grundbaustein d,l-Norvalin aufwies, das mit Glykokoll, d-Alanin u. d,l-Norleucin kombiniert wurde, d. h. es wurden Polypeptide benutzt, die aus Aminosäuren mit gerader C-Kette aufgebaut waren. Ferner wurden einige Verbb. mit Valin als Baustein geprüft. Über die Einzelergebnisse der Spaltung mit NaOH u. mit Erepsin vgl. Tabellen im Original. Von dem nach WALDSCHMIDT-LEITZ dargestellten Erepsin wurden d,l-Valyl-d,l-norvalin u. d,l-Norvalyl-d,l-valin nicht gespalten; geringfügig angegriffen wurde d,l-Norvalylglycin, während Glycyl-d,l-norvalin sehr schnell aufgespalten wurde. d,l-Norvalylglycyl-d,l-norvalin wurde sehr viel rascher von Erepsin gespalten als d,l-Norvalylglycyl-d,l-valin u. d,l-Valylglycyl-d,l-norvalin. Ähnlich verhielten sich die isomeren Tripeptide d,l-Norvalylglycylglycin u. Glycylglycyl-d,l-norvalin, u. ebenso verschieden im zeitlichen Hydrolyseverlauf waren Glycyldiglycyl-d,l-norvalin u. d,l-Norvalyldiglycylglycin. — Über die mittels Trypsinkinase bei verschiedenem p_H gewonnenen Ergebnisse vgl. Tabellen im Original. d,l-Valylglycyl-d,l-norvalin wurde von Trypsinkinase hydrolysiert, während d,l-Norvalylglycyl-d,l-valin unangegriffen blieb. Auch Glycylglycyl-d,l-norvalin u. d,l-Norvalylglycylglycin wurden nicht gespalten (bei p_H = 8,4). Aus den Verss. folgt, daß Trypsinkinasepräparate, nach der üblichen Vorschrift dargestellt, in ihren Wrkgg. verschieden sein können. — Aus den bei verschiedenem p_H (7,2—8,4) vorgenommenen Erepsinspaltungsverss. folgt, daß die Festlegung auf ein bestimmtes p_H-Optimum von 7,8 nicht gerechtfertigt ist, da ein scharf ausgeprägtes p_H-Optimum nicht vorhanden ist. Von Trypsinkinase wurden die Tripeptide d,l-Norvalylglycyl-d,l-norvalin, d,l-Norvalylglycyl-d,l-norleucin u. d,l-Norleucylglycyl-d,l-norvalin u. d,l-Norleucylglycyl-d,l-nor-

leucin bei den verschiedenen pH weitgehend übereinstimmend gespalten. Über die Spaltung der Halogenacylverb. u. Polypeptide durch ein aus erepsinfreiem Pankreas-trypsin durch Adsorption an Tonerde bei $pH = 4,7$ u. nachherige Elution isoliertes Ferment vgl. Tabellen im Original. Von dem Ferment sind alle untersuchten Halogenacylkörper mit wenigen Ausnahmen angegriffen worden, aber ein scharf ausgeprägtes pH-Optimum war nicht feststellbar.

Versuche. *d,l*- α -Bromisovaleryld-*d,l*-norvalin, $C_{10}H_{18}O_3NBr$, aus *d,l*-Norvalin u. α -Bromisovalerylbromid in n. NaOH; F. 128—129°; Zers. oberhalb 175°. — *d,l*-Valyl-*d,l*-norvalin, $C_{10}H_{20}O_3N_2$, durch Aminierung der Bromisovalerylverb.; F. 270—271° (langsame Zers.); Ninhydrinrk. positiv. — *d,l*- α -Brom-n-valeryld-*d,l*-valin, $C_{10}H_{18}O_3NBr$, Krystalle aus wss. A., F. 162—164° (Zers.). — *d,l*-Norvalyl-*d,l*-valin, $C_{10}H_{20}O_3N_2$; F. 265—267° (Zers.). — *d,l*- α -Brom-n-valeryld-alanin, $C_8H_{14}O_3NBr$, Krystalle aus Chlf. + CCl_4 ; F. 74—76°; Zers. bei 171—173°. — *d,l*-Norvalyl-*d*-alanin, $C_8H_{16}O_3N_2$; F. 220—223° (Zers.); $[\alpha]_D^{20} = -32,35$ (in W.). — *d,l*- α -Brom-n-valerylglycin, $C_7H_{12}O_3N_2$; Krystalle aus W.; F. 122°; Zers. oberhalb 170°. — *d,l*-Norvalylglycin, $C_7H_{14}O_3N_2$, Krystalle aus wss. A.; F. 229—232° (Zers.). — *d,l*- α -Brom-n-valerylglycylglycin, $C_9H_{16}O_4N_2Br$, aus Glycylglycin u. Bromvalerylchlorid in NaOH; F. 135°; Zers. gegen 164°. — *d,l*-Norvalylglycylglycin, $C_9H_{17}O_4N_2$, Krystalle aus wss. A.; F. 225—227° (Zers.). — Chloracetylglycyl-*d,l*-norvalin, $C_9H_{15}O_4N_2Cl$, Krystalle aus W.; F. 154—155°; Zers. bei 170—175°. — Glycylglycyl-*d,l*-norvalin, $C_9H_{17}O_4N_3$; Nadeln; F. 227—230° (Zers.); Biuretrk. positiv. — *d,l*- α -Brom-n-valerylglycyl-*d,l*-norvalin, $C_{12}H_{21}O_4N_2Br$, Krystalle aus A. mit W.; F. ca. 110°; Zers. bei 176—183°. — *d,l*-Norvalylglycyl-*d,l*-norvalin, $C_{12}H_{23}O_4N_3$; F. 230—232° (Zers.). — *d,l*- α -Brom-n-valerylglycyl-*d,l*-valin, $C_{12}H_{21}O_4N_2Br$; F. 140°; Zers. oberhalb 171—172°. — *d,l*-Norvalylglycyl-*d,l*-valin, $C_{12}H_{23}O_4N_3$; F. 238—240° (Zers.). — *d,l*- α -Brom-n-valerylglycyl-*d,l*-norleucin, $C_{13}H_{23}O_4N_2Br$; Nadeln; F. 125—126°; Zers. oberhalb 185°. — *d,l*-Norvalylglycyl-*d,l*-norleucin, $C_{13}H_{25}O_4N_3$; F. 247—249° (Zers.). — *d,l*- α -Brom-n-capronylglycyl-*d,l*-norvalin, $C_{15}H_{29}O_4N_2Br$; F. 118—120°. — *d,l*-Norleucylglycyl-*d,l*-norvalin, $C_{13}H_{25}O_4N_3$; F. 243 bis 246° (Zers.); positive Biuretrk. — *d,l*- α -Bromisovalerylglycyl-*d,l*-norvalin, $C_{12}H_{21}O_4N_2Br$; Nadeln; F. 157—158° (Zers.). — *d,l*-Valylglycyl-*d,l*-norvalin, $C_{12}H_{23}O_4N_3$; F. 230 bis 232° (korr.); positive Ninhydrin- u. Biuretrk. — Chloracetyldiglycyl-*d,l*-norvalin, $C_{11}H_{18}O_5N_3Cl$; Krystalle aus W.; F. 216—217° (Zers.). — Glycyl-*d,l*-norvalin, $C_{11}H_{20}O_5N_4$; Krystalle aus wss. A.; F. 218—219° (Zers.). — *d,l*- α -Brom-n-valeryldiglycylglycin, $C_{11}H_{18}O_5N_3Br$; F. 181° (Zers.). — *d,l*-Norvalyldiglycylglycin, $C_{11}H_{20}O_5N_4$; F. 203—205° (Zers.). (Fermentforsch. 11. 183—223. 1930. Halle, Univ., Physiol. Inst.)

SCHÖNFELD.

Emil Aberhalden und Friedrich Schweitzer, Vergleichende Studien an Hand homologer Dipeptide des *d,l*-Phenylalamins und der zugehörigen Halogenacylkörper über den Einfluß ihrer Konstitution auf ihre Spaltbarkeit durch Alkali, Erepsin und Trypsinkinase. Die Dipeptide Glycyl-, *d,l*-Alanyl-, *d,l*- α -Amino-n-butryl-, α -Aminoisobutryl-, *d,l*-Norvalyl-, *d,l*-Valyl-, *d,l*-Norleucyl u. *d,l*-Leucyl-*d,l*-phenylalanin u. die dazugehörigen Halogenacylkörper wurden auf ihre Spaltbarkeit durch n. Alkali, Erepsin u. Trypsinkinase untersucht. Zunächst wurde die Aminierungsgeschwindigkeit der Halogenacylverb. geprüft. In Fällen, in denen das Hlg. in α -Stellung in eine unverzweigte Kette eingefügt ist, erfolgt der Austausch gegen NH_2 rasch; um so rascher, je kürzer die C-Kette ist. Eine Ausnahme bildet Brom-n-butryl-*d,l*-phenylalanin. Ist die C-Kette verzweigt, so verläuft die Aminierung erheblich langsamer. Die Länge der am Amino-C sitzenden C-Kette ist von großer Bedeutung für das Verh. des Gesamtmol. gegenüber der HO-Ionenkonz. Glycyl-, *d,l*-Alanyl- u. *d,l*- α -Amino-n-butryl-*d,l*-phenylalanin zeigen eine deutlich ansteigende Resistenz gegen Alkali. Analog den bei der Aminierung gefundenen Gesetzmäßigkeiten findet mit steigender Länge der C-Kette äußerst schnell ein Abfall der Angreifbarkeit durch Alkali statt. Verzweigungen der C-Kette, insbesondere tert. C-Atom scheinen eine Stabilisierung des Gesamtmol. zu bewirken. Ähnlich wie die Dipeptide verhalten sich die Halogenacylkörper; die Chloracylverb. werden bedeutend schneller hydrolysiert als die Bromacylverb. Bei einzelnen Verb. ging die Hydrolyse nicht über 50—60% der vorhandenen CO-NH-Bindungen hinaus. Es wurde ein Abfall der Spaltungsgeschwindigkeit durch 2-n. NaOH in der Reihenfolge: Chloracetyl-, Bromacetyl-, Brompropionyl-*d,l*-phenylalanin festgestellt. Die höhermolekularen Halogenacylverb. wurden nur geringfügig gespalten. Durch Erepsin wurden die Halogenacylverb. nicht angegriffen. Bei den Dipeptiden ließen sich im zeitlichen Verlauf der Spaltung keine deutlichen

Gesetzmäßigkeiten erkennen. Der Umfang der Hydrolyse durch Trypsinkinase nimmt bei den Halogenacylkörpern mit wachsender Länge der C-Kette ab. Im Gegensatz zur Bromacetylverb. wurde Chloracetylphenylalanin stark gespalten. Nicht angegriffen wurde Bromisobutyrylphenylalanin; p_H-Optimum 9,0—8,4. *d,l*- α -Brompropionyl-*d*-phenylalanin wurde durch Trypsinkinase nicht hydrolysiert.

Versuche. Setzt man bei der Darst. des Phenylalanins nach E. FISCHER Benzylmalonsäure aus dem K-Salz in Freiheit, so scheiden sich große Mengen des $\frac{1}{4}$ -K-Salzes der Benzylmalonsäure ($C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH[CO_2H]_2 \cdot C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH[COOH] \cdot [COOK]$) aus; Prismen aus W., F. 168—169° unter CO₂-Abspaltung. — *Bromacetyl-d,l-phenylalanin*, C₁₁H₁₂O₃NBr, Bldg. durch Kuppeln von Phenylalanin mit Bromacetylbromid in n. NaOH; Krystalle aus Bzl.; F. 117—118°. — α -*Brom-n-butyryl-d,l-phenylalanin*, C₁₃H₁₆O₃NBr; F. 122—123° (aus Toluol); wl. in W. — *d,l*-Amino-*n*-butyryl-*d,l-phenylalanin*, C₁₃H₁₈O₃N₂; Krystalle aus W.; F. 237°. — α -*Bromisobutyryl-d,l-phenylalanin*, C₁₃H₁₆O₃NBr; F. 114—115°. — α -Aminoisobutyryl-*d,l-phenylalanin*, C₁₃H₁₈O₃N₂; swl. in k. W.; F. 278°. — *d,l*- α -Brom-*n*-valeryl-*d,l-phenylalanin*, C₁₄H₁₈O₃NBr; F. 106,5°. — *d,l*-Norvalyl-*d,l-phenylalanin*, C₁₄H₂₀O₃N₂; Nadeln aus W., F. 210—211°. — *d,l*- α -Bromisovaleryl-*d,l-phenylalanin*, C₁₄H₁₈O₃NBr, Krystalle aus Toluol, F. 125°. — *d,l*-Valyl-*d,l-phenylalanin*, C₁₄H₂₀O₃N₂, hergestellt durch 15-tägige Aminierung der Bromisovalerylverb. u. Reinigung des ungesätt. Verbb. enthaltenden Rk.-Prod. über das Ag-Salz (C₁₄H₁₉O₃N₂Ag; Nadeln; wl. in W., ll. in A.; Zers. bei 237°); F. des Dipeptids 239—240°. — *d,l*- α -Brom-*n*-capronyl-*d,l-phenylalanin*, C₁₅H₂₀O₃NBr; F. 84—85°. — *d,l*-Norleucyl-*d,l-phenylalanin*, C₁₅H₂₂O₃N₂; F. 210—211° (Zers.). — *d,l*-Brompropionyl-*d,l-phenylalanin*, C₁₂H₁₄O₃NBr; Nadeln aus W.; $[\alpha]_D^{18} = -3,80$ bzw. $-3,89^\circ$ (in W.). (Fermentforsch. II. 224—50. 1930. Halle, Univ.) SCHÖNFELD.

Emil Aberhalden und Hans Brockmann, Weiterer Beitrag zur Erforschung des Wesens der Beziehungen zwischen Ferment und Substrat. Studien über das Verhalten von Erepsin und Trypsinkinase gegenüber Polypeptiden, deren freie Amino- oder Carboxylgruppe abgedeckt ist, bzw. bei denen beide genannten Gruppen besetzt sind. Es wird angenommen, daß der sog. Erepsinkomplex Beziehungen zur freien Aminogruppe der Polypeptide aufnimmt (EULER), u. beim Trypsinkinase- bzw. Carboxyl-Polypeptidasekomplex wird mit einer Beziehung zur Carboxylgruppe gerechnet (WALDSCHMIDT-LEITZ). Das Material, das zur Prüfung der Frage dienen soll, ob bestimmte Fermentkomplexe Beziehung zur Carboxylgruppe der Polypeptide aufnehmen, ist noch sehr dürftig. — Für die Verss. wurden Substrate gewählt, deren NH₂ durch die CH₃-Gruppe u. deren Carboxyl durch die NHCH₃-Gruppe abgedeckt war. — Nach E. FISCHER bleibt das aus W. umkrystallisierte *d,l*- α -Bromisocapronyldiglycylglycin beim Umsatz mit PCl₅ u. Acetylchlorid unverändert, während der aus A. krystallisierte Körper beim gleichen Verf. in das Chlorid verwandelt wird (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. [1906]. 453). Es erwies sich, daß der aus A. krystallisierte Bromkörper $\frac{1}{2}$ Mol. A. enthält, der wahrscheinlich durch Nebenvalenzen an das Carboxyl-O-Atom der Carboxylgruppe gebunden ist. Das Chlorid des Bromkörpers wurde mit CH₃NH₂ in *d,l*- α -Bromisocapronyltriglycylmethylamin u. dieses in *N*-Methyl-*d,l*-leucyltriglycylmethylamin verwandelt. Als weiteres Substrat wurde *N*-Methyl-*d,l*-alanyl-*d,l*-alanyl-*d,l*-norvalylmethylamin geprüft. Für die Gewinnung eines „abgedeckten“ Polypeptids wurde ein neuer Weg eingeschlagen, u. zwar ließen Vff. auf *d,l*- α -Bromisocapronyl-*d,l*-alanyl-*d,l*-valinmethylester CH₃NH₂ einwirken. Dabei wurde das Br durch NH·CH₃ ausgetauscht u. die Estergruppe reagiert mit CH₃NH₂ unter Bldg. eines methylnsubstituierten Säureamids. Außerdem wurde die Wrkg. von Erepsin u. Trypsinkinase auf *d,l*-Alanyl-*d,l*-alanyl-*d,l*-norvalin u. *N*-Methyl-*d,l*-alanyl-*d,l*-alanyl-*d,l*-norvalin geprüft. Erepsin hydrolysierte *d,l*-Alanyl-*d,l*-alanyl-*d,l*-norvalin u. ließ die *N*-Methylderiv. unangegriffen. Trypsinkinase spaltete *d,l*-Alanyl-*d,l*-alanyl-*d,l*-norvalin u. dessen *N*-Methylderiv. Unangegriffen blieb *N*-Methyl-*d,l*-alanyl-*d,l*-alanyl-*d,l*-norvalylmethylamin u. *N*-Methyl-*d,l*-leucyltriglycylmethylamin (letztere auch bei Einw. von Hefemacerationsaft u. Magensaft). Die Verss. stützen also die Annahme, daß es unter den Polypeptidasen Fermentkomplexe gibt, für die die freie NH₂-Gruppe ausschlaggebend ist, während für andere die freie CO₂H-Gruppe maßgebend ist. Die Polypeptidasen lassen sich in Amino- u. Carboxypolypeptidasen unterteilen.

Versuche. *d,l*- α -Bromisocapronyltriglycylmethylamin, C₁₅H₂₃O₄N₄Br, Bldg. durch Chlorieren des aus A. krystallisierten *d,l*- α -Bromisocapronyldiglycylglycins u. Eintragen des Chlorids in äth. CH₃NH₂; Krytsalle aus wss. A.; F. 232—233° (korr.); swl. in W. usw.; sll. in CH₃NH₂. — *N*-Methyl-*d,l*-leucyltriglycylmethylamin, C₁₄H₂₇O₄N₅,

Bldg. durch 3-tägiges Stehenlassen der Lsg. des Bromkörpers in wasserfreiem CH_3NH_2 ; amorph; F. 197—200° (korr.); ll. in W. mit alkal. Rk.; l. in h. Pyridin. — *d,l*- α -Brompropionyl-*d,l*-alanyl-*d,l*-norvalin, $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}$, Darst. durch Kuppeln von *d,l*-Alanyl-*d,l*-norvalin mit Brompropionylbromid in n. NaOH; Krystalle aus W.; F. 183—184° (korr.); l. in A.; zwl. in k. W. Methylester, $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}$; Krystalle aus wss. CH_3OH ; F. 131—132° (korr.). — *N*-Methyl-*d,l*-alanyl-*d,l*-alanyl-*d,l*-norvalylmethylamin (bzw. -decarboxyglycin), $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{N}_4$, aus dem Methylester des Bromkörpers in W.-freiem CH_3NH_2 bei 20°; F. 213—214° (korr.); ll. in W. mit alkal. Rk., h. Chlf. u. Pyridin. Cu-Verb. (aus 2 Moll. Cu u. 3 Moll. Decarboxypolypeptid); blaßblaues Pulver; die blaue Lsg. wird auf NaOH-Zusatz rot. — *d,l*-Alanyl-*d,l*-alanyl-*d,l*-norvalin, $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}_3$, erhalten durch Aminierung von α -Brompropionylalanyl-*d,l*-norvalin mit wss. NH_3 ; Krystalle (aus W. mit A.); F. 233—234°, korr. (Zers.); l. in W. — *N*-Methyl-*d,l*-alanyl-*d,l*-alanyl-*d,l*-norvalin, $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}_3$, aus *d,l*- α -Brompropionylalanyl-*d,l*-norvalin mit 33% ig. wss. CH_3NH_2 bei 37°; Krystalle; F. 264—265°, korr. (Zers.); sauer l. in W. (Fermentforsch. 11. 251—66. 1930. Halle, Univ. Physiolog. Inst.) SCHÖNFELD.

Emil Abderhalden und Oskar Herrmann, *Versuche, durch fraktionierte Fällung mittels Acetons aus Organpreßstiften Polypeptidasen mit spezifischer Wirkung abzuscheiden*. Durch Versetzen von Preßsart aus Rinderniere mit Aceton, Zentrifugieren, nochmaliges Fällen der nach Zentrifugieren verbliebenen Fl. mit Aceton usw. konnten Fraktionen abgeschieden werden, die entweder die Wrkg. auf *d,l* Leucylglycin entbehrten u. gleichzeitig Chloracetyl-*d,l*-leucin weitgehend hydrolysierten oder umgekehrt die Chloracetylverb. nicht angriffen u. das Dipeptid spalteten. (Fermentforsch. 11. 267—69. 1930. Halle, Univ. Physiolog. Inst.) SCHÖNFELD.

Emil Abderhalden und Otto Zumstein, *Über das Verhalten von Prolin enthaltenden Polypeptiden gegenüber dem Erepsin- und dem Trypsin-Kinasekomplex*. Frühere Vers., zu Peptiden zu gelangen, in denen Prolin die freie Carboxylgruppe trägt, hatten zu dem Ergebnis geführt, daß an Stelle des zu erwartenden Leucylprolin bei der Aminierung von α -Bromisocapronylprolin das Säureamid der entsprechenden Oxyverb. entsteht (E. FISCHER u. REIF, LIEBIGS Ann. 363. 118). Hingegen finden Vff., daß man bei der direkten Kupplung von Halogenacylhalogenid mit Prolin in gewohnter Weise zu Prolindipeptiden gelangen kann, mit denen jedoch gleichzeitig in verschiedenem Umfang Säureamide gebildet werden. Bei der Aminierung von Chloracetyl-*l*-prolin finden Vff. 5—7% Säureamid, beim nächsten Homologen 13% *d,l*- α -Oxypropionyl-*l*-prolinamid (neben *d,l*-Alanyl-*l*-prolin wurde auch *d,l*-Alanyl-*d,l*-prolin gebildet). Bei den folgenden homologen Dipeptiden stieg der Prozentsatz an Amid immer mehr an (*d,l*- α -Brom(*n*)butyryl-*l*-prolin ca. 30% usw.). Bei der Aminierung von *d,l*- α -Brom(*n*)butyryl-*l*-prolin, *d,l*- α -Brom(*i*)valeryl-*l*-prolin u. *d,l*- α -Brom(*n*)valeryl-*l*-prolin entsteht wie bei der Alanylverb. auch die inakt. Form. — Entgegen den sonstigen Erfahrungen finden Vff., daß sich die Aminierung von *d,l*- α -Brom(*i*)valeryl-*l*-prolin außerordentlich rasch vollzieht. — Durch Einw. von alkoh. Ammoniak auf *d,l*- α -Brompropionyl- u. *d,l*- α -Bromisocapronyl-*l*-prolinmethylester gewannen Vff. neben den zu erwartenden Anhydriden die Ester der entsprechenden Dipeptide. — Von den untersuchten Dipeptiden wurde nur Glycyl-*l*-prolin in geringem Maße von Erepsin aufgespalten; von Trypsinkinase blieben sämtliche unangegriffen. *d,l*- α -Bromisocapronyl-*l*-prolin wurde hingegen — im Gegensatz zur entsprechenden Brompropionylverb. — von Trypsinkinase hydrolysiert. *d,l*- α -Oxycapronyl-*l*-prolinamid wurde weder von Trypsin noch von Erepsin angegriffen.

Versuche. Chloracetyl-*l*-prolin, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3\text{NCl}$, nach SCHOTTEN-BAUMANN durch Kupplung von Chloracetylchlorid mit *l*-Prolin erhalten. Das ausgeätherte Kupplungsprod. nach Trocknung lieferte nach Verdampfen des Lösungsm. das Rohprod. Die folgenden Halogenacylkörper wurden — soweit nichts Gegenteiliges vermerkt — analog dargestellt. Das Rohprod. des Chloracetyl-*l*-prolins bildete — aus wenig Aceton umkrystallisiert — körnige Krystalle vom F. 112—113°. Nach der Aminierung wurde der Trockenrückstand mit Essigester extrahiert. Aus dieser Fraktion konnte Oxyacetyl-*l*-prolinamid, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$, in prismat. kreuzförmigen angeordneten Nadeln erhalten werden. F. unscharf gegen 90°. Aus dem vom Säureamid befreiten Rückstand wurde das anorgan. Salz nach der Silbersulfatmethode entfernt u. das zur Trockne verdampfte Rohprod. in wenig absol. A. aufgenommen. Hierbei blieb wahrscheinlich etwas Glycyl-*l*-prolin ungel. Beim Eingießen der alkoh. Lsg. in trockenen Ä. fiel Glycyl-*l*-prolin, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$, aus, hygroskop. Pulver. $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = -86,21^\circ$. — *d,l*- α -Brompropionyl-*l*-prolin, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3\text{NBr}$, aus Aceton umkrystallisiert, mit F. 137—138°. Hieraus durch Aminierung

aus der Essigesterfraktion: *d,l*- α -Oxypropionyl-*l*-prolinamid, C₈H₁₄O₃N₂, das — aus Essigester umkrystallisiert — bei 109—110° schmilzt. Die Haftfestigkeit der Säureamidgruppe dieser Verb. ist geringer als die bei der entsprechenden Oxyisocapronylverb. Der von der Oxyverb. befreite Rückstand wurde durch Digerieren mit wenig absol. A. in zwei Bestandteile zerlegt: 1. *d,l*-Alanyl-*d,l*-prolin, C₈H₁₄O₃N₂, das hierbei ungel. zurückblieb u. aus 96%_{ig}. A. in Nadelchen mit F. 280° krystallisierte; 2. *d,l*-Alanyl-*l*-prolin, mit gleicher Summenformel, analog der Glycylverb. als farbloses Pulver mit $[\alpha]_D^{18} = -92,68^{\circ}$ erhalten. — *d,l*-Alanyl-*l*-prolinmethylester, C₉H₁₆O₃N₂, durch Umsetzung der entsprechenden Bromacylverb. mit ammoniakal. Methylalkohol als amorphe M. mit F. 89—93°, aus der äth. Lsg. erhalten. Daneben aus Essigester *d,l*-Alanyl-*l*-prolinanhydrid, C₈H₁₂O₂N₂, gelbweiße, körnige Krystalle mit F. 114—115°. — *d,l*- α -Brom(n)butyryl-*l*-prolin, C₉H₁₄O₃NBr, aus Aceton als körnige, derbe Krystalle mit F. 120—123°. Nach der Aminierung wurde aus der Essigesterfraktion erhalten: *d,l*- α -Oxy(n)-butyryl-*l*-prolinamid, C₉H₁₆O₃N₂, das aus Essigester umkrystallisiert in dünnen, zwischen 76 u. 78° schmelzenden Plättchen erhalten wurde. Bei 110—115° spaltet die Verb. NH₃ ab. Aus dem vom Säureamid u. Bromammon befreiten Rückstand konnte mittels absol. A. *d,l*- α -Amino(n)butyryl-*l*-prolin, C₉H₁₆O₃N₂, herausgelöst werden, das aus dieser Lsg. mit Ä. als weißes Pulver gefällt wurde. $[\alpha]_D^{18} = -45,4^{\circ}$. Der alkoh. Rückstand erwies sich als inakt. α -Amino(n)butyrylprolinamid, C₉H₁₇O₂N₃, aus 96%_{ig}. A. als Nadelchen, die über 300° schmolzen. — *d,l*-Brom(n)valeryl-*l*-prolin, C₁₀H₁₆O₃NBr in Prismen mit F. 85—87°. Nach der Aminierung aus der Essigesterfraktion: *d,l*- α -Oxy(n)valeryl-*l*-prolinamid, C₁₀H₁₈O₃N₂, das in bei 60° unscharf schmelzenden Blättchen krystallisiert. Bei 110° wird NH₃ abgespalten. Die A.-Trennung des Rückstandes lieferte: 1. inakt. Norvalylprolin, C₁₀H₁₈O₃N₂, aus 96%_{ig}. A. in Nadeln vom F. 258—259°. 2. *d,l*-Norvalyl-*l*-prolin mit gleicher Summenformel, als farbloses, Pulver mit $[\alpha]_D^{18} = -56,25^{\circ}$. — *d,l*- α -Bromisovaleryl-*l*-prolin, wurde, ohne daß seine Krystallisation gelang, direkt aminiert. Das aus der Essigesterfraktion zu erwartende *d,l*- α -Oxyisovaleryl-*l*-prolinamid konnte nicht in größeren Mengen krystallin erhalten werden. Beim Ausziehen des Rückstands mit A. ging das inakt. Valylprolin, C₁₀H₁₈O₃N₂, das aus W. in Prismen mit F. 275° krystallisierte, in Lsg., während *d,l*-Valyl-*l*-prolin mit gleicher Summenformel zurückblieb u. entsprechend den analogen Verb. erhalten wurde. $[\alpha]_D^{18} = -36,66^{\circ}$. — *d,l*- α -Brom(n)caproyl-*l*-prolin, C₁₁H₁₈O₃NBr, krystallisierte in Stäbchen, die bei 69—70° schmelzen. Nach der Aminierung konnte bisher in reinem Zustand nur *d,l*-Norleucyl-*l*-prolin, C₁₁H₂₀O₃N₂ isoliert werden. Aus A., F. 225—226°. — Durch Aminierung des bekannten *d,l*- α -Bromisocapronyl-*l*-prolin entsteht neben 70—80% *d,l*- α -Oxyisocapronyl-*l*-prolinamid: *d,l*-Leucyl-*l*-prolin, C₁₁H₂₀O₃N₂ mit etwa 15%. Aus wenig W. umkrystallisiert in Rhomben mit F. 211—212°, *d,l*-Leucyl-*l*-prolinmethylester, C₁₂H₂₂O₃N₂ aus Ä. als wachsartige Substanz. (Fermentforsch. 12. 1—19. 1930. Halle, Univ., Physiolog. Inst.) SCHWEITZER.

Emil Abderhalden und Otto Zumstein, Weitere Studien über das Verhalten von Prolin enthaltenden Polypeptiden gegenüber dem Erepsin- und Trypsin-Kinasekomplex. Im Anschluß an ihre vorige Mitt. (vorst. Ref.), in der das Verh. von Polypeptiden, deren Carboxylgruppe von Prolin gestellt wird, untersucht wurde, berichten Vff. über Verss., bei denen der genannte Eiweißbaustein entweder die freie Iminogruppe trägt (*d,l*-Prolylglycin, -*d,l*-leucin, -glycylglycin u. -*d,l*-leucylglycin) oder sowohl mit dieser wie seiner COOH-Gruppe mit einem weiteren Eiweißbaustein verankert ist (*d,l*-Leucyl-*d,l*-prolyl-*d,l*-leucin). — Am Prolylglycin u. Prolylglycylglycin lagen Fermentverss. von W. GRASSMANN, DYCKERHOFF u. v. SCHÖNEBECK vor (C. 1929. I. 3109). Diese Forscher fanden, daß genannte Substrate u. a. durch Glycerinextrakt aus Darmschleimhaut gespalten werden u. schlossen aus ihren Beobachtungen, daß keine der bis dahin beschriebenen Peptidasen der Hefe u. des Darmes für die beobachtete fermentative Zerlegung der Prolylpolypeptide in Frage komme, daß hier vielmehr ein Fermentkomplex vorliege, der speziell auf die Iminogruppe eingestellt sei. Im Gegensatz hierzu finden Vff. daß Erepsin Prolylglycin nicht angreift u. *d,l*-Prolyldiglycin nur eine ganz unbedeutende Aufspaltung erleidet. Auch *d,l*-Prolyl-*d*-alanin wurde nur unbedeutend gespalten, während *d,l*-Prolyl-*d,l*-leucin rasch u. weitgehend hydrolysiert wird. Ebenso wurde *d,l*-Prolyl-*d,l*-leucylglycin stark angegriffen, während *d,l*-Leucyl-*d,l*-prolyl-*d,l*-leucin nicht gespalten wurde. Trypsinkinase griff keines der erwähnten Polypeptide an. — Das Studium des Verh. der dargestellten Substrate gegenüber n-Lauge zeigte, daß — entgegengesetzt ihrem Verh. gegenüber Erepsin — Prolylleucin sich hierbei als sehr

resistent erweist, während Prolylglycin schnell hydrolysiert wird. Auch Prolylalanin wurde aufgespalten, während sich das dargestellte Tripeptid als widerstandsfähig gegen n-Alkali erwies.

Versuche. Das zur Kupplung notwendige 1,4-Dibromvalerylchlorid gewannen Vff. nach der Vorschrift von E. FISCHER u. SUZUKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37 [1904]. 2842). Bei der Verseifung des Dibrompropylmalonesters verfahren Vff. in der Weise, daß sie nach 1-std. Einw. von HBr die gebildete Säure durch Ausäthern entfernen, die verbleibende Lsg. wiederum mittels HBr verseifen, ausäthern u. die ganze Operation evtl. noch mehrfach wiederholen. Kupplung des genannten Säurechlorids mit Glykokoll lieferte nach Aminierung des als Zwischenprod. erhaltenen Bromkörpers *d,l*-Prolylglycin, C₇H₁₂O₃N₂. Aus A. Nadelchen mit F. 222—223° (nach Sintern u. Bräunung). — *d,l*-Prolyl-*d*-alanin, C₈H₁₄O₃N₂. In A. absol. l. Pulver. — *d,l*-Prolyl-*d,l*-leucin, C₁₁H₂₀O₃N₂. Aus A. dolchförmige Plättchen. F. 225—226°. — Ausgehend von Glycinanhydrid, das durch Lauge aufgespalten wurde, durch Kupplung mit Dibromvalerylchlorid das entsprechende Bromprod., das direkt aminiert wurde zu *d,l*-Prolylglylglycin, C₉H₁₅O₄N₃. Aus A. mit Ä. als hygroskop. Pulver. — Entsprechend wurde erhalten: *d,l*-Prolyl-*d,l*-leucylglycin, C₁₃H₂₂O₄N₃. Aus A. in Nadelchen. F. gegen 245° (Zers.). Vom Prolylleucin ausgehend durch Kupplung u. Aminierung *d,l*-Leucyl-*d,l*-prolyl-*d,l*-leucin, C₁₇H₃₁O₄N₃. Aus A. in Nadelchen. F. gegen 255—256° (Zers.). (Fermentforsch. 12. 341—49. Febr. 1931. Halle a. S., Univ., Physiol. Inst.) SCHWEITZ.

Emil Abderhalden und Friedrich Schweitzer, Weitere Studien über die Bedeutung der Amino- bzw. der Carboxylgruppe in Polypeptiden für die Wirkung von bestimmten Fermentkomplexen. Um das Verh. bestimmter Fermentkomplexe gegenüber Polypeptiden, deren Amino- bzw. Carboxylgruppe (bzw. eine von diesen) „abgedeckt“ ist, zu prüfen, wählen Vff. anschließend an Unterss. von ABDERHALDEN u. BROCKMANN (vgl. auch C. 1931. I. 2768) als Grundsubstanz *d,l*-Leucylglycyl-*d,l*-leucin, das sowohl von Erepsin wie von Trypsinkinase gut aufgespalten wird. Unter diesen Gesichtspunkten werden untersucht: N-Methyl-*d,l*-leucylglycyl-*d,l*-leucyldecarboxyglycin u. *d,l*-Leucylglycyl-*d,l*-leucyldecarboxyglycin in ihrem Verhältnis gegenüber *d,l*-Leucylglycyl-*d,l*-leucin. N-Methyl-*d,l*-leucylglycyl-*d,l*-leucin, das von den Vff. bereits früher (C. 1930. I. 3792) dargestellt wurde, wird in den Kreis der Unterss. einbezogen. — Es ergibt sich gegenüber der Grundsubstanz, daß der Aminopolypeptidasekomplex (Erepsin) nur bei dem Substrat mit freier Aminogruppe (*d,l*-Leucylglycyl-*d,l*-leucyldecarboxyglycin) wirksam ist. Dagegen entfaltet der Carboxypolypeptidasekomplex (Trypsinkinase) dann u. nur dann seine Wrkg., wenn die Carboxylgruppe in den Peptiden unbesetzt ist (N-Methylleucylglycylleucin). In dem dritten Fall beiderseitiger Besetzung fand entsprechend bei beiden Fermentkomplexen kein Angriff statt (N-Methyl-*d,l*-leucylglycyl-*d,l*-leucyldecarboxyglycin). — Die Hydrolyse durch n. Alkali bei 37°, von dem mit verschiedener Geschwindigkeit sämtliche Substrate gespalten werden, wird diskutiert.

Versuche. N-Methyl-*d,l*-leucylglycyl-*d,l*-leucyldecarboxyglycin, C₁₆H₃₂O₃N₄, wurde ausgehend von N-Methyl-*d,l*-leucylglycyl-*d,l*-leucin (s. o.) dargestellt. Dieses wurde nach E. FISCHER verestert u. in das Äthylesterhydrochlorid übergeführt, das gegen 250° schmolz. Hieraus wurde der Ester in Freiheit gesetzt, der in Ä. u. W. ll. ist u. aus A. umkrystallisiert in rhomb., flachen Tafeln erhalten wurde. Er schm. zwischen 60 u. 70°. Durch Umsetzung mit trockenem Methylamin in Einschlußrohr wurde obige Verb. erhalten, die aus Chlf. mit Ä. gefällt in eisblumenartig zusammengelagerten Nadeln krystallisierte. Nach Wiederholung der Umfällung F. 127—28°. Analog wurde das *d,l*-Leucylglycyl-*d,l*-leucyldecarboxyglycin, C₁₅H₃₀O₃N₄, über das Esterchlorhydrat dargestellt. Aus diesem wurde der freie Ester unter Feuchtigkeitsausschluß in zu Rosetten vereinigten Nadeln erhalten. Hieraus mit Methylamin die Decarboxyglycinverb., die unter sorgfältigem Luftabschluß aus der Essigätherlsg. mit Na-getrocknetem Ä. als Flocken, die bei 92—93° schmolzen, erhalten werden konnte. (Fermentforsch. 11. 529—38. 1930. Halle, Physiol. Inst. d. Univ.) SCHWEITZER.

Emil Abderhalden und Hugo Mayer, Zur Frage des Einflusses von „fremdartigen“ Bausteinen innerhalb von Polypeptiden auf deren Spaltbarkeit durch Fermente. Trypsinkinase vermag nach früheren Unterss. manche Polypeptide aufzuspalten, in denen die freie Aminogruppe durch einen fremdartigen Komplex besetzt ist, während Erepsin Verb. dieser Art nicht hydrolysiert. Die weiteren Unterss. wurden mit Glycyl-*d*-leucylglycin, Phenylisocyanat-*d*-leucylglycyl-*l*-leucin, Glycyl-*l*-leucylglycyl-*d*-leucin, Glycyl-*d*-leucylglycyl-*l*-leucin, *l*-Leucylglycyl-*d*-leucylglycyl-*l*-leucin u. *d*-Leucyl-

glycyl-l-leucylglycyl-d-leucin unternommen. l-Leucylglycyl-d-leucin wird weder von Erepsin noch von Trypsinkinase aufgespalten. Erepsin griff von den genannten Verbb. nur Glycyl-l-leucylglycyl-d-leucin an. Der Trypsinkinasekomplex hydrolysierte Glycyl-d-leucylglycyl-l-leucin, l-Leucylglycyl-d-leucylglycyl-l-leucin u. Phenylisocyanat-d-leucylglycyl-l-leucin. Dieser Befund steht mit der früheren Annahme im Einklang, wonach die Konfiguration des die Carboxylgruppe tragenden Polypeptidbausteins maßgebend für die Wirksamkeit der Trypsinkinase zu sein scheint. Aber auch Glycyl-l-leucylglycyl-d-leucin u. d-Leucylglycyl-l-leucylglycyl-d-leucin wurde von einigen Trypsinkinasepräparaten gespalten. Möglicherweise ist das Tetra- u. Pentapeptid nicht so aufgespalten worden, daß d-Leucin in Freiheit gesetzt wurde. Der Umfang des Abbaues der beiden Polypeptide war geringfügig, verglichen mit jenen Polypeptiden, in denen l-Leucin die Carboxylgruppe trägt. Nach den bisherigen Erfahrungen scheint der Trypsinkinasekomplex nicht einheitlich zu sein, u. es scheint möglich, in Zukunft die auf Eiweiß oder Eiweißabbaustufen eingestellten Fermente nach der Struktur der Bindungsstelle im Substrat, mit der sie in Beziehung stehen, zu charakterisieren. Als solche Verankerungsstellen kommen in Betracht: die freie Amino-, Carboxylgruppe, Iminogruppen u. vielleicht OH-Gruppen. Zur Zeit hebt sich eine Fermentgruppe heraus, die Beziehungen zur freien Aminogruppe von Polypeptiden besitzt u. als „Aminopolypeptidase“ bezeichnet werden könnte. Nach den Verss. vermag also Trypsinkinase auch dann Polypeptide zu spalten, wenn der endständige Baustein ein „unnatürlicher“ ist.

Versuche. Chloracetyl-d-leucylglycin, durch Kuppeln von d-Leucylglycin mit Chloracetylchlorid; zähe farblose M. — Glycyl-d-leucylglycin, C₁₀H₁₉O₄N₃, durch Aminierung der Chloracetylverb. nach E. FISCHER; F. 215° (aus wss. A.); $[\alpha]_D^{20} = +25^\circ$ (in 10%ig. NH₃-Lsg.); ll. in h. W. — Phenylisocyanat-d-leucylglycyl-l-leucin, C₂₁H₃₂O₅N₄, F. 125°. — l- α -Bromisocapronylglycyl-l-leucin, $[\alpha]_D^{20} = -54^\circ$. — d- α -Bromisocapronylglycyl-d-leucin, C₁₄H₂₅O₄N₂Br; F. 167°, korr. (aus Chlf.); $[\alpha]_D^{20} = +53,2^\circ$ (in A.). Wird durch Aminierung mit der 10-fachen Menge 25%ig. NH₃ bei 37° in l-Leucylglycyl-d-leucin, C₁₄H₂₇O₄N₃, verwandelt; F. 245°, korr.; fast unl. in W. u. A.; $[\alpha]_D^{20} = +26^\circ$ (in NH₃-Lsg.). — Chloracetyl-l-leucylglycyl-d-leucin, C₁₆H₂₈O₅N₃Cl; amorph; F. ca. 104°; $[\alpha]_D^{20} = -19^\circ$ (in absol. A.). — Glycyl-l-leucylglycyl-d-leucin, C₁₆H₃₀O₅N₄; amorph; Zers. (unscharf) bei 245°, korr.; fast unl. in W.; $[\alpha]_D^{20}$ (in wss. NH₃) = -15,8°. — l- α -Bromisocapronylglycyl-l-leucylglycyl-d-leucin, C₂₂H₄₁O₆N₄Br; F. 101°; ll. in A.; $[\alpha]_D^{20} = -21,4^\circ$ (in absol. A.). — d-Leucylglycyl-l-leucylglycyl-d-leucin, C₂₂H₄₃O₆N₅; amorphe M.; F. 160°; $[\alpha]_D^{20} = -12^\circ$. — d- α -Bromisocapronylglycyl-d-leucylglycyl-l-leucin, $[\alpha]_D^{20} = +20,8^\circ$; F. 105°. — l-Leucylglycyl-d-leucylglycyl-l-leucin, C₂₂H₄₃O₆N₅; F. 180°; $[\alpha]_D^{20} = +17^\circ$. (Fermentforsch. 11. 143–54. 1930. Halle, Univ. Physiol. Inst.) SCHÖNFELD.

Emil Aberhalden und Ernst Schwab, Beitrag zum Problem der spezifischen Einstellung der Polypeptidasen. Nach einem kurzen histor. Abriss skizzieren Vff. den derzeitigen Stand der Forschung auf dem fraglichen Gebiet. Seitdem von WALDSCHMIDT-LEITZ die Trennung von Trypsin u. Erepsin aus dem Pankreas- u. Darmsaft erreicht war, entwickelte sich die Anschauung, daß es neben „Aminopolypeptidasen“ „Carboxypolypeptidasen“ gibt. Die Frage, ob diese Fermentkomplexe nun als einheitlich anzusprechen sind, führte sowohl bei Erepsin- wie bei Trypsinkinasepräparaten zu einer großen Reihe von Beobachtungen, die dagegen zu sprechen schienen u. bei beiden Fermentkomplexen erwiesen sich die Verhältnisse als äußerst verwickelt. Vff. versuchen nun, auf dem Gebiet der spezif. Einstellung der Polypeptidasen an einem besonders gestalteten Material neue Einblicke zu gewinnen. Sie gehen dabei zunächst von der Beobachtung aus, daß tyrosinhaltige Dipeptide außer von „Erepsin“ auch von „Trypsinkinase“ gespalten werden (ABDERHALDEN u. BAHN, C. 1930. II. 2269). Durch Adsorption mittels LLOYDS Alkaloidreagens aus dem Glycerinextrakt von Pankreasdrüsen von Schweinen konnten Vff. eine Fermentlsg. (Präparat I) erhalten, die sich von dem durch Adsorption mittels Tonerde C_γ aus der Restlsg. erhaltenen Fermentpräparat II scharf unterschied: Während Präparat II Polypeptide u. Chloracetylaminosäuren, deren freie COOH-Gruppe von Leucin oder Tyrosin gestellt wurde, hydrolysierte, ließ Präparat I sämtliche untersuchten, tyrosinhaltigen Polypeptide ungespalten, griff aber die leucinhaltigen u. Chloracetyl-l-tyrosin an. Dieser letzte Befund macht der Annahme, daß hier eine einheitliche Tyrosinopolypeptidase vorliegt, Schwierigkeiten. Vff. diskutieren die Möglichkeiten einer Erklärung für das jeweils besondere Verh. von Fermentlsgg., da man sonst gezwungen wäre, die Anzahl der

speziellen Fermente ins Ungemessene steigen zu lassen. Sie weisen in diesem Zusammenhang insbesondere auf die Rolle der Begleitstoffe hin, die nach R. WILLSTÄTTER als Schutzstoffe oder auch als Aktivatoren wirken können. Weiter ist hier zu beachten die Arbeit mit E. v. EHRENWALL (vgl. C. 1931. I. 2489), die zeigt, daß eine Fermentlsg. einen Fermentkomplex enthalten kann, der sich in einem solchen Zustand befindet, daß er für das zu prüfende Substrat nicht verfügbar ist. Offenbar konkurrieren verschiedene Stoffe mit ihren Affinitäten um den Besitz von Fermenten. — Eine Stützung der Annahme, daß eine freie COOH-Gruppe in Polypeptiden eine Voraussetzung für den Angriff durch Trypsinkinase darstelle, bedeuteten die Arbeiten von ABDERHALDEN, BROCKMANN u. SCHWEITZER, nach denen durch Trypsinkinase angreifbare Polypeptide der Hydrolyse widerstanden, wenn ihre Carboxylgruppe durch Besetzung mit Decarboxylglycin „abgedeckt“ war. Aus dem Rahmen dieser Beobachtungen fiel jedoch die Feststellung von ABDERHALDEN u. MAYER (vgl. vorst. Ref.), nach der insbesondere das Pentapeptid d-Leucylglycyl-l-leucylglycyl-d-leucin von Trypsinkinase weitgehend aufgespalten wurde, obwohl Anfang u. Ende der Polypeptidkette von einem Antipoden eines in der Natur vorkommenden Eiweißbausteins gebildet wurden. Im Verfolg dieser Beobachtungen stellten Vff. eine Reihe solcher Polypeptidester dar, die bei $pH = 8,4$ u. Abwesenheit von Fermenten keine Verseifung erlitten. Dies trifft für folgende Polypeptidester zu, deren Verh. gegenüber Trypsinkinaselsgg. geprüft wurde: d,l-Leucylglycyl-l-tyrosinisobutylester, d,l-Leucyl-d,l-leucylglycyl-l-tyrosinisobutylester, Glycyl-d,l-leucylglycyl-d,l-leucinisobutylester u. Glycylleucylglycyl-d-leucinisobutylester. Es ergab sich, daß die Polypeptidester durch Trypsinkinaselsgg., bei denen die Abwesenheit von Erypsin- u. Lipasewrkgg. festgestellt war, aufgespalten wurden u. zwar unter gleichzeitiger bzw. vorausgehender Verseifung. Da nach Abspaltung der Alkoholgruppe die freie COOH-Gruppe für den Fermentangriff wieder zur Verfügung stand, schieden somit diese Verss. für die Entscheidung der Frage, ob im Trypsinkomplex Fermente enthalten sind, die auch nach Besetzung der Carboxylgruppe Polypeptide anzugreifen vermögen, aus. Diese Beobachtungen waren jedoch von Bedeutung zur Entscheidung der umstrittenen Frage, ob das für die Verseifung in Frage kommende Ferment eine Konfigurationsspezifität besitzt. Hierzu ließen Vff. eine Trypsinlsg., die l-Leucinester verseifte, auf d-Leucinäthyl- u. -isoamylester einwirken. Es fand keine Verseifung statt. Diese Beobachtung eröffnete die Möglichkeit, Polypeptidester darzustellen, die der Verseifung entgehen. Vff. stellten Glycyl-d,l-leucylglycyl-d-leucinäthylester u. den entsprechenden Isoamylester dar. Bei der Einw. von Trypsinkinase unterblieb nun die Verseifung, jedoch trat Lsg. von OC-NH-Bindungen ein. Verss., die zum Ziel hatten, nachzuweisen, welche von den drei vorhandenen OC-NH-Bindungen gel. worden war, zeigten, daß die Tetrapeptidkette in der Mitte auseinandergespalten war, indem der Nachweis von aus Leucylglycin bzw. Glycylleucinester gebildetem 2,5-Dioxopiperazin gelang. Vff. diskutieren anschließend die Frage, an welcher Stelle sich jener Fermentkomplex verankert, der die eben erwähnte Aufspaltung zur Folge hat. Hierbei wird besonders der Möglichkeit gedacht, daß mehr als eine Verankerungsstelle in Betracht kommt u., vielleicht für die Lsg. einer Polypeptidkette an einer bestimmten Stelle die Bindung des Ferments mit dieser ausschlaggebende Bedeutung hat, ohne daß sich allerdings diese Frage zurzeit eindeutig beantworten ließe. — Vff. gehen weiter dem Problem nach, ob die verseifende u. die OC-NH-Bindungen lösende Wrkg. ein u. demselben Fermentkomplex zuzuschreiben ist. Hierzu untersuchen sie den Einfluß von Trypsinkinase auf die Äthylester der folgenden Verb.: d,l-Leucylglycyl-d,l-leucin, d,l-Leucylglycin, d,l-Leucyldiglycin, d,l-Leucylglycyl-d,l-leucylglycin, Glycyl-d,l-leucylglycyl-d,l-leucin, Glycyl-l-tyrosin, d,l-Leucylglycyl-l-tyrosin, Chloracetyl-d,l-leucin, Phenylisocyanat-d,l-leucylglycin. Es zeigte sich, daß ausschließlich die Ester derjenigen Polypeptide verseift wurden, die ihrerseits eine Aufspaltung erleiden. Dieser Befund macht es höchst wahrscheinlich, daß ein u. dasselbe Ferment die Verseifung u. die Polypeptidspaltung veranlaßt. Bei dem jetzigen Stand der ganzen Forschung auf dem Gebiet der Polypeptidasen halten Vff. es für zweckmäßig, die Bezeichnung „Carboxypolypeptidase“ zurückzustellen, da sie mehr aussagt als zurzeit bewiesen ist.

Von den für die vorstehenden Verss. verwandten Substraten sind die folgenden noch nicht beschrieben worden: *l*-Tyrosin-*n*-propylester, F. 125° u. dessen *HCl-saures Salz*, C₁₂H₁₈O₃NCl, F. 148°. *l*-Tyrosinisobutylester, F. 146—147°, u. dessen *HCl-saures Salz*, C₁₅H₂₀O₃NCl, F. 172°. *l*-Tyrosinisomylester, F. 88°, u. dessen *HCl-saures Salz*, C₁₄H₂₂O₃NCl. *d,l*-Leucinisobutylesterchlorhydrat, C₁₀H₂₂O₂NCl, F. 106°. *d,l*-Leucinisomylesterchlorhydrat, C₁₀H₂₂O₂NCl, F. 106°.

amylesterchlorhydrat, $C_{11}H_{24}O_2NCl$, F. 98°. *d,l*-Leucylglycyl-*l*-tyrosinäthylesterchlorhydrat, $C_{19}H_{30}O_5N_3Cl$. *d,l*-Leucylglycyl-*l*-tyrosinobutylesterchlorhydrat, $C_{21}H_{34}O_5N_3Cl$. *d,l*-Leucyl-*d,l*-leucylglycyl-*l*-tyrosinobutylesterchlorhydrat, $C_{27}H_{45}O_6N_4Cl$, F. 181°. *d,l*-Leucylglycyl-*l*-leucinäthylesterchlorhydrat, $C_{16}H_{32}O_4N_3Cl$, F. 133°. Glycyl-*d,l*-leucylglycyl-*d,l*-leucinobutylesterchlorhydrat, $C_{20}H_{39}O_5N_4Cl$. Glycyl-*d,l*-leucylglycyl-*d*-leucinisoamylesterchlorhydrat, $C_{21}H_{41}O_5N_4Cl$. *d,l*-Leucylglycyl-*d,l*-leucylglycyl-*l*-leucinobutylesterchlorhydrat, $C_{26}H_{50}O_6N_5Cl$. — Chloracetyl-*d,l*-leucinäthylester, $C_{10}H_{18}O_3NCl$, F. 51°. — Phenylisocyanat-*d,l*-leucylglycinäthylester, $C_{17}H_{25}O_4N_3$, durch Kuppelung von Phenylisocyanat mit *d,l*-Leucylglycinäthylester in Ä- u. Chlf.-Lsg. erhalten. (Fermentforsch. 12. 432—61. Febr. 1931. Halle a. d. S., Univ., Physiol. Inst.) SCHWEITZER.

Emil Abderhalden und Manayath Damodaran, Studien über das Verhalten von Polypeptiden gegenüber *n*-Alkali, Erepsin und Trypsinkinase, an deren Aufbau *d,l*- α -Aminomyristinsäure beteiligt ist. Im Anschluß an Unters. von ABDERHALDEN u. TANAKA (C. 1924. I. 551) stellen Vff. Verss. mit α -Aminomyristinsäure enthaltenden Peptiden an. Glycyl-, *d,l*-Leucyl- u. Glycylglycyl-*d,l*- α -aminomyristinsäure werden von Erepsin gespalten, während die Derivv. Benzoylglycyl-*d,l*- α -aminomyristinsäure u. Methyl-*d,l*-alanyl-*d,l*- α -aminomyristinsäure unangegriffen bleiben. Ebenso wird das Tripeptid *d,l*-Alanylglycyl-*d,l*- α -aminomyristinsäure von Erepsin nicht gespalten, während dieses Tripeptid als einziges der dargestellten Verbv. von Trypsinkinase hydrolysiert wird. — *n*-Alkali griff sämtliche erhaltenen Verbv. an.

Versuche. *d,l*- α -Brommyristinsäure, $C_{14}H_{27}O_2Br$, ähnlich den Angaben von ABDERHALDEN u. TANAKA (s. o.) mit besserer Ausbeute u. F. 42—43° (früher 28°) erhalten. Aminiert zu *d,l*- α -Aminomyristinsäure, $C_{14}H_{29}O_2N$, F. 252,5°. *d,l*- α -Aminomyristinsäureäthylester, $C_{16}H_{33}O_2N$, F. gegen 25°. *d,l*- α -Aminomyristinsäureäthylester-Chlorhydrat, $C_{16}H_{34}O_2NCl$, F. 85°. *d,l*- α -aminomyristinsäuremethylester, $C_{15}H_{31}O_2N$, F. gegen 34°. *d,l*- α -Aminomyristinsäuremethylester-Chlorhydrat, $C_{15}H_{32}O_2NCl$, F. 102°. Durch Kuppelung zum Chloracetyl-*d,l*- α -aminomyristinsäureäthylester, $C_{15}H_{34}O_3NCl$, F. 58°. Durch Verseifung u. Aminierung zu Glycyl-*d,l*- α -aminomyristinsäure, $C_{16}H_{32}O_3N_2$, ident. mit dem Präparat von ABDERHALDEN u. TANAKA. *d,l*- α -Aminomyristinsäuremethylesterhydrobromid, $C_{15}H_{32}O_2NBr$, F. 90°. Gekuppelt zu *d,l*- α -Bromisocapronyl-*d,l*- α -aminomyristinsäuremethylester, $C_{21}H_{40}O_3NBr$, F. 78°. Aminiert zu *d,l*-Leucyl-*d,l*- α -aminomyristinsäure, $C_{20}H_{40}O_3N_2$, ident. mit dem entsprechenden Prod. der mehrfach erwähnten Arbeit. — Glycylglycyl-*d,l*- α -aminomyristinsäure, $C_{18}H_{35}O_4N_3$, aus W. F. 231° (Zers.), durch Aminierung von Chloracetylglycyl-*d,l*- α -aminomyristinsäure, $C_{18}H_{33}O_4N_2Cl$, erhalten, die nicht isoliert wurde. — Durch Aminierung der nicht isolierten *d,l*- α -Brompropionylglycyl-*d,l*- α -aminomyristinsäure, $C_{19}H_{35}O_5N_2Br$: *d,l*-Alanylglycyl-*d,l*- α -aminomyristinsäure, $C_{19}H_{37}O_4N_3$, F. 215—16° (Zers.). — Benzoylglycyl-*d,l*- α -aminomyristinsäure, $C_{22}H_{36}O_4N_2$, F. 187—88°. — Methyl-*d,l*-alanyl-*d,l*- α -aminomyristinsäure, $C_{18}H_{36}O_3N_2$ vom F. 199—200°, erhalten durch Verseifung u. Methylaminierung des *d,l*- α -Brompropionyl-*d,l*- α -aminomyristinsäuremethylesters, $C_{18}H_{34}O_3NBr$, F. 51° (Fermentforsch. 11. 350—60. 1930. Halle, Univ., Physiol. Inst.) SCHWEITZER.

Emil Abderhalden und Severian Buadze, Untersuchungen über die Stellung der im Harn auftretenden, die Abderhaldensche Reaktion bedingenden Fermente zu den Proteasen Pepsin und Trypsin. Anschließend an die C. 1931. I. 2789 referierte Mitt. zeigen Vff., daß der die Abd.Rk. bedingende, aus Schwangerenharn mittels Aceton isolierte Fermentkomplex weder mit Trypsin (bzw. Trypsinkinase) noch mit Pepsin (Magensaft) ident. ist. Vff. prüfen zunächst die ganz verschiedene Abhängigkeit genannter Fermente vom p_H u. zeigen sodann, daß weder Trypsinkinase noch Magensaft gegenüber Organsubstraten spezif. Abbau-Rkk. geben. Die bisher angenommene strenge Spezifität der die Abd.Rk. bedingenden Fermente wird allerdings — wie Vff. nachweisen — anscheinend in einem gewissen Sinn auch durchbrochen, da der fermenthaltige Nd. aus Harn von Proteinen neben Placentaeiweiß auch Casein, Fibrin, Edestin u. Kürbissameneiweiß anzugreifen vermag. — Die Fahndung auf Vork. von Polypeptidasen im Harn an den Substraten Glycyl- u. Chloracetyl-*l*-tyrosin verlief negativ. (Fermentforsch. 11. 361—81. 1930. Halle, Univ., Physiolog. Inst.) SCHWEI.

E₂. Pflanzenchemie.

Gabriel Bertrand und Georgette Lévy, Der Gehalt von Pflanzen, besonders von Nutzpflanzen an Aluminium. Best. des Al-Geh. von zahlreichen Pflanzen u. Pflanzenteilen. Bei fast allen Phanerogamen ist Al nachweisbar in Mengen von 1 mg bis zu einigen Zehntelgramm pro kg Trockensubstanz, der Geh. der Bohne ist größer als 1 g

pro kg. Er schwankt ferner mit dem Alter der Pflanze. Die größte Al-Menge enthalten stets die Blätter u. zwar etwa symbat dem Chlorophyllgeh. (Compt. rend. Acad. Sciences 192. 525—29. 2/3. 1931.)

Axel Jernstad, *Über den Sorbitgehalt der norwegischen Vogelbeeren*. Es wurden Beeren untersucht, die zu 2 verschiedenen Zeiten, am 28. August u. 9. Oktober 1930, gesammelt waren, um den Einfluß der Reife festzustellen. 1 kg Beeren lieferte 530 u. 500 ccm Saft. Dieser enthielt: 147,6 u. 159,6 g wasserlösliche Bestandteile; 20,7 u. 26,0 g Säuren (auf Äpfelsäure berechnet); 5,0 u. 5,9 g Salze; 16,4 u. 49,5 g Sorbit. In norweg. Vogelbeeren nimmt also der Geh. an Säure u. an Sorbit während der Reifung zu. In französ. Beeren (vgl. TANRET, C. 1931. I. 800) nimmt der Geh. an Sorbit zu, an Säure ab. Die norweg. Beeren sind ärmer an Sorbit als die französ. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 269. 68—69. Febr. 1931. Sköien bei Oslo, Staatl. Vitamin-inst.)

LINDAU.

LINDENBAUM.

E. K. Nelson und Heinrich Hasselbring, *Einige organische Säuren aus Weizenpflanzen*. 76 kg grüne Weizenpflanzen (= 14,5 kg Trockensubstanz) wurden mit W. ausgekocht u. der Extrakt mit bas. Bleiacetat gefällt. Von der 1715 g betragenden Bleifällung wurden 685 g mit H₂SO₄ zers. u. die durch Fällung mit A. von Proteinen usw. befreiten Säuren verestert, dest. u. in die Hydrazide übergeführt. Es wurden so nachgewiesen: Oxalsäure (Hydrazid, F. 235°), Malonsäure (Hydrazid, F. 149—151°), l-Äpfelsäure (Hydrazid, F. 178—179°), Aconitsäure (aus 500 g Bleifällung durch Zers. u. Extraktion mit Ä. isoliert; F. 183—185°) u. Citronensäure (Hydrazid, F. 104—105°). Die grünen Pflanzen enthalten 0,005% Malonsäure, 0,04% Aconitsäure, 0,06% Äpfelsäure, 0,016—0,019% Citronensäure u. 0,02% Oxalsäure. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 1040—43. März 1931. Washington [D. C.], Bureau of Chemistry and Soils u. Bureau of Plant Industry.)

OSTERTAG.

D. Narayanamurti und C. V. Ramaswami Aiyar, *Pflanzliche Proteine*. II. Mitt. *Typhoidin*, das alkohollösliche Protein aus *pennisetum typhoideum*. *Pennisetum typhoideum* (Cumbu) ist eine der wichtigsten Nahrungsmittelpflanzen Indiens. Vff. untersuchen ihre Nährstoffe, insbesondere das Protein. Da es im wesentlichen in A. I. ist, muß es zur Gruppe der *Proline* gehören. Für die Darst. des *Typhoidins* wird eine genaue Vorschrift gegeben u. die verschiedenartige Bindung des Gesamtstickstoffs bestimmt. An wichtigen Aminosäuren enthält Typhoidin: 2,19% Arginin, 1,42% Histidin, 1,12% Lysin, 1,81% Cystin (FOLIN-LOONEY-Methode, C. 1922. IV. 349), 2,49% Tyrosin (FOLIN-LOONEY), Tryptophan 2,77%. Es muß jedoch noch eine weitere S-haltige Aminosäure vorhanden sein. Die Zus. des neuen Proteins ist: 56,8% C, 5,6% H, 15,3% N, 0,65 u. 21,7% O. (Journ. Indian chem. Soc. 7. 945—52. Nov. 1930. Bangalore, Indien, Inst. of Science.)

BERGMANN.

Erich Schmidt, *Über die chemische Zusammensetzung des Holzes der Rotbuche*. (*Fagus sylvatica*.) (Vgl. C. 1930. II. 1712.) Vff. gibt eine zusammenfassende Übersicht über seine in den experimentellen Arbeiten niedergelegte Theorie vom Aufbau des Holzes der Rotbuche. In der mit Hilfe des Einstufenverf.: Chlordioxyd-Pyridin, isolierten Skelettsubstanz gelingt der Nachweis der ganzzahligen Beziehungen von 3 C₆H₁₀O₅ der Cellulose zu 1 C₅H₈O₄ des swl. Xylans zu 1 Acetyl, das an dem swl. Xylan haftet. Obwohl die nach dem Einstufenverf. dargestellte Skelettsubstanz sich von der nach dem älteren Zweistufenverf. dargestellten durch einen größeren Geh. an ll. polymeren Kohlenhydraten unterscheidet, bleibt die Beziehung von 3 C₆H₁₀O₅ der Cellulose zu 1 C₅H₈O₄ des swl. Xylans stets streng erfüllt. — Die Annahme, daß die Acetylgruppen der Skelettsubstanz ausschließlich an das swl. Xylan gebunden sind, ist infolge des ausnahmslosen Befundes der gleichzeitigen An- oder Abwesenheit von swl. Xylan u. Acetylgruppen in den Skelettsubstanzen einer Reihe von Pflanzen aus der Klasse der Kryptogamen u. Phanerogamen wahrscheinlich. — Der folgende Ausdruck, der den bisherigen Befunden entspricht: (C₆H₁₀O₅)₃:(C₅H₇O₄:CO·CH₃)₁, läßt sich infolge der quantitativen Best. von kleinen Mengen Methoxyl u. Carboxyl, die in dem Gemisch (Cellulose + swl. Xylan) nachweisbar sind, noch eingehender formulieren. — Da aber der ll. Teil der nativen Skelettsubstanz gegenüber chem. Einflüssen besonders empfindlich ist, konnte bisher noch keine native Skelettsubstanz unverändert als Ganzes isoliert werden, ihre Menge wurde nach dem Einstufenverf. zu ca. 78% des Holzes bestimmt. Die übrigen 22% bestehen aus den ungesätt. Anteilen des Holzes: Lignin u. dem Galaktoseanteil. Diese letzten beiden Bestandteile werden mit zunehmendem Alter der Zellwand in der Skelettsubstanz inkorporiert. — Da das Ideal wirtschaftlicher Holzverarbeitung Ausnutzung aller seiner Bestandteile ist, kann man

erwarten, daß das Einstufenverf. für die techn. Entw. des Holzaufschlusses von Bedeutung werden wird. (Cellulosechemie 12. 62—67. 8/3. 1931. München, Bayer. Akad. d. Wissensch.)
CH. SCHMIDT.

J. J. L. van Rijn, Die Glykoside. Chem. Monographie d. Pflanzenglykoside. 2. erg. u. Neubearb. Aufl. von Hugo Dieterle. Berlin: Borntraeger 1931. (VIII, 620 S.) 4^e. M. 48.—; geb. M. 51.—.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Walter Mevius und Horst Engel, Die Wirkung der Ammoniumsalze in ihrer Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration. II. (I. vgl. MEVIUS, C. 1928. I. 2124.) Mit Hilfe quantitativer Mikromethoden bestimmten Vf. den N-Haushalt der Wurzeln u. Sprosse von Maispflanzen, die bei verschiedenen p_H-Werten u. NH₄-Salzkonz. aufgewachsen waren. Die Unterss. bestätigten die MEVIUSSCHE Anschauung, nach der die Wrkg. einer NH₄-Salzlg. vom Grad ihrer hydrolyt. Spaltung u. der dadurch bedingten NH₃-Tension abhängig ist. Je größer die NH₃-Tension, um so mehr NH₃ (starkes Zellgift) dringt in die Zellen. Bei gleicher H-Ionenkonz. richtet sich die NH₃-Tension nach der NH₄-Salzkonz. der Lsg., bei gleicher NH₄-Salzkonz. nimmt die NH₃-Tension mit steigendem p_H dauernd zu. Deshalb werden in sauren Lsgg. stärkere NH₄-Salzmengen vertragen als bei neutraler oder gar alkal. Rk. (Planta. Arch. wiss. Botanik [Abt. E. Ztschr. wiss. Biologie] 9. 1—83. 1929. Münster i. W., Botan. Inst., Sep.)
WRESCHNER.

Alfred Ribbert, Beiträge zur Frage nach der Wirkung der Ammoniumsalze in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration. (Vgl. vorst. Ref.) Das aus NH₄-Salzlgg. in Pflanzenzellen eindringende NH₃ läßt sich nachweisen, wenn man Zellen verwendet, die einen Indicator für bas. Substanzen enthalten. Das NH₃-Mol. dringt im Gegensatz zum NH₄-Ion sehr schnell in die Zellen ein. Zum Nachweis des NH₃ wurden drei verschiedene Methoden angewendet: 1. Ausfällen von Gerbstoffen in *Spirogyra*-Zellen durch eingedrungenes NH₃ (nach OVERTON). 2. Beobachtung des Farbumschlages in Zellen, die in ihrem Zellsaft einen natürlichen Indicator besitzen. (Diese Unterss. wurden an Blütenblättern von *Pelargonium zonale*, *Primula obconica*, *Impatiens sultani* u. der Epidermis der Blattunterseite von *Rhoeo discolor* ausgeführt; die Zellen der drei ersten Pflanzen sind sehr empfindlich gegen H-Ionen, sie sterben schon nach relativ kurzer Zeit bei p_H = 4,2, während die Zellen der letztgenannten Pflanze noch bei p_H = 3,5 am Leben bleiben. Aus der Geschwindigkeit des Farbumschlages folgt, daß nur bei *Pelargonium zonale* der Zellsaft stark gepuffert ist). 3. Best. der Rk.-Veränderung in Zellen mit farblosem Zellsaft mit injizierten Indicatoren. (Mit Hilfe des Mikromanipulators wurde das Na-Salz von Bromthymolblau u. Phenolrot in die farblosen Epidermiszellen von *Iris ochroleuca* u. *Tradescantia virginica* injiziert.) (Planta. Arch. wiss. Botanik [Abt. E. Ztschr. wiss. Biologie] 12. 603—34. 1931. Münster i. W., Botan. Inst., Sep.)
WRESCHNER.

Zoltan I. Kertesz, Chemische Veränderungen in Erbsen nach dem Pflücken. Als erste Wrkg. zeigt sich ein Sacroseabfall unter Anwachsen des Geh. an in A. 1. Substanzen. Als Grund wird intramolekulare Atmung angesehen. Frisch gepflückte Erbsen erleiden beim Aufbewahren in Toluol-W. eine Abnahme von Sacrose u. Stärke, während reduzierender Zucker u. Nichtprotein-N anwachsen, ein Hinweis auf die Anwesenheit von akt. Sucrase, Diastase u. Protease. (Plant Physiology 3. 399—412. 1930. Sep.)
GRIMME.

Morton Mc Cutcheon, Stuart Mudd, Max Strumia und Balduin Lucké, Über den Mechanismus der Oponin- und der Bakteriotropinwirkung. IV. Die isoelektrischen Punkte gewisser sensibilisierter Antigene. (III. vgl. C. 1929. II. 1024.) Unsensibilisierte säurefesteste Bakterien haben einen niederen isoelekt. Punkt. Ihre Oberflächen sind reich an Lipoiden. Bei Einw. steigender Konz. von Immuneris nehmen ihre Oberflächeneigg. fortschreitend zu. Sensibilisierung treibt den isoelekt. Punkt nach der alkal. Seite hin. Mit Kaninchenserum maximal sensibilisierte Antigene hatten isoelekt. Punkte von p_H = 5,6—5,8, die durch Aussalzen oder sonstige Fällung aus diesen Immuneris gewonnenen Globuline den isoelekt. Punkt bei p_H = 5,1—5,2. — Die Oberflächeneigg. sensibilisierter Antigene, Agglutination u. Phagozytose hängen in erster Linie ab von den Eigg. der sensibilisierten Stoffe im Serum, die sich an der Antigenoberfläche irgendwie an- oder ablagern. (Journ. gen. Physiol. 13. 669—81. 20/7. 1930. Philadelphia, Henry Phipps Inst. and Pathol. Univ., Dept.)
F. MÜLLER.

P. Mazé und P.-J. Mazé, fils, *Die reduzierenden Substanzen in der Milch bestimmen die vorherrschende Entwicklung der Milchsäuregärung in der Milch.* Impft man ein Reagensglas mit Gelose mit einer jungen Kultur, die reich ist an Milchsäurebakterien, so beobachtet man nach einer bestimmten Wachstumszeit oben u. unten im Glas Kulturen, in der Mitte aber eine sterile Schicht von 0,5—1 mm Dicke. Fügt man zu der Gelose 2—3 Tropfen einer 1%ig. Methylenblaulsg., so wird diese Schicht dicker u. nähert sich der Oberfläche. Seine Wrkg. beruht auf der Fixation des im sauren Medium entstehenden H. Es begünstigt also die Entw. der anaeroben Milchsäurebakterien, die sich normalerweise in Milch u. Sahne vorfinden. (Compt. rend. Soc. Biol. **105**. 518—19. 28/11. 1930.) CH. SCHMIDT.

P. Mazé und P.-J. Mazé, fils, *Die Wirkung des freien Sauerstoffs auf die sich anaerob entwickelnden Milchsäurebakterien.* (Vgl. vorst. Ref.) Die sterile Schicht in dem mit Gelose beschickten Reagensglas ist dadurch bedingt, daß die von den Anaerobiern gebildeten Stoffwechselprod. unter der Einw. des vorhandenen O in Antiseptica umgewandelt werden. Wahrscheinlich sind es Derivv. der Milchsäure. Man hat nach flüchtigen Verbb. gesucht u. durch Dest. Acetaldehyd gefunden. (Compt. rend. Soc. Biol. **105**. 519—20. 28/11. 1930.) CH. SCHMIDT.

J. W. Medwedew, *Zum Biosproblem.* Die Unters. von WALLACE u. TANNER (C. 1929. I. 404) u. LACROIS (C. 1929. I. 1118) führten zu einer völlig widersprechenden Beantwortung der Frage, ob Hefezellen instande sind, auf künstlichem Substrat ohne Bioszusatz zu gären. Nach früheren Unters. des Vfs. (vgl. KOSTYTSCHEW, MEDWEDEW, KARDO-SYSOJEWA, C. 1927. II. 2073) besteht ein Intervall des Nährlösungs-vol., in welchem das Verhältnis 1:2 entgegengesetzte Resultate ergibt: in einer Lsg. ($v = 1$) findet Gärung u. Vermehrung statt, während bei $v = 2$ die begonnene Gärung zum Stillstand kommt u. die Zellen absterben. Es wird nun folgende Hypothese aufgestellt: Die Widersprüche sind darauf zurückzuführen, daß von den verschiedenen Forschern die Diffusion der physiolog. wichtigen Stoffe (Bios) aus den lebenden Zellen in die Nährlsg. übersehen worden ist; die Nährlsg. enthält demnach stets eine gewisse Menge Bios, sobald sie mit lebenden Zellen versetzt wird. Die Fragestellung, ob es möglich sei, auf einer künstlichen, Bios nicht enthaltenden Lsg. Kulturen zu entwickeln, ist deshalb falsch. Es kann nur nach den Bedingungen gefragt werden, unter welchen eine Bios-freie Nährlsg. mit Hefezellen als Resultat der Diffusion ein für die Gärung günstiges System ergeben kann. Die Richtigkeit dieser Anschauung wurde an Gärverss. bewiesen, die mit verschiedenen hochgradig ausgewaschenen Hefen angestellt worden sind. (Compt. rend. Acad. Sciences U. R. S. S. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. R.] **1930**. Serie A. 12—16.) SCHÖNFELD.

L. Casale, *Einfluß des p_H auf die alkoholische Gärung.* I. Mitt. Die größte Gärungsgeschwindigkeit wurde bei $p_H = 3,3-4$ erreicht, die Ausbeute an A. war maximal bei $p_H = 2,8-5$. Bei $p_H = 2,6$ wird die Zymase gehemmt, die Vermehrungsfähigkeit der Hefe blieb unbeeinflusst. Die Bldg. von Milchsäure war um so stärker, je höher das Anfangs- p_H der Gärungslsg. war. — p_H hat auch Einfluß auf das Trockengewicht u. den Geh. an adsorbierten Mineralsubstanzen bei der Hefe, doch konnten hierbei keinerlei Regelmäßigkeiten beobachtet werden. (Annali Chim. appl. **20**. 336—53. Aug. 1930. Avellino, Lab. f. landwirtschaftl. Chem.) WILLSTAEDT.

L. Casale, *Einfluß der Gärungsprodukte auf die Vermehrungsgeschwindigkeit der Hefezellen.* II. Mitt. (I. vgl. vorst. Ref.) Die Vermehrung der Hefe wird durch die Prodd. der alkoh. Gärung gehemmt. Sie nimmt nur bei $p_H = 8$ während der ersten 500 Stdn. zu, um nachher ebenfalls zu sinken. Bei neutraler u. saurer Rk. beginnt sie sofort abzunehmen. Die Verss. erstrecken sich über 800 Stdn. (Annali Chim. appl. **20**. 353—57. Aug. 1930. Avellino, Lab. f. landwirtschaftl. Chem.) WILLSTAEDT.

L. Casale, *Die alkoholische Gärung in Flüssigkeiten mit hoher Wasserstoffionenkonzentration.* III. Mitt. (II. vgl. vorst. Ref.) Bei $p_H < 2,5$ hört die Vermehrung der Hefe auf, die alkoholbildenden Enzyme werden gehemmt, dagegen wird die enzymat. Bldg. von Milchsäure, Ameisensäure u. Acetaldehyd nicht beeinflusst. In stark saurer Lsg. ist der Acetaldehyd nicht ein Prod. der Einw. von Carboxylase auf Brenztraubensäure, sondern entsteht wahrscheinlich aus Milchsäure unter dem Einfluß eines anderen Enzyms. (Annali Chim. appl. **20**. 357—61. Aug. 1930. Avellino, Lab. f. landwirtschaftl. Chem.) WILLST.

E₄. Tierchemie.

Hans Kleinmann und Joachim Klinke, *Über den Kupfergehalt menschlicher Organe.* Bestst. des Cu-Geh. der Leber Erwachsener gaben Zahlen, die ungefähr mit XIII. 1.

denen anderer Autoren übereinstimmen. Ein anatom. sicherer Fall von Hämochromatose zeigte stark erhöhten Cu-Geh. — Dagegen fand man in den Lebern von Frühgeburten u. von Neugeborenen bis zu einem Alter von 3 Tagen Werte, die den Cu-Geh. erwachsener Lebern rund um das 11-fache des durchschnittlichen Normalwertes übertreffen; bei Kindern zwischen 13 Wochen u. 2 Jahren wurden die den Erwachsenen entsprechenden Werte gefunden. Daß diese Zahlen tatsächlich auf dem hohen Cu-Geh. der Lebersubstanz beruhen, wurde durch gründliches Durchspülen des ganzen Organes bewiesen. — Bestimmt wurde das Cu nach der Methode von SCHÖNHEIMER-OSHIMA, nur an Stelle von Chlf. wurde Brombenzol verwendet. — Vff. verweisen auf die Analogie, daß auch bei Pflanzen Cu in größter Konz. stets in den jungen Trieben vorhanden ist. (VIRCHOWS Arch. patholog. Anatomie u. Physiologie u. klin. Medizin 275. 422—35. 1930. Berlin, Patholog. Inst. d. Univ. Sep.) CH. SCHMIDT.

Alfred Ebel, *Über eine Proteidätherschwefelsäure aus der Milz*. 1 kg Rindermilz wird zerkleinert, mit 1 Liter dest. W. übergossen, unter Zusatz von 40 cc n. Essigsäure auf 70° erhitzt. Fällung des Filtrats mit Pb-Acetat, Filtration, Entbleiung mit (NH₄)₂S, Einengen im Vakuum. 48-std. Dialyse gegen dest. W., Fällung mit dem 10-fachen Vol. A. Die Substanz ist in W. sl., Biurettrk. positiv, Xanthoprotein- u. Millonrk. negativ. Tryptophanrk. schwach positiv, Molischrk. positiv. Durch (NH₄)₂SO₄ aus wss. Lsg. aussalzbar. S-Geh. 1,6—1,8%, der gesamte S ist in Form organ. gebundener H₂SO₄ enthalten. Die Substanz war aschehaltig, die Einheitlichkeit der Verb. steht nicht fest. (Biochem. Ztschr. 231. 306—08. 16/2. 1931. Wien, Lab. d. LUDWIG SPIEGLER-Stiftung.) SIMON.

J. B. Brown und W. C. Ault, *Ein Vergleich der ungesättigten kohlenstoffreichen Säuren des Gehirns von Rind, Schwein und Schaf*. Die Fettsäuren des Gehirns wurden durch direkte Alkalihydrolyse des frischen Gewebes u. Extraktion mit Butylalkohol gewonnen. Die Gesamtmenge war bei Rind, Schwein u. Schaf gleich groß. — Die Methyl ester von Rind- u. Schaf-Hirnfettsäuren waren sehr ähnlich, die aus Schweinhirn dem Methyl ester von Arachidonsäure, C₂₀H₃₂O₂, recht nahestehend. Diese waren weniger ungesätt. u. hatten niedrigeres Mol.-Gew. als die ersten. — C₂₄H₃₈O₂ dürfte in den beiden ersten vorkommen, im Schweinhirn nur in Spuren. (Vgl. auch C. 1929. II. 3230.) (Journ. biol. Chemistry 89. 167—71. Nov. 1930. Columbus, Ohio State Univ.) F. MÜLLER.

J. Timon-David, *Einige Betrachtungen über Insektenfette*. Beitrag zur Kenntnis der entomologischen Biochemie. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 28. 61—63. 25/2. 1931. — C. 1930. II. 2276.) SCHÖNFELD.

Bunsuke Suzuki, *Über die Trennung von Glyceriden*. XVI.—XVIII. (XV vgl. C. 1929. II. 2842.) Die Glyceride aus verschiedenen Organen des gewöhnlichen Wal-fisches (Balaenoptera physalus) wurden getrennt. — Knochen: *Dilinolen-zoomarinbromid*, F. 65°; *Clupanodono-linolen-zoomarinbromid*, F. 132°; *Clupanodono-arachidono-oleinbromid*, F. 95°; *C₂₂H₄₁O-clupanodono-linoleninbromid*, F. 123°; *Arachidono-linolen-oleinbromid*, F. 145°; *Triarachidoninbromid*, F. 218°; *Linolen-dizoomarin-, Stearolinoleo-zoomarin-, Stearo-oleo-zoomarin-, Stearo-linolen-zoomarin-, Oleo-dizoomarin- u. Linoleo-dioleinbromid*, ölig. — Haut: *C₁₈H₂₇O-linolen-stearidoninbromid*, F. 122°; *(C₁₈H₂₇O)₂-stearidoninbromid*, F. 148°; *Cetoleo-linoleo-stearidoninbromid*, F. 172°; *Distearidon-zoomarinbromid*, F. 168° (Zers.); *Tristearidoninbromid*, F. 192° (Zers.); *Triolein- u. Dieruco (?)linoleninbromid*, ölig. — Innere Organe: *Clupanodono-C₂₂H₃₅O-linoleninbromid*, F. 105°; *C₂₂H₃₅O-?linoleninbromid*, F. 98°; *Clupanodono-stearidon-zoomarinbromid*, F. 193°; *Diarachidon-gadoleinbromid*, F. 220° (Zers.); *Linoleo-dizoomarinbromid*, ölig. (Proceed. Imp. Acad., Tokyo 7. 9—11. Jan. 1931. Kyoto, Univ.) LINDENBAUM.

A. Fiori, *Bildung von Lysocithin durch Selbstzersetzung des Lecithins*. (Rassegna Clin., Terap. Scienze aff. 29. 397—401. Nov./Dez. 1930. — C. 1931. I. 804.) GRIMME.

Wolfgang Heubner, *Der Mineralbestand des Körpers*. Berlin: Springer 1931. (94 S.) 4°. M. 8.80. Aus: Handbuch d. normalen u. pathol. Physiologie. Bd. 16, 2.

E₅. Tierphysiologie.

Julius Kleeberg, *Die Bedeutung des natürlichen Systems der Elemente für die Medizin*. Übersichtsreferat. (Klin. Wchschr. 10. 509—12. 14/3. 1931. Jerusalem.) FK.

E. Lendel und J. N. Dutt, *Die Beeinflussung der interferometrischen Abbaukurve der Drüsen mit innerer Sekretion durch erhöhte Temperatur*. (Fermentforsch. 12. 333—40. Febr. 1931. Berlin, Chirurg. Univ.-Klinik.) SCHWEITZER.

Peter Hauptstein, *Zur Biologie des Hypophysenvorderlappens besonders des nicht geschlechtsreifen Organismus in seinen Beziehungen zum Oestrus der weißen Maus*. Mit Hilfe von Implantationsvers. wurde der Geh. der Hypophyse von Kühen, Kälbern u. menschlichen Föten an ovulationsförderndem Hormon festgestellt. Eine eben noch feststellbare Rk. an den Ovarien der weißen Maus wurde von 0,01 g Kuhhypophyse, 0,025 g Kalbhypophyse oder von 0,1 g Hypophyse des menschlichen Fötus ausgelöst. (Endokrinologie 4. 248—60. 1929. Freiburg i. Br., Univ. Frauenklin. Sep.) WADEHN.

Hiroshi Sato und Tadashi Sugawara, *Einfluß des β -Tetrahydronaphthylamins auf die Epinephrinabgabe der Nebenniere beim Hunde*. Intravenös injizierte wss. Lsgg. von β -Tetrahydronaphthylaminhydrochlorid (angewandte Mengen: 1—5 mg/kg) steigerten auch bei Hunden die Epinephrinabgabe der Nebenniere; dabei war es gleichgültig, ob die Tiere narkotisiert waren oder nicht. (Tohoku Journ. exp. Med. 16. 580—96. 28/12. 1930. Sendai, Physiol. Inst. Tohoku Reichsuniv.) MAHN.

Karl Julius Anselmino und Friedrich Hoffmann, *Nachweis einer acetonkörpervermehrenden Substanz (Schilddrüsenhormon) im Blute von Schwangeren*. Nach Injektion von 12,5 ccm Schwangerenserum (in 5 Teilen über 60 Stdn. gespritzt) ist bei Ratten der Acetonkörpergeh. des Blutes auf das Doppelte bis Dreifache der Norm erhöht. Diese acetonvermehrende Substanz im Schwangerenserum ist Thyroxin u. zwar war aus Vergleichsvers. ersichtlich, daß 1 ccm Serum von Schwangeren am Ende der Gravidität der Wrkg. von 10 γ Thyroxin gleich war. Die Konz. des Thyroxins nimmt im Verlauf der Schwangerschaft zu, erreicht am Ende der Gravidität ihr Maximum u. fällt nach der Geburt rasch ab. Im fötalen Blut war Thyroxin als Acetonkörperbildner nicht nachzuweisen. Die bei Schwangeren stets vermehrte Bldg. u. Ausscheidung von Acetonkörpern ist also durch eine erhöhte Schilddrüsentätigkeit zu erklären. (Arch. Gynäkol. 145. 95—103. 6/3. 1931. Düsseldorf, Med. Akad., Frauenklin.) WAD.

Friedrich Hoffmann und Karl Julius Anselmino, *Nachweis einer grundumsatzsteigernden Substanz (Schilddrüsenhormon) im Blute von Schwangeren*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Injektion von 10 ccm Rückstand von ultrafiltriertem Schwangerenserum (entsprechend 20 ccm Serum), verteilt auf 5 Injektionen, bewirkte bei Ratten eine Stoffwechselsteigerung von etwa 30%. Die aktive Substanz wird im 3. u. 4. Schwangerschaftsmonat nachweisbar, ihre Konz. nimmt im Verlauf der Schwangerschaft zu; nach der Geburt schneller Abfall. Diese grundumsatzsteigernde Substanz wird als mit dem Schilddrüsenhormon ident. erklärt. 1 ccm Serum von Schwangeren im 10. Monat hat dieselbe grundumsatzsteigernde Wrkg. bei Ratten wie 8—12 γ Thyroxin. (Arch. Gynäkol. 145. 104—13. 6/3. 1931. Düsseldorf, Med. Akad. Frauenklin.) WADEHN.

Karl Julius Anselmino und Friedrich Hoffmann, *Über den Nachweis des Schilddrüsenhormons im Schwangerenblute und über den Einfluß der gesteigerten Schilddrüsenfunktion auf Stoffwechsel, Kreislauf und Nervenregbarkeit in der Schwangerschaft*. (Vgl. vorst. Ref.) Der in den früheren Arbeiten erbrachte Nachweis der gesteigerten Funktion der Schilddrüse mit dem vermehrten Thyroxingeh. im Blute während der Schwangerschaft wird benutzt, um verschiedene während der Schwangerschaft auftretende Veränderungen in Stoffwechsel, Blutkreislauf u. Nervenregbarkeit zu erklären. (Arch. Gynäkol. 145. 114—31. 6/3. 1931. Düsseldorf, Med. Akad., Frauenklin.) WADEHN.

W. Lipschitz und O. Girndt, *Wertbestimmung von Schilddrüsenpräparaten des Handels*. Die Auswertung erfolgte nach der Methode von KREITMAIR. Die Handelspräparate waren in ihrer Wirksamkeit außerordentlich verschieden. Thyroxin SCHERING hatte entgegen dem Befund anderer Autoren 4000 Meerschweincheneinheiten im g. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 159. 259—64. 5/2. 1931. Frankfurt a. M., Univ., Pharmakol. Inst.) WADEHN.

H. G. Scholtz, *Notiz über die Wirkung des Parathyreoideahormons auf den Magnesiumgehalt des Blutes*. Nach Injektion von Parathyreoideahormon erfolgt ein kurzer Anstieg des Mg-Spiegels im Serum, z. B. von 2,36 auf 2,70 mg-%, der im allgemeinen vor dem eigentlichen Anstieg des Ca, stets jedoch vor dem Höhepunkt der Ca-Vermehrung liegt. Der Mg-Geh. fällt dann rasch u. zwar während des Höhepunktes des Ca-Effektes unter seinen Ausgangswert, z. B. auf 2,26 mg-% ab. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 159. 233—35. 5/2. 1931. Königsberg i. Pr., Univ., Pharmakol. Inst.) WADEHN.

Rebeca Gerschman, *Nebenschilddrüsen und Fluorhypocalcämie*. (Anales Farmacia Bioquímica 1. 77—84. 1/10. 1930. — C. 1930. II. 1870.) WILLSTAEDT.

Rebeca Gerschman, *Nebenschilddrüsen und Verlauf der Hypocalcämie*. (Anales Farmacia Bioquímica 1. 85—88. 1/10. 1930. — C. 1930. II. 1870.) WILLSTAEDT.

George Herrmann, *Serumcalcium, anorganischer Phosphor und Plasmaproteine bei cardialem Ödem und nach Diurese*. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. 28. 263—64. Dez. 1930.) H. WOLFF.

H. K. Barrenscheen und Béla Vásárhelyi, *Untersuchungen über die Glykolyse des Blutes*. II. Mitt. *Pyrophosphatfraktion und Glykolyse*. (I. vgl. C. 1931. I. 1470.) Der Geh. der einzelnen Blutarten an der „Pyrophosphatfraktion“ zeigt beträchtliche Unterschiede. In aufsteigender Linie ergibt sich folgende Reihe: Pferd < Rind < Hund < Kaninchen < Meerschweinchen < Mensch < Schwein, beim menschlichen Blut die prozentual höchste Menge. Mit Ausnahme des Schweinebluts nimmt der Pyrophosphatgeh. mit dem glykolyt. Vermögen des Blutes zu. Bei der Glykolyse findet sich je nach den Vers.-Bedingungen eine geringe Zunahme der Pyrophosphatfraktion, die im allgemeinen mit der Menge verschwundenen anorgan. Phosphats übereinstimmt. Beschleunigung der Glykolyse durch Sulfatzusatz ruft Abnahme auch der Pyrophosphatfraktion hervor. Für die physiol. Bedeutung der einzelnen Phosphatfraktionen bei der Glykolyse wird eine schemat. Erklärung gegeben. Kohlenhydratbelastung u. vorhergehende Insulininjektion lassen keinen sicheren Einfluß auf die Pyrophosphatfraktion erkennen. Vers., Pyrophosphat als solches aus Erythrocyten zu isolieren, verliefen negativ, offenbar liegt es in organ. Bindung vor. Vollblut, Körperchen, in geringerem Grade auch Serum u. Plasma, enthalten ein pyrophosphat-spaltendes Ferment, das durch Fluorid gehemmt wird. (Biochem. Ztschr. 230. 330—46. 22/1. 1931. Wien, Univ., Inst. f. angew. med. Chemie.) SIMON.

H. K. Barrenscheen und Karl Braun, *Untersuchungen über die Glykolyse des Blutes*. III. Mitt. *Die Hemmung der Glykolyse*. (II. vgl. vorst. Ref.) Sämtliche untersuchten, die Glykolyse der Erythrocyten hemmenden Eingriffe u. Zusätze — Hämolyse, Fluorid u. Oxalat, Narkotica (Ä. u. CHCl_3), Monohalogenessigsäuren (Cl-, Br-, J-Essigsäure) — führen zu einer Abspaltung von anorgan. Phosphat aus organ. Bindung. Als Quelle hierfür ist in erster Linie die „Pyrophosphatfraktion“ LOHMANN'S (leicht säurehydrolysierbares organ. Phosphat) anzusehen. Bei der Hemmung der Glykolyse durch Fluorid u. die Halogenessigsäuren erfolgt eine Synthese schwer hydrolysierbarer, der Fraktion der Hexosediphosphorsäure angehörender Ester. Aus dem gleichsinnigen Verh. der Pyrophosphatfraktion bei der Hemmung der Glykolyse ziehen Vff. den Schluß, daß diese Fraktion für den Vorgang der Glykolyse wesentlich ist u. das Coferment der Glykolyse, bzw. den Aktivator des Coferments in sich schließt. Diese Annahme wird durch folgende Ergebnisse gestützt: Die Gärung cozymasefreier bzw. -armer Hefepreparate wird durch die Pyrophosphatfraktion der Erythrocyten in geringerem Ausmaß aktiviert. Hemmung der Glykolyse durch Hämolyse, Fluorid u. Monohalogenessigsäure führt zu einer Anhäufung von Methylglyoxal aus zugesetzter Hexosediphosphorsäure. (Biochem. Ztschr. 231. 144—72. 31/1. 1931. Wien, Univ., Inst. f. angew. med. Chemie.) SIMON.

Morris A. Slocum und Howard D. Lightbody, *Schwankungen im Zucker- und Milchsäuregehalt des Blutes nach Verbrennungen*. Nach Verbrennung findet man bei Kaninchen innerhalb der ersten 3 Stdn. eine Steigerung des Milchsäuregeh. des Blutes, nach 24 Stdn. ist er unter den n. Wert gefallen. Die Blutzuckerwerte sind stärker gestiegen, auch bei Tieren, denen kurz vor der Verbrennung die Nebennieren entfernt werden. In diesem Fall konnte keine Änderung der Milchsäurewerte beobachtet werden. (Amer. Journ. Physiol. 96. 35—39. 1/1. 1931. Pittsburgh, St. Margaret's Memorial Hospital.) CH. SCHMIDT.

A. Leulien, J. Gate und P. Linard, *Untersuchungen über den Einfluß intravenöser Injektionen von Novarsenobenzol auf die Azotämie, Glykämie und Cholesterinämie*. Blutunters. vor u. 3 Stdn. nach der intravenösen Injektion verschieden großer Dosen Novarsenobenzol haben in bezug auf Blutzucker, Blut-N u. Cholesteringeh. des Blutes keine Veränderungen ergeben. (Compt. rend. Soc. Biol. 105. 12—13. 16/10. 1930. Lyon.) CH. SCHMIDT.

Fritz Wrede und Ernst Bruch, *Über das Schicksal des Cholins im Blut*. (Zugleich eine Bemerkung zu der Arbeit von IRVINE H. PAGE u. ERICH SCHMIDT.) Von 100 mg Cholin, welche zu 500 ccm körperl warmem Blut zugefügt werden, lassen sich auch nach mehrstd. Stehen bei 37° nach der früher (C. 1930. I. 1002) angegebenen Methode 80% wieder gewinnen. Die von PAGE u. SCHMIDT (C. 1930. II. 3595) erhobenen Befunde ließen sich also nicht bestätigen. Im normalen Rinderblut sind 5—10 mg Cholin

pro Liter gravimetr. als Chloraurat nachweisbar. (Ztschr. physiol. Chem. 195. 255 bis 259. 27/2. 1931, Greifswald, Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Hans Georg Scholtz, *Über Änderungen des physikalischen Zustandes von anorganischen Bestandteilen des Serums durch gegenseitige Beeinflussung*. Bei Zusatz von CaCl₂ zu Serum wird das Phosphat in eine nicht ultrafiltrierbare, kolloide Form übergeführt. Entsprechend erhöht Phosphatzusatz den kolloiden Anteil des Ca. Der Tiervers. führt zum gleichen Ergebnis. Mg wirkt ähnlich, aber schwächer. Ca-Zusatz erhöht den nichtkolloiden K-Anteil, Mg-Zusatz den des Ca. Die Verss. lassen auf einen permutoiden Ionenaustausch, sowie das Vorliegen von kolloiden K-Komplexen im Serum schließen. (Biochem. Ztschr. 231. 135—43. 31/1. 1931.) LINDAU.

W. Falta und **R. Boller**, *Insulärer und insulinresistenter Diabetes*. Vf. kommt auf Grund seiner patholog.-anatom. Unterss. u. klin. Beobachtungen zu dem Schluß, daß die Annahme einer ausschließlich insulinären Genese des Diabetes unzulässig ist. (Klin. Wchschr. 10. 438—42. 7/3. 1931. Wien, Kaiserin Elisabethhospital.) FRANK.

Georges Mouriquand, *Die Diätgifte und die Ernährung des Kindes*. Unter „Diätgiften“ versteht Vf. Substanzen, die bei normaler Zus. der Kost keine schädliche, häufig sogar eine therapeut. Wrkg. haben, die aber giftig wirken, sobald ein Bestandteil der Diät weggelassen wird. So ist z. B. Lebertran für Meerschweinchen ein Gift, das schwere Knochenschädigungen erzeugt, wenn Heu fortgelassen wird u. die Tiere nur mit Gerste u. rohem Citronensaft gefüttert werden. — Vf. glaubt, daß ähnliche Verhältnisse zugrunde liegen, wenn Säuglinge Mutter- oder Kuhmilch nicht vertragen, nach Zugabe anderer Substanzen, z. B. Mehl, bei derselben Ernährungsweise aber gut gedeihen. — Auch Schädigung durch einförmige Ernährung kann vielleicht darauf zurückzuführen sein. (Volume Scritti onore Carlo Comba 25. 159—65. 1929. Lyon, Faculté de Méd. Sep.) CH. SCHMIDT.

F. E. Chidester, **A. G. Eaton** und **N. K. Speicher**, *Über den Einfluß von Jodeisen auf Ratten, welche ein Vitamin-A-freies Futter erhalten*. Nachdem in früheren Verss. (vgl. C. 1929. II. 2340) festgestellt worden war, daß Xerophthalmie unter gewissen Umständen bei A-Mangel durch Jodeisengaben geheilt werden kann u. der A-Faktor mit der katalyt. Wrkg. solcher Substanzen möglicherweise ident. erklärt worden war, zeigten nun diese Unterss., daß die kombinierte Verabreichung von Jodeisen in geeigneten Dosen bei A-Mangel den Wachstumsfaktor nicht ersetzen kann. Wohl aber scheint das Jod für Verhinderung oder Heilung von Xerophthalmie verantwortlich zu sein. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. 28. 187—89. Nov. 1930. West Virginia Univ., Dep. Zoology.) SCHWAIBOLD.

F. C. Kuipers, *Über Flechte und das Vitamin A*. Nach den im einzelnen angeführten klin. Beobachtungen an Kindern — teils rasche Heilungen, aber auch einige Rezidive — scheint das Vitamin A seine Wrkg. nur in acidot. Milieu entwickeln zu können. Der Hautzustand bei Kindern mit Flechte wird von der Fähigkeit der Haut, Vitamin A aufzunehmen, beherrscht. Gelingt es, das Kind in den geeigneten Zustand zu bringen, so tritt ohne weitere Therapie Heilung ein. Die Rezidive scheinen dadurch bedingt zu sein, daß das Kind aus Konst.-Gründen alkalot. wird u. dadurch die Fähigkeit, A-Vitamin aufzunehmen, verliert. Damit hängt auch anscheinend der Erfolg oder Nichterfolg von HCl-Milch zusammen. Die Unters. der Hautschuppen auf Vitamin A ist auch prognost. wichtig. Ggw. von A-Vitamin bedeutet Heilungstendenz, das Fehlen schlechten Ernährungszustand der Haut. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 75. I. 1108—20. 7/3. 1931. Haarlem, St. Elisabeths Gasthuis.) GROSZFELD.

J. W. R. Everse und **J. van Niekerk**, *Die Standardisierung von Vitamin D-Präparaten*. Es wurde zwischen Konz. an D-Vitamin u. antirachit. Wrkg. auf Grund zahlreicher untersuchter Bestrahlungsprodd. von Ergosterin eine Beziehung gefunden. Man trägt die Tagesgaben logarithm. auf der Abszisse ab u. auf der Ordinate die Mittel der nach 14 Tagen aus den Röntgenogrammen abgeleiteten Qualifikationen. Kurve u. nähere Einzelheiten im Original. Für eine Gruppe von Prodd. aus auf verschiedene Weise mit ultraviolettem Licht bestrahltem Ergosterin wurde ein Parallelismus zwischen dem Maß eines bestimmten Absorptionsspektrums u. der antirachit. Wirksamkeit festgestellt. Zur Eichung eines Vitamin D-Präparates dient vorteilhaft ein Bestrahlungsprod., dessen Aktivität physikal. bestimmt u. daher in konstanter Stärke reproduzierbar ist. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 75. I. 1101—07. 7/3. 1931. Leiden, Univ.) GROSZFELD.

—, *Vitamin B. Vitamine B₂ und B₃: Bios. Übersichtsbericht*. (Nature 127. 131—33. 24/1. 1931.) SCHWAIBOLD.

—, *Vitamin B. Bestimmung und B₁. Übersichtsbericht.* (Nature 127. 95—96. 17/1. 1931.) SCHWAIBOLD.

George R. Cowgill, H. A. Rosenberg und J. Rogoff, *Untersuchungen über die Physiologie der Vitamine. XIV. Die Wirkung der Verabreichung von großen Wassermengen auf die Zeit, welche zur Entwicklung von Anorexie als Charakteristikum eines Mangels des Vitamin B-Komplexes benötigt wird.* (XIII. vgl. C. 1930. I. 3456.) Durch die Verss. sollte die fragliche Theorie geklärt werden, ob bei den neurit. Symptomen als Folgen von B-Mangel eine tox. Substanz zugrunde liegt. Diese müßte bei erhöhter Flüssigkeitszufuhr durch Diuresis entfernt werden. Bei Hunden, denen unter B-Mangel große Mengen W. eingegeben wurde, trat aber die Erkrankung früher auf als bei Versuchstieren, denen kein W. künstlich einverleibt wurde. Dies spricht gegen die Hypothese, daß die Erkrankung durch eine tox. Substanz verursacht wird, u. dafür, daß sie eine Folge von Mangel an Vitamin B-Komplex ist. (Amer. Journ. Physiol. 95. 537—41. 1/12. 1930. New Haven, Yale Univ., Lab. Physiol. Chem.) SCHWAIBOLD.

W. W. Oppel, *Schicksal der Fructose im tierischen Organismus. II. Mitt. Rufen die Verdauungssäfte eine Umwandlung der Fructose in Glucose hervor?* (I. vgl. C. 1931. I. 1488.) Aufbewahrung einer Mischung von Fructoselsg. mit Verdauungssäften (Magen, Darm, Pankreas) bei 37° unter Toluol bewirkt während 20 Stdn. bei verschiedenen physiolog. pH keine Umwandlung dieses Zuckers in Aldosen. Auch bei 1—5-std. Aufbewahrung im Thermostaten ohne Toluol treten keine Aldosen auf, dagegen spaltet die Saccharase des Darmsaftes während dieser Zeit eine erhebliche Menge Rohrzucker. Die Verdauungssäfte enthalten somit kein Ferment, das in vitro die Verandlung der Monosaccharide ineinander hervorzurufen fähig wäre. (Biochem. Ztschr. 230. 269—84. 22/1. 1931. Leningrad, Militär.-medizin. Akad. u. Zentrallab d. METSCHNIKOW-Krankenh.) SIMON.

József Erdős und János Sürü, *Kolloidale Zirkonsäure als Enteiweißungsmittel.* Es wird ein Verf. zur Herst. gut adsorbierender, kolloider Zirkonsäure (Hydrolise des Acetats) beschrieben. Ihre Verwendungsmöglichkeit als Enteiweißungsmittel u. ihre Unschädlichkeit für den Organismus wird in einigen Verss. nachgewiesen. (Biochem. Ztschr. 231. 6—12. 31/1. 1931. Budapest.) LINDAU.

O. S. Gibbs, *Ödem nach p-Phenylendiamin.* (Proceed. Trans. Nova Scotian Inst. Science 17. 238—39. 8/12. 1930. Halifax, Dalhousie Univ. Dep. of Pharmacol.) CH. SCHM.

J. M. Porudominsky, *Experimentelle Beobachtungen über die Wirkung des Urotropins.* Vf. kann die Angaben der Literatur bestätigen, daß Urotropin als solches keine desinfizierende Wrkg. ausübt, diese ist bedingt durch abgespaltenen Formaldehyd, was nur in saurem Medium eintritt. Daher tritt therapeutische Wrkg. nur im Nierenbecken u. in der Harnblase auf. Im Blut war n. kein Formaldehyd nachweisbar, nur unter bestimmten patholog. Bedingungen, wenn lokale oder allgemeine Acidosis das saure Medium herstellt. Zur guten therapeut. Wrkg. empfiehlt Vf. größere Dosen intravenös zu verabreichen. (Ztschr. urolog. Chirurgie 26. 18—32. 1929. Moskau, Staatl. Venerolog. Inst. Sep.) CH. SCHMIDT.

Junsaku Saito, *Klinische und experimentelle Untersuchung der durch Ginkgo-frucht verursachten Dermatitis und ihrer hautreizenden Bestandteile.* An Menschen u. Kaninchen wurde durch Preßsaft bzw. durch alkoh., äther. oder petroläther. Extrakt von Ginkgofruchtfleisch Dermatitis erzeugt u. studiert. Aus dem A.- bzw. Ä.-Extrakt wurde eine hautreizende Substanz „Ginkgogift“ in Krystallform isoliert u. an Menschen, Affen (*macacus fuscatus*), Kaninchen u. Meerschweinchen auf ihre Wrkkg. untersucht. Die Substanz (weiße, fast geruch- u. geschmacklose Krystalle) ist in Alkalien, A., Ä., PAe., Chlf., Methyl-, Amylalkohol, Bzl., Eg., Toluol, Aceton u. Ölen l., in W. unl. F. ca. 45°. Reagiert gegen Lackmus sauer. Die alkoh. Lsg. bildet mit Pb-Acetat Ndd., entfärbt Br u. wird durch FeCl₃ violett, dann dunkelviolett gefärbt. Die Substanz verliert ihre Hautwrkg. auch beim Erhitzen nicht. 0,05 cem einer 25⁰/₁₀₀ig. Olivenölg., intraperitoneal injiziert, wirkten auf Mäuse letal. Ferner wurden aus der Ginkgofrucht von KAWAMURA isolierte Verb.: *Ginkgol*, (C₂₀H₃₁OH), *Ginkgolmethyläther*, (C₂₀H₃₁OCH₃), *Ginkgolsäure*, (C₂₀H₃₀(OH)COOH), *Hydroginkgol*, (C₂₀H₃₃OH) u. *Hydroginkgolsäure*, (C₂₀H₃₂(OH)COOH) auf ihre Wrkkg. an Kaninchen u. Mäusen untersucht. Die Giftigkeit dieser Verb. nahm in der genannten Reihenfolge ab. Außerdem wurde eine weitere von KAWAMURA isolierte Verb.: *Bilobol*, (C₂₁H₃₄O₂, weiße, nadel-förmige Krystalle, F. 36—37°) auf ihre Wrkg. an Menschen u. Kaninchen studiert. Das Reduktionsprod. *Hydrobilobol*, (C₂₁H₃₆O₂, F. 86—87°) war im Gegensatz zum Bilobol am Kaninchenohrmuskel wirkungslos. Die flüchtigen Substanzen des Ginkgo-

fruchtfleisches üben keine hautreizende Wrkg. aus. (Tohoku Journ. exp. Med. 16. 385—412. 28/12. 1930. Sendai, Univ.-Klin. f. Dermat. u. Syphil.) MAHN.

Junsaku Saito, *Pharmakologische Untersuchung des Ginkgogiftes, des Dermatitis-erregers in Ginkgo biloba L.* (Vgl. vorst. Ref.) Ginkgogift wirkt lokalreizend; so wird bei stomachaler Applikation beim Kaninchen Gastroenteritis u. bei subcutaner Einspritzung beim Kaninchen u. bei der Katze Abszesse u. Geschwüre an der Injektionsstelle verursacht. Beim Frosch (*R. japonica*) wirkt es nach der Resorption direkt zentrallähmend. Das Vergiftungsbild bei Kaninchen u. Katzen nach stomachaler, subcutaner oder intravenöser Verabreichung wird eingehend beschrieben. Der Blutdruck steigt zunächst an, sinkt dann plötzlich ab. Die Atmung ist beschleunigt. Frequenz u. Amplitude des Herzens bei Kaninchen u. beim Froschherzen „in situ“ nehmen zuerst deutlich zu, dann ab, schließlich bleibt das Herz vollkommen still stehen. Ohr-, Bein-, Darm- u. Nierengefäße des Kaninchens werden durch verd. Lsgg. des Giftes erweitert, durch konzentrierte verengt. Giftlsgg. 1:10000 wirken bei nicht gewaschenen Blutkörperchen u. Giftlsgg. 1:20000 bei gewaschenen hämolytisch. Cholesterin wirkt deutlich hemmend. Die Harnsekretion wird zuerst gesteigert, dann gehemmt (Glomerulonephritis). Tonus u. Bewegungen des überlebenden Darmes werden anfangs gesteigert, dann vermindert. Der überlebende Uterus wird meist ohne anfängliche Erregung gelähmt. Das „Ginkgogift“ steht in pharmakolog. Hinsicht dem Cantharidin am nächsten. (Tohoku Journ. exp. Med. 16. 413—23. 28/12. 1930. Sendai, pharmakol. Inst. d. Tohoku Univ.) MAHN.

L.-J. Henderson, *Le sang. Système physico-chimique. Coll. Les problèmes biologiques.* Paris: Les Presses universitaires de France. 1931. (297 S.) Cart.: 80 fr.

F. Pharmazie. Desinfektion.

Erich Tschirch, *Das Titandioxyd in der Kosmetik.* Es werden die Gewinnung u. die Eigg. des TiO_2 besprochen u. mit ZnO verglichen. Hierbei wird auf die pharmakolog. Vorzüge des TiO_2 hingewiesen u. die Anwendungsmöglichkeit des TiO_2 in der Kosmetik besprochen. — Nachw. von TiO_2 in kosmet. Präp. Das Prod. wird gegläht, mit konz. H_2SO_4 + wasserfreiem Na_2SO_4 aufgeschlossen u. unter Kühlung mit W. aufgenommen. In der Lsg. wird Ti mit H_2O_2 oder mit Chromotropsäure bzw. durch die Rk. mit $K_4Fe(CN)_6$ usw. nachgewiesen. Über die Ti-Best. in kosmet. Präparaten vgl. im Original. (Seifensieder-Ztg. 57. 265—66. 283—84. 1930.) SCHÖNFELD.

—, *Frostmittel.* Vorschriften für Frostsalben, Frostbäder usw. (Seifensieder-Ztg. 58. 207—08. 26/3. 1931.) SCHÖNFELD.

—, *Salohaltige Mundpflegemittel.* Vorschriften für Salol-Mundwässer u. Salol-Zahnpulver. (Seifensieder-Ztg. 58. 141. 26/2. 1931.) SCHÖNFELD.

B. J. Sbarski, U. S. S. R., *Reinigung von Chloroform.* Handelsübliches $CHCl_3$ wird mit 0,25—1% konz. HNO_3 am Rückflußkühler erhitzt u. nach der Neutralisation mit Alkali dest. (Russ. P. 10 469 vom 10/5. 1927, ausg. 31/7. 1929.) RICHTER.

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M. (Erfinder: Louis Benda), *Herstellung beständiger sterilisierbarer Lösungen von komplexen Goldadditionsprodukten.* (Russ. P. 9905 vom 1/9. 1926, ausg. 29/6. 1929. D. Prior. 22/6. 1925. — C. 1927. II. 2410 [E. P. 253 946].) RICHTER.

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M. (Erfinder: Louis Benda), *Darstellung einer haltbaren sterilisierbaren komplexen Goldnatriumthiosulfatlösung.* (Russ. P. 9906 vom 2/9. 1926, ausg. 29/6. 1929. D. Prior. 2/9. 1926 (soll wohl heißen 2/9. 1925. Der Referent). — C. 1926. I. 3274 [E. P. 246 809].) RICHTER.

E. Merck, Chemische Fabrik, Darmstadt, *Darstellung von reinem N-Methylphenyläthanolamin*, dad. gek., daß man ω -Methylaminoacetophenon (I) in Form seiner halogenwasserstoffsauren Salze mit molekularem H_2 in Ggw. metall. Katalysatoren behandelt. — Z. B. wird eine wss. Lsg. des Hydrobromids von I mit $10\%_{ig}$ Pd-Kohle hydriert. Die filtrierte Lsg. wird im Vakuum eingengt, der Rückstand aus Chlf. umkrystallisiert, wobei das reine N-Methylphenyläthanolaminhydrobromid vom F. 105 bis 106° erhalten wird; sll. in W., A., weniger l. in Chlf., Aceton, unl. in Ae., Bzl. Die freie Base, Krystalle aus Ae., schm. bei 78° , das Hydrochlorid bei 100° . — Die Verb. besitzt ephedrinähnliche Wrkg. (D. R. P. 519 988 Kl. 12 q vom 25/4. 1926, ausg. 6/3. 1931.)

ALTTPETER.

Paul W. Prutzman, übert. von: **Willard L. Vogel**, Los Angeles, V. St. A., *Herstellung von Alkalisalzen des mercurierten Bromfluoresceins*. Hierzu vgl. A. P. 1749201; C. 1930. II. 1100. Nachzutragen ist, daß das Eindampfen der Lsg. des Tetra-Na-Salzes unterhalb von 50° vorgenommen werden muß. (A. P. 1 789 204 vom 28/5. 1928, ausg. 13/1. 1931.) ALTPEETER.

Sigmund Fraenkel, Wien, *Darstellung eines chemisch reinen Hormons aus weiblichen innersekretorischen Organen*, ausgehend von einem aus diesen Organen gewonnenen u. von Phosphatiden, Cholesterin, Cholesterinestern u. Fetten befreiten sowie zur Entfernung von Fettsäuren durch Behandlung mit Metallsalzen vorgereinigten Extrakt, dad. gek., — 1. daß man eine Lsg. dieses Extraktes in PAe. zur restlosen Entfernung darin l. Metallseifen mit einem Elektrolyten behandelt, dessen Kationen mit den ungesätt. Fettsäuren u. dessen Anionen mit dem im PAe. gel. Kation, z. B. Pb, in PAe. unl. Salze geben, u. das so in hochkonz. Form erhaltene Hormon einer weiteren Reinigung unterwirft, — 2. daß die weitere Reinigung des Hormons durch Ausfrieren vorgenommen wird, — 3. daß die weitere Reinigung des Hormons durch Umlösen aus geeigneten Lösungsm. vorgenommen wird, — 4. daß das Hormon durch Überführen in das Bromadditionsprod., insbesondere durch Bromieren in Eg.- oder äther. Lsg. u. dessen Entbromung mit verkupfertem oder amalgamiertem Zn-Staub gereinigt wird. — Hierzu vgl. E. P. 292 962; C. 1930. I. 1177. (D. R. P. 519 323 Kl. 12 p vom 28/6. 1927, ausg. 27/2. 1931.) ALTPEETER.

Schering-Kahlbaum A.-G., Berlin, *Darstellung von Hypophysenvorderlappenhormon*. Eine wss. Lsg. eines Rohhormons, welches aus Schwangerenharn gewonnen wurde, versetzt man mit Ba-Acetat, wodurch Sulfat- bzw. Phosphationen gefällt werden. Fällt man nun aus dem Filtrat mit A. oder anderen Lösungsm. das Hormon aus, so bleiben die Acetate in Lsg. Durch mehrmaliges Aufnehmen des Nd. in W. u. Ausfällen erhält man ein sehr reines Prod. (E. P. 341 038 vom 4/10. 1929, Auszug veröff. 5/2. 1931. D. Prior. 6/10. 1928. Zus. zu E. P. 313 924; C. 1930. II. 271.) ALTP.

G. Analyse. Laboratorium.

V. Čupr, *Ein einfacher Thermostat für 20°, dessen Temperaturregulierung von der Zimmertemperatur unabhängig ist*. (Ztschr. Elektrochem. 37. 129—30. März 1931. Brünn, Mazaryk-Univ., Inst. f. anorgan. Chem.) SCHUSTERIUS.

Grinnell Jones und Giles M. Bollinger, *Die Messung der Leitfähigkeit von Elektrolyten*. III. *Die Konstruktion der Zellen*. (II. vgl. C. 1929. II. 2023.) Eine der wichtigsten Voraussetzungen der KOHLRAUSCHSchen Wechselstrommethode ist die, daß das Verhältnis der Widerstände zweier Leitfähigkeitszellen, die jeweils mit dem gleichen Elektrolyten gefüllt sind, unabhängig von der Leitfähigkeit der verwendeten Elektrolytsg. ist. Daß dies wegen der Polarisierung nicht mehr richtig ist, wenn die Widerstände sehr klein werden, ist schon sehr lange bekannt; ebenso sind die Mittel bekannt, um Fehler, die durch Polarisierung entstehen, zu vermeiden. Nun hat aber PARKER (C. 1923. III. 1535) vor einiger Zeit festgestellt, daß auch bei sehr großen Widerständen kleine Abweichungen auftreten, die PARKER auf Adsorption des Elektrolyten zurückführt. Die vorliegende, sehr eingehende Unters. gilt diesem PARKER-Effekt. Grundsätzlich wurde er bestätigt, wenn auch die Erscheinungen einfacher waren, weil wegen der verbesserten Brücke andere Fehler, die bei PARKER mitspielen, ausgeschaltet waren. Die Unters. über die im einzelnen im Original nachgelesen werden muß, führten Vf. zu dem Schluß, daß bei allen bisher verwendeten Typen von Zellen ein kapazitiver Nebenschluß besteht, wodurch die gefundenen Widerstandswerte zu klein erscheinen. Um diesen zu vermeiden, müssen mit der Fl. gefüllte Zuleitungsröhren usw. möglichst weit (mindestens 10—15 cm) von den entgegengesetzt geladenen Elektroden entfernt sein. Dieser Gesichtspunkt führt zu einem neuen Zellentypus; es wird gezeigt, daß in diesem der PARKER-Effekt nicht auftritt; so daß jetzt Messungen mit einer Genauigkeit von 0,01% möglich sind. Die entscheidende Probe ob solche kapazitative Nebenschlüsse vorhanden sind oder nicht, ist die Unters. auf Unabhängigkeit des Widerstandes von der Frequenz. Die Annahme von PARKER, daß Adsorption die Ursache für den — jetzt beseitigten! — PARKER-Effekt ist, ist damit widerlegt. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 411—51. Febr. 1931. Cambridge [Mass.]. HARVARD Univ.) KLEMM.

Malcolm Dole, *Glaselektrodenmessungen mit einem mit Kondensator versehenen Galvanometer*. Wegen des hohen Widerstandes von Glaselektroden u. der Möglich-

keit von Polarisierung hat man EK.-Messungen noch nicht mit den gewöhnlichen Galvanometer-Potentiometersystemen gemacht. JONES u. KAPLAN (C. 1928. II. 1067) haben nun kürzlich ein für solche Zwecke geeignetes Galvanometer beschrieben. Messungen mit Glaselektroden mit einem solchen Galvanometer zeigten keine merkliche Polarisierung; die zwischen einer 0,1-n. HCl u. 0,1-n. Na_2HPO_4 -Lsg mit der Glaselektrode gemessene Potentialdifferenz war mit der gegen eine Kalomelektrode gemessenen Differenz identisch. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 620—22. Febr. 1931. Evanston [Illinois], HARVARD u. Northwestern-Univ.) KLEMM.

G. Tammann und **H. Thiele**, *Versuche zur Bestimmung der Konzentration von Oxydationsmitteln mit Hilfe des Reststromes*. Vff. erproben ein Verf. zur Best. von Oxydationsmitteln, besonders O_2 , durch Messung der Stärke des Reststromes, aus dem die Konz. schnell wirkender Oxydationsmittel berechnet werden kann. Verss. mit einem blanken Pt-Draht als Anode u. einem platinieren Pt-Blech (3,5 qcm) als Kathode in einem mit Rührer versehenen, verschließbaren elektrolyt. Glasgefäß zeigen, daß der qualitative Nachweis von O_2 auf diesem Wege möglich ist, u. daß bei H_2O_2 annähernd quantitative Bestst. ausgeführt werden können. H_2O_2 war das einzige Oxydationsmittel, bei dem Proportionalität zwischen Reststrom u. Konz. gefunden wurde. O_2 gel. in W., erwies sich als ein zu langsam wirkender Depolarisator; vielleicht lassen sich Elektroden finden, an denen der gel. O_2 ein schnell wirkendes Oxydationsmittel wird (Pt- oder Hg-Elektroden?). Für n. HCl, gesätt. mit Luft, fanden Vff. einen Reststrom von 0,010 Milliamp., für n. HCl, gesätt. mit O_2 , 0,037 Milliamp.; diese Stromstärken verhalten sich wie 1:3,7, während der O_2 -Geh. der betreffenden Elektrolyte sich wie 1:4,8 verhält. In Blut, geschüttelt mit O_2 , konnte ein maximaler Reststrom von 0,002 Milliamp. nachgewiesen werden, in venösem Blut betrug der Reststrom weniger als 0,0001 Milliamp. (PFLÜGERS Arch. Physiol. 226. 694—96. 1931. Göttingen, Inst. f. physikal. Chemie.) WRESCHNER.

J. Livingston R. Morgan, **Olive M. Lammert** und **Margaret A. Campbell**, *Die Chinhydronelektrode*. I. Die Abhandlung enthält eine umfangreiche Unters. darüber, welche Vorbedingungen erfüllt sein müssen, damit man mit einer Chinhydronelektrode präzise reproduzierbare Werte erhält; dabei wurde das Hauptaugenmerk auf die *Metallelektrode* gerichtet. Das Ergebnis von mehreren Tausend von Verss. läßt sich etwa folgendermaßen zusammenfassen. Die größte Fehlerquelle liegt darin, daß an den Einschmelzstellen Sprünge auftreten; hierdurch können Fehler bis zu 0,1 Volt bedingt sein. Man muß also nach dem Einschmelzen gut kühlen u. dann auf Dichtigkeit prüfen; Vff. bringen zu diesem Zwecke die Elektroden in W., erhitzen dies zum Sieden u. lassen im W. abkühlen; es darf dann kein W. in die Röhren eingedrungen sein. Das Ausglühen der Elektroden ist nicht prakt., weil dabei leicht Sprünge in den Schmelzstellen auftreten. Vff. tauchen daher die Elektrode in Chrom-Schwefelsäure u. erhitzen auf 125°; die Elektroden werden dabei paarweise kurzgeschlossen. Nachdem die Elektroden mit W. u. a. gut gespült sind, wird etwa 20 Minuten im trockenen Luftstrom getrocknet. — Es bringt keinen Vorteil, statt kurzer Drähte u. Hg-Kontakte lange Drähte zu benutzen. Von sehr großer Bedeutung ist die Größe der Elektroden; sehr kleine, kurze Drähte sind ungeeignet. Die Elektroden sollten mindestens 1 qcm Oberfläche haben. Von viel geringerer Bedeutung ist das Elektrodenmaterial; hierüber finden sich in der Literatur die widerspruchsvollsten Angaben. Bei großen Elektroden scheint die Frage belanglos, bei kleinen Elektroden ist altes, rauhes Pt besser als neues Pt, mit Au oder Ir legiertes Pt u. vor allem Au. Behandelt man die Elektroden in der obengenannten Weise, so erhält man zwischen 2 Metallproben immer wieder dieselbe geringe Potentialdifferenz, auch nach Jahren; man sollte daher immer möglichst die gleichen Elektroden benutzen, wenn man Wert auf sehr präzise Reproduzierbarkeit legt. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 454—69. Febr. 1931. New York [N. Y.], Poughkeepsie [N. Y.], Columbia Univ. u. Vassar College.) KLEMM.

Olive M. Lammert, **J. Livingston R. Morgan** und **Margaret A. Campbell**, *Die Chinhydronelektrode*. II. (I. vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchen den Einfluß von *Stickstoff* auf die Reproduzierbarkeit der Chinhydronelektrode in 0,1 n. HCl. Trocknet man die Elektrode nicht in Luft, sondern in N_2 u. rührt man mit Stickstoff, so erhält man ganz besonders gute Resultate; wesentlich ist dabei die Rührung mit Stickstoff; denn Trocknen der Elektroden mit Luft verschlechtert die Ergebnisse kaum; trocknet man aber die Elektroden mit N_2 u. rührt mechan., so sind die Werte weniger gut. Mit N_2 getrocknete Elektroden kommen besonders schnell zu einem Gleichgewichtswert. Die mit Stickstoffrührung behandelte Chinhydronelektrode mit 0,1 n. HCl ist die am

leichtesten u. genauesten reproduzierbare Elektrode, die die Vff. überhaupt kennen. Paarweises Kurzschließen während der Vorbehandlung hat keinen Einfluß auf die gemessene EK. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 597—604. Febr. 1931. Poughkeepsie, N. Y., New York, N. Y., Columbia Univ. u. Vassar College.) KLEMM.

A. P. H. Trivelli und L. V. Foster, *Mikrophotographie mit der 365 μ Quecksilberbogenlinie*. Die Anwendung der 365 μ -Linie hat vor der KÖHLERSchen Methode mit der 275 μ -Cd-Linie folgende Vorzüge: 1. Ein Glas- statt eines Quarzsystems kann benutzt werden, 2. Einfachere Lichtquelle: Hg-Bogenlampe mit Filter, 3. Vereinfachung der Fokussierung. — Vff. haben 2 Spezialobjektive gebaut, welche für 546 u. 365 μ zugleich korrigiert sind. Das Präparat kann also visuell beobachtet u. hernach durch einfaches Einfügen eines anderen Lichtfilters mit 365 μ photographiert werden. Als Immersionsflüssigkeit erwies sich Sandelholzöl brauchbar. — Die Behandlung der mkr. Objekte u. das photograph. Material wird beschrieben. (Journ. opt. Soc. America 21. 124—31. Febr. 1931. Eastman Kodak Co., Bausch and Lomb Opt. Co.) SKALIKS.

A. P. H. Trivelli, *Mikrophotographische Untersuchungen über das Auflösungsvermögen von Mikroskopobjektiven bei monochromatischem violettem Quecksilberdampflicht*. Es wurde der Einfluß des violetten Endes des Spektrums auf das Auflösungsvermögen von Apochromaten u. Achromaten untersucht, u. geprüft, inwieweit die Qualität von Apochromaten durch Achromate in Verbindung mit monochromat. Licht erreicht werden kann. Es ergab sich, daß bei Verwendung von Apochromaten u. Kompensationsokularen mit einer Quecksilberlampe in Verbindung mit dem Wrattenfilter 50 (436 μ) eine bessere Auflösung erhalten wird, als mit anderen Filtern für das sichtbare Licht. Filter für das sichtbare Licht ergaben eine bessere Auflösung mit Apochromaten als mit Achromaten. Quecksilberdampflicht mit den monochromat. Wrattenfiltern 22 (577 u. 579 μ), 62 (546 μ) u. 50 (436 μ) ergibt ein etwas besseres Auflösungsvermögen als Achromate mit den gleichen Filtern unter Verwendung einer Metallfadenlampe. (Photogr. Industrie 29. 169—71. 18/2. 1931. Rochester, Kodak Research Lab.) FRIESER.

Maas, Kempf, Liebreich, Wiederholt, Garre, Duffek und Peters, *Zur Bestimmung des Streuglanzes*. Mehrere Verbesserungen der photograph. Glanzmeßmethode werden mitgeteilt. (Jahresber. Chem.-techn. Reichsanstalt 8. 170—71. 1930.) GRI.

J. A. A. Ketelaar, *Farbmessung und Spektrophotometrie*. Bemerkungen zu den Ausführungen von SCHOEN (C. 1931. I. 2087). Die Farbe wird durch 3 Größen bestimmt, die Zus. einer Lichtart aber durch eine ganze Spektrophotometerkurve, also durch sehr viele Punkte. Zur Farbmessung ist eine Berechnung aus der gefundenen Spektrophotometerkurve der 3 Größen nötig, die zur Best. der Farbe genügend u. nötig sind. (Chem. Weekbl. 28. 132—33. 21/2. 1931. Amsterdam, Univ.) GROSZFELD.

M. J. Schoen, *Farbmessung und Farbnormalisierung*. Erwiderung (vgl. vorst. Ref.). (Chem. Weekbl. 28. 133. 21/2. 1931. Zaandam, N. P. Pieter Schoen & Zoon.) GROSZFELD.

Walter M. Scott, *Die photoelektrische Zelle hat ihren bestimmten Platz in der Farbmessung*. Diskussion des gegenwärtigen Standes u. der begrenzten Möglichkeiten der Anwendung von photoelektr. Zellen für die Farbmessung. (Textile World 79. 886—89. 21/2. 1931.) R. K. MÜLLER.

C. Digaud, *Colorimeter, Spektrophotometer und Nephelometer*. Im Rahmen einer Übersicht der analyt. Chemie (vgl. GRISOLLET u. SERVIGNE, C. 1931. I. 818) gibt Vf. eine ausführliche Darst. colorimetr., spektrophotometr. u. nephelometr. Methoden. Der I. Teil behandelt die Instrumente, die zur Wahrnehmung der untersuchten Erscheinungen dienen: das menschliche Auge, photoelektr. Zellen, Thermolemente im Vakuum, Thermosäulen, photograph. Platten. In Teil II u. III werden verschiedene Typen von Colorimetern u. Spektrophotometern beschrieben u. abgebildet; Teil IV behandelt die verschiedenen Typen von Nephelometern: Opacimeter u. Diffusimeter. (Ann. Chim. analyt. Chim. appl. [2] 13. 1—15. 33—54. 65—72. 15/1. 1931. Paris, Städt. Laboratorium.) WRESCHNER.

Alexander Mickwitz, *Selenzellen als Colorimeter*. III. Mitt. (II. vgl. C. 1929. I. 775.) Es wird die Löslichkeit von Nickelsulfid u. Kobaltsulfid durch Lichtabsorptionsmessungen mit einem Selenzellencolorimeter untersucht, u. zwar durch Extrapolation der Absorptionskurven bis zum Lichtdurchlässigkeitswerte des reinen W. Die Fällungsrk. wird theoret. diskutiert. Die Löslichkeitswerte lassen folgende Verbb. annehmen: Ni(SH)(OH): $0,8 \cdot 10^{-5}$ metall. Ni; Co(SH)(OH): $0,3 \cdot 10^{-5}$ metall. Co, Co(SH)₂: $1,0 \cdot 10^{-5}$ metall. Co. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 196. 113—19. 14/2. 1931. Dorpat-

Tartu, Inst. f. wiss. Heimatforschung an der Livländ. Gemeinnützigen u. Ökonom. Sozietät.) SCHUSTERIUS.

Alicja Dorabialska, *Mikrocalorimetrische Messungen eines mit der Zeit veränderlichen Wärmeeffekts*. Es wird die Verwendbarkeit des von ŚWIĘTOSŁAWSKI u. Vf. angegebenen adiab. Mikrocalorimeters für die Messung von therm. Effekten untersucht, deren Größe sich während der Messungszeit verändert. Als Beispiel diente die Strahlungswärme von $RaCl_2$. Während 12 Tagen wurde die von RUTHERFORD angegebene Kurve erhalten. (Roczniki Chemji 11. 35—39. 1931. Paris, Radium-inst.) WAJZER.

W. Świątosławski, S. Rybicka und W. Sołodkowska, *Über die Anwendung eines adiabatischen Mikrocalorimeters zur Bestimmung der spezifischen Wärme fester und flüssiger Stoffe*. Die Fehlerquellen des adiab. Mikrocalorimeters von ŚWIĘTOSŁAWSKI werden besprochen. — Zur Best. der spezif. Wärme von Metallen werden 2 Calorimeter verwendet: Die Kugel des einen besteht aus einem Metall mit bekannter spezif. Wärme, die des anderen aus dem zu untersuchenden Metall. Im Innern jeder Kugel befindet sich eine elektr. Heizspirale. Der Strom, der beide Spiralen gemeinsam speist, wird so gewählt, daß der Temp.-Zuwachs 0,2—0,5°/Stde. beträgt. Die spezif. Wärme wird aus dem Verhältnis der von beiden Calorimetern gelieferten Wärmemengen berechnet. Für Fil. wird das zweite Gefäß aus Silber- oder Kupferblech hergestellt u. mit der zu untersuchenden Fl. gefüllt. Es ergab sich die spezif. Wärme bei 17° für *Aluminium* zu 0,214, für *Pyridin* zu 0,409. (Roczniki Chemji 11. 65—77. 1931. Warschau, Polytechn.) WAJZER.

W. Świątosławski und E. Bartoszewicz, *Über die Anwendung des adiabatischen Mikrocalorimeters zur Bestimmung der Adsorptions- und Verdampfungswärme*. Es wird eine abgeänderte Konstruktion des Mikrocalorimeters von ŚWIĘTOSŁAWSKI angegeben. Es wurden folgende Verdampfungswärmen bestimmt: *W.* 581, *Benzol* 98,2, *CHCl₃* 66,8 cal/g; Adsorptionswärmen bei 20°: *Bzl.* 14,42, *Äthylalkohol* 15,59, *CCl₄* 15,84 cal/Mol. Die Fehler der Best. betragen bei der Verdampfungswärme ca. 0,3%, bei der Adsorptionswärme 0,6—1,7%. (Roczniki Chemji 11. 78—89. 1931. Warschau, Polytechn.) WAJZER.

E. Bartoszewicz, *Über die Bestimmung der Verdampfungswärme einer Reihe von aliphatischen Alkoholen mit Hilfe des adiabatischen Mikrocalorimeters*. (Vgl. vorst. Ref.) Es wurden folgende Verdampfungswärmen bestimmt: *Methylalkohol* 287,0, *Äthylalkohol* 224,3, *Propylalkohol* 180,1, *Isopropylalkohol* 175,8, *Butylalkohol* 149,5, *Isobutylalkohol* 147,2 cal/g (bei 20°). (Roczniki Chemji 11. 90—94. 1931. Warschau, Polytechn.) WAJZER.

Elemente und anorganische Verbindungen.

J. Dick, *Erweiterung auf die Bemerkungen von L. Moser und L. v. Zombory zu meiner Mitteilung: „Neue Wege in der analytischen Chemie“*. (Vgl. C. 1929. II. 1182.) MOSER u. v. ZOMBORY (C. 1930. II. 1885) hatten festgestellt, daß man nach der Methode des Vf. — Auswaschen mit A. u. Ä. u. kurzem Trocknen bei vermindertem Druck — zu hohe Werte erhält. Vf. führt dies auf eine Außerachtlassung der erforderlichen Vorsichtsmaßregeln zurück. (Ztschr. analyt. Chem. 83. 105—07. 9/2. 1931. Cluj, Rumänien, Univ.) KLEMM.

B. Ormont, *Zur Frage der volumetrischen Bestimmung von Selen*. Zur Abhandlung von BENESCH (C. 1929. I. 267) bemerkt Vf.: 1. Die Löslichkeit von Se in Na_2S -Lsgg. dürfte nichts mit einer kolloidalen Lsg. zu tun haben, sondern es bildet sich ein einem Polysulfid entsprechendes Selenosulfid. 2. Bei der Best. von Se im Bleikammerschlamm nach BENESCH bildet sich PbS , das stets $PbSe$ enthält; die gefundenen Se-Mengen müssen also zu klein ausfallen. (Ztschr. analyt. Chem. 83. 338—39. 1931. Moskau, Karpow-Institut f. Chemie.) KLEMM.

W. M. Rubel, *Über die Anwendung von Acridinfarbstoffen zur Bestimmung von Nitriten*. Das von KORENMANN zur quantitativen Rk. auf Nitrite vorgeschlagene *Rivanol* wird durch diese in Ggw. von Säuren rot gefärbt. Zur colorimetr. Messung wird eine genaue Arbeitsweise beschrieben. Die Empfindlichkeitsgrenze der Rk. beträgt 0,001 mg N_2O_3 in 10 ccm. Die Rk. mit *m-Phenylendiamin* ist weniger empfindlich. Das Verf. von GRIESS ist zwar etwas empfindlicher, liefert aber stark veränderliche Färbungen. Die Rivanolfärbung hält sich im Lichte mehrere Stdn. unverändert, im Dunkeln bedeutend länger. $NaCl$ stört selbst bis zu 20% ebensowenig wie

Nitrate, Glucose, Milchsäure, Phenol, Aminosäuren u. NH_3 . Abschwächend auf die Färbung wirken Aldehyde u. Thymol. (Ztschr. Unters. Lebensmittel **60**. 588—92. Dez. 1930. Leningrad, Lab. Novexport.) GROSZFELD.

A. C. Shead und G. Frederick Smith, *Die Zersetzung von schwer angreifbaren Silicaten durch geschmolzenes Ammoniumfluorid und die Anwendung zur Bestimmung von Quarz in Glassanden*. Die Verss. sollten erweisen, ob Schmelzen mit NH_4F zum Aufschluß von Silicaten, insbesondere zur Alkalibest. brauchbar ist. Zu diesem Zwecke wurden je 1 g Glassand mit 99,26 bzw. 99,63% SiO_2 mit 5 g NH_4F in einem Pt-Tiegel mit gut schließendem Deckel etwa 10 Minuten lang erwärmt; geringe Mengen, die mit absublimiertem NH_4 -Salz am Deckel sitzen, fallen beim Erhitzen des Deckels leicht zurück. Eventuell muß noch ein 2. Mal aufgeschlossen werden. Man fand bei den beiden Sanden 0,65 bzw. 0,16% Rückstand entsprechend 99,35 bzw. 99,84% SiO_2 . Die Anwendung der Methode zum Silicataufschluß erscheint also aussichtsvoll. (Journ. Amer. chem. Soc. **53**. 483—86. Febr. 1931. Urbana [Ill.], Norman [Oklahoma.], Univ. of Illinois u. Univ. of Oklahoma.) KLEMM.

Earle R. Caley, *Die schnelle colorimetrische Bestimmung von Kalium*. Vf. fällt mit einer alkoh. Lsg. von Pikrinsäure bei Standardbedingungen, filtriert durch eine Glasfritte u. löst nach sorgfältigem Wegwaschen der überschüssigen Pikrinsäure mit Ä. das Kaliumpikrat mit W. auf; diese wss. Lsg. wird jetzt colorimetr. mit Standardlsgg. verglichen, die so erhalten sind, daß bekannte Mengen von KCl in völlig gleicher Weise behandelt wurden. Die Methode ist brauchbar für 10—1 mg K. NH_4 u. Rb stören natürlich, ebenso Na, wenn es in größerer Menge vorhanden ist. Die anderen noch in Frage kommenden Elemente stören nicht. Die Methode ist namentlich für Serienbestst. empfehlenswert. (Journ. Amer. chem. Soc. **53**. 539—45. Febr. 1931. Princeton [New Jersey], Princeton Univ.) KLEMM.

J. Zawadzki und W. Łukaszewicz, *Eine neue Methode zur Bestimmung von freiem Kalk (Calciumoxyd)*. (Vgl. C. **1931**. I. 1736.) 0,1—0,5 g Substanz werden mit 25 ccm chem. reinem Phenol + absol. A. (1:1) in einem mit Kühler u. Natronkalkrohr versehenen Kolben bis zum Kp. des A. 3—5 Stdn. erhitzt, sehr schnell durch SCHOTT-Filter abgesogen, 3-mal mit absol. A. nachgewaschen, der A. vom Filtrat abdest. u. mit 0,15-n. HCl (eingestellt gegen CaO) titriert. (Roczniki Chemji **11**. 154—57. 1931. Warschau, Techn. Hochschule.) SCHÖNFELD.

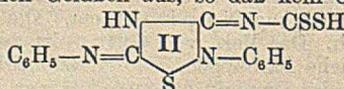
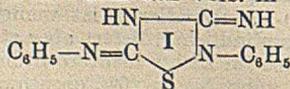
Walter A. Mundt, *Unterscheidungsreaktion für neutrales und basisches Bleiacetat*. Bas. Pb-Acetat gibt mit H_2O_2 orangegelbes bis rotes PbO_2 (Empfindlichkeit 1:3000, bei geringen Mengen H_2O_2 vorher mit CaCO_3 neutralisieren), mit neutralem Pb-Acetat ist die Rk. negativ. (Anales Farmacia Bioquimica **1**. 119—20. 1/10. 1930.) WILLST.

Organische Substanzen.

A. C. Andersen und B. Norman Jensen, *Zur Bestimmung des Stickstoffs durch „Mikrokjeldahl“*. Die von den Vff. früher (C. **1926**. I. 2606) beschriebene Apparatur zur Makrokjeldahlbest. läßt sich bei entsprechender Verkleinerung der App. direkt auf die Mikrobest. übertragen. Die Apparatur ist sehr einfach gebaut, Schiffe sind ganz vermieden. (Ztschr. analyt. Chem. **83**. 114—20. 9/2. 1931. Kopenhagen, Landwirtschaftl. Versuchsstation.) KLEMM.

Agustin D. Marenzi, *Unterscheidung von cyclischen Monophenolen und Monoaminen von cyclischen Polyphenolen und Polyaminen*. Verwendet werden Phosphorwolframreagens (I) nach FOLIN u. MARENZI (C. **1929**. II. 2084) u. Phosphormolybdänwolframreagens (II) nach FOLIN u. CIICALTEU (C. **1927**. II. 2089). Alle untersuchten Phenole u. cycl. Amine (Mono- u. Poly-) geben mit I eine mehr oder minder starke Blaufärbung, mit I geben Monoamine u. -phenole keine Rk., Polyphenole u. -amine eine Blaufärbung. (Anales Farmacia Bioquimica **1**. 99—105. 1/10. 1930.) WILLSTAEDT.

F. Feigl und K. Weisselberg, *Beiträge zum Nachweis von Schwefelkohlenstoff*. Es wird zunächst ein kritischer Vergleich der bisher bekannten Nachweismethoden von CS_2 durchgeführt. Ferner werden zwei neue Methoden beschrieben. 1. Die HEKTORSche Base (I) gibt, wie Verss. mit E. Klein zeigten, mit CS_2 die Verb. II, die mit Ni-Salzen in Aceton oder A. einen swl., rotvioletten Nd. der Formel $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_8\text{S}_6\text{Ni}$ bildet. Führt man den Vers. in verschlossenen Gefäßen aus, so daß kein CS_2 ver-



dampfen kann, so lassen sich noch $0,5 \gamma$ CS_2 erfassen. — 2. Wird einer Lsg. eines Pb-Salzes eine Mischung von CS_2 u. Lauge zugesetzt, so bildet sich zunächst PbCS_3 , das in PbS u. CS_2 zerfällt. Setzt man Formaldehyd hinzu, so wird die Rk. sehr beschleunigt. Anwesender H_2S muß mit Br_2 entfernt werden. Erfassungsgrenze 2γ CS_2 /ccm bzw. bei Anwesenheit von H_2S 15γ CS_2 /ccm. Es wird mit diesen Methoden die Anwesenheit von CS_2 in verschiedenen Handelspräparaten, wie Bzl. usw. sowie im Leuchtgas nachgewiesen. Am Schluß wird eine übersichtliche Zusammenstellung über die Empfindlichkeit der bisher bekannten Rkk. für CS_2 gegeben. (Ztschr. analyt. Chem. 83. 93—104. 9/2. 1931. Wien, Univ.) KLEMM.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Bengt Jonsson, *Untersuchungen über Alkaloidfällungsreaktionen in Gelen*. Läßt man die Fällung so erfolgen, daß die Alkaloidlsg. allmählich in ein Gel eindiffundiert, das das Fällungsmittel enthält, so treten gut ausgebildete Krystalle auf. Die Herst. des Gels (aus Na-Silicat, verschiedenen Nitrophenolen u. H_3PO_4) wird beschrieben. Abb. von Fällungen u. nähere Angaben im Original. (Svensk farmac. Tidskr. 35. 25—29. 45—49. 30/1. 1931.) WILLSTAEDT.

B. Kasansky, *Maßanalytische Schnellbestimmung von Nicotin mittels Kieselwolframsäure*. Die bisherigen Methoden zur Nicotinbest. erfordern alle viel Zeit. Als Schnellmethode kann die Titration mit Kieselwolframsäure dienen; die Titration ist beendet, wenn sich beim Zusatz der Reagenzlsg. kein Wölkchen mehr bildet. Der Titer ist empirisch; es müssen daher bei den Bestst. dieselben Bedingungen eingehalten werden wie bei der Titerstellung. Zur Best. von Nicotin in Tabak u. Tabakextrakten muß das Nicotin vorher von den Begleitstoffen getrennt werden, am besten durch Wasserdampfdest. Ohne vorherige Dest. kann das Nicotin in den Extrakten nicht titriert werden, auch dann nicht, wenn man die harzigen Substanzen erst mit Bleiessig ausgefällt hat; denn der Nd. bildet sich dann sehr langsam, u. das Ende der Titration ist infolgedessen schwer zu erkennen. Ammoniak stört nicht. (Ztschr. analyt. Chem. 83. 107—14. 9/2. 1931. Moskau, I. Staats-Univ.) KLEMM.

Luis Rossi, *Die Verwendung von Ferrisalzen zum Nachweis des Morphins*. Bei der Einw. von Fe^{+++} -Salz auf Morphin entsteht eine blaue Färbung. Es ist dafür das Ion Fe^{+++} notwendig. Komplexe Salze des Fe geben die Rk. nicht. Die Rk. wird am besten mit einer konz. Lsg. von Kalium- oder Ammoniumeisenaalaun am festen Morphin-salz ausgeführt, möglichst auf einer weißen Unterlage. (Anales Farmacia Bioquimica 1. 106—10. 1/10. 1930.) WILLSTAEDT.

Takasi Minosima, *Zur Gefrierpunktsbestimmung von Lösungen in kleinen Mengen mit Thermolement. Versuche an Krötenblut*. Vf. beschreibt eine Methode zur Best. des E. biolog. Fl., von denen nur kleine Mengen ($0,5$ — 1 ccm) zur Verfügung stehen; er verwendet dabei eine Gefriervorr. der üblichen Art mit entsprechend kleinem Gefriergefäß u. ein Thermolement (Konstantan-Fe) mit Drehspulengalvanometer. Der Meßfehler beträgt $\pm 2\%$. (PFLÜGERS Arch. Physiol. 226. 794—98. 1931. Sapporo, Japan, Univ.) WRESCHNER.

Ch. O. Guillaumin, *Über die Bestimmung des Calciums im Blut*. (Vgl. C. 1931. I. 1952.) Journ. Pharm. Chim. [8] 13. 65—76. 16/1. 1931. WADEHN.

Emil Abderhalden und Severian Buadze, *Die Verwendung von Harn an Stelle von Serum zum Nachweis der Abderhaldenschen Reaktion*. Anschließend an eine frühere Mitt. (E. ABDERHALDEN, C. 1930. I. 3816) wird dem Nachweis der durch die Nieren ausgeschiedenen u. somit im Harn vorhandenen Fermente, welche die Abd.Rk. ermöglichen, nachgegangen. — Zunächst weisen Vf. darauf hin, daß die gelegentlich für das Dialysierverf. geforderte Konstanthaltung des pH ungünstigere Ergebnisse liefert. Weiterhin werden die Gründe aufgezeigt, aus denen es prakt. unmöglich ist, die Ninhydrin-Rk. zu einer quantitativen auszugestalten. Im besonderen wird darauf hingewiesen, daß zwischen Farbintensität dieser Rk. u. dem $\text{NH}_2\text{-N-Geh.}$ keine quantitativen Beziehungen bestehen.

Um die früher beschriebene Methode der Anreicherung der betreffenden Fermente aus Harn (vgl. E. ABDERHALDEN u. S. BUADZE, C. 1929. I. 272. 1930. II. 1740) für Forschungszwecke zu vereinfachen, werden Verss. beschrieben, bei denen dem Harn ohne vorherige Trocknung direkt 87% Glycerin zugefügt wurde, worauf die Fermentanreicherung nach der Methode von WILLSTÄTTER-WALDSCHMIDT-LEITZ vorgenommen wurde. An einem größeren Material gelang es, insbesondere bis auf einen unsicheren Fall ohne Fehlergebnis die Diagnose Schwangerschaft zu stellen. — Vf. prüfen weiter,

ob sich nach ausgiebiger Vordialyse der Harn nicht noch direkt verwenden läßt. Trotz sehr guter Ergebnisse wird das Verf. für die prakt. Ausführung der Abd.Rk. jedoch nicht empfohlen.

Bei der Prüfung der Frage, ob sich die die Abd.Rk. bedingenden Fermente nicht aus Harn niederschlagen lassen, wurde Aceton als hierfür geeignet gefunden. Bei dem im Original genau angegebenen Verf. wird die Acetonfällung auszentrifugiert u. nach Aufnahme in NaCl-Lsg. wie gewöhnlich bebrütet u. dialysiert. An einer großen Zahl von Fällen beweisen Vff., daß auch dieses stark vereinfachte Verf. durchaus spezif. Rkk. bei entsprechenden Organsubstraten gibt. Insbesondere wurde bei Verwendung von Schwangerenharn regelmäßiger Abbau von Placentaeiweiß gefunden, während mit Harn von Nichtschwangeren in keinem Fall eine positive Rk. eintrat. Ebenso günstig war auch der Ausfall der Abd.Rk. mittels Harn bei Carcinomträgern. Ein evtl. Eiweißgeh. des Harns scheint — soweit Verss. vorliegen — die Verwendbarkeit der Abd.Rk. mit Hilfe der Acetonfällungsmethode nicht auszuschließen. Vff. teilen schließlich einige Verss. mit, bei denen sie das Abklingen der Abd.Rk. während des Wochenbettes prüften. (Fermentforsch. 11. 305—44. 1/4. 1930. Halle, Univ. Physiol. Inst.) SCHWEITZER.

A. Zimmer, E. Lendel und W. Fehlow, *Zur Kritik der interferometrischen Methode der Abderhaldenschen Reaktion. II. Untersuchungen bei der Basedowschen Krankheit.* (I. vgl. C. 1929. II. 1833.) Unter einwandfreien Versuchsbedingungen hat sich die interferometr. Methode für die Unters. der Drüsen mit innerer Sekretion als zuverlässig erwiesen. (Fermentforsch. 11. 557—84. 1930. Berlin, Chirurg. Klinik d. Univ.) SCHÖNFELD.

Stephan Beck und Ernst Lendel, *Die interferometrische Frühdiagnose des Carcinoms durch Provokation.* Die interferometr. Unterss. auf Carcinom, die in der Literatur wenig eindeutig beurteilt werden, sind mit 2 Fehlerquellen behaftet: 1. Der mangelhafte Zerfall beginnender Tumoren ist eine wesentliche Hemmung der Rk. Der zweite Fehler ist durch die Unmöglichkeit, Substrate aus bösartigen Geschwülsten wirklich rein herzustellen, gegeben. Unter Ausschaltung dieser Fehler ist die Interferometrie techn. einwandfrei u. theoret. sicher begründet.

Teil I. Interferometr. Unterss. bei Krebskranken. (Vgl. C. 1929. II. 1833.) Unter Anwendung der bisherigen Methodik für Versuchsanordnung u. Substratherst. liefert die interferometr. Methode bei der Frühdiagnose des Carcinoms schlechte Resultate. Von 71 Wertungen bei klin. sicherem Carcinom waren nur 43 in Übereinstimmung mit dem klin. Befund, was auf mangelhaften Zerfall der beginnenden Geschwulst u. wahrscheinlich auch auf Bindegewebsfehler der Substrate zurückzuführen ist.

II. Experimenteller Beitrag zur Interferometrie. Die Verss. (vgl. Näheres im Original) zeigen den Bindegewebsfehler als bedeutende Fehlerquelle bei Carcinomsubstraten. Andererseits bestätigen sie die ABDERHALDENSche Theorie u. beweisen für reine Substrate direkt die Brauchbarkeit der interferometr. Methode.

III. Die diagnostische Provokation des Carcinoms. Da spezif. Fermentrkk., wie die ABDERHALDENSche im ersten Carcinomstadium versagen, wurde versucht, das ganz frühe Carcinom zu provozieren durch Einspritzen von Provoceaktin in die Vene. Die Provokation ergab, namentlich in den Frühfällen, besonders gute Resultate. (Fermentforsch. 11. 490—514. 1930. Berlin, Chirurg. Klinik d. Univ.) SCHÖNFELD.

Juan Salleras, *Der augenblickliche Stand der endovösen Pyelographie mit Uroselectan.* Vf. berichtet über Erfahrungen bei der Anwendung von Uroselectan. Die erhaltenen Röntgenbilder waren von sehr ungleichmäßiger Güte. Nur etwa 10% der Bilder waren einwandfrei. (Semana médica 38. 570—71. 26/2. 1931.) WILLSTAEDT.

Boehm-Werke Akt.-Ges., Berlin, *Untersuchungseinrichtung mit Hilfe von ultraviolettem Licht.* Als Lichtquelle für die ultravioletten Strahlen wird Mg-Licht in Vorschlag gebracht. Gegenüber der bisherigen Verwendung von Hg-Dampflicht hat man den Vorteil der Unabhängigkeit vom elektr. Strom. Außerdem ist die Apparatur leichter. (D. R. P. 477 501 Kl. 42 h vom 20/10. 1926, ausg. 3/3. 1931.) GEISZLER.

Paul Wilhelm Glamann, Köln-Deutz, *Verfahren zur Bestimmung des Gehaltes beliebiger Körper an Stoffen, wie z. B. Wasser, dad. gek., daß die spezif. Wärme, das Vol., oder eine andere Eig. des Stoffes, die sich bei einer bestimmten Temp., z. B.*

für W. beim Gefrierpunkt, sprunghaft ändert, bei zwei Temp., die über bzw. unter dem betreffenden Temp.-Punkt, z. B. dem Gefrierpunkt liegen, gemessen u. aus dem Unterschied der Werte der Geh. z. B. an W. berechnet wird. — Da sich während der sprunghaften Änderung der Eigg. des zu bestimmenden Stoffes die Eigg. des trocknen Stoffes stetig u. daher relativ wenig ändert, ist man von der Natur derselben unabhängig. (D. R. P. 518 817 Kl. 421 vom 15/11. 1928, ausg. 20/2. 1931.) GEISZLER.

Gustave Ribaud, *Traité de pyrométrie optique*. Coll. encyclopédie photométrique. Paris: Edit. de la Revue d'optique théorique et instrumentale 1931. (XVI, 488 S.) 95 fr.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

W. Sell, *Verfahren zur Untersuchung von Luftfiltern*. Ein Laboratoriumsverf. zur Unters. von Luftfiltern wird angegeben, welches eine Genauigkeit von 0,5% gestattet, während die bekannten gravimetr. Verff. eine Genauigkeit von höchstens 10% erreichen. — Dem Luftstrom werden vor dem zu prüfenden Filter gleichmäßig genau abgewogene Mengen fein gepulverter, wasserlöslicher Anilinfarbe beigegeben. Hinter dem Filter durchströmt die Luft ein Spezialstofffilter aus zickzackförmig gespanntem, dickem, filzartigem Baumwollstoff. Nach Beendigung des Vers. nimmt man den Stoff heraus u. wäscht ihn in einer abgewogenen Menge W. Die gel. Farbstoffmenge wird colorimetr. bestimmt. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 75. 295—96. 7/3. 1931. Brackwede i. W.) SKALIKS.

Kali-Forschungsanstalt G. m. b. H., Deutschland, *Durchführung wärmeverbrauchender Vorgänge in der chemischen Industrie*. Salze, z. B. Kalisalze, werden bei hoher Temp. u. bei Drucken von mindestens 3 at gel. Die Temp. werden einige Grade unter dem Kp. bei dem betreffenden Druck gehalten. Enthalten die Lsgg. Verunreinigungen, deren Löslichkeit mit steigender Temp. sinkt, so können sie durch Temp.-Steigerung gereinigt werden. (F. P. 674 687 vom 7/5. 1929, ausg. 31/1. 1930.) HORN.

Selden Comp., Pittsburgh, *Temperaturregulierung*. Bei Prozessen, bei denen es auf genaue Einhaltung der Temp. ankommt, z. B. katalyt. Hydrierungen, Crackprozessen oder Polymerisationen, wird der Siedepunkt eines Bades durch wechselnde Zus. erreicht. Das Bad enthält mindestens eine feste Komponente. Beispielsweise sind verschiedene Mischungen von Cd u. Hg, Sn, Pb u. Hg, sowie Salz-W.-Gemische angegeben. Durch Rückflußkühler läßt sich der Geh. an der leichter flüchtigen Phase verändern, indem man einen Teil abführt oder eine weitere Menge hinzufügt. Es ist somit eine Temp.-Regelung ohne Druckänderung möglich. (Schwz. P. 136 419 vom 18/2. 1928, ausg. 17/2. 1930. A. Prior. 192. 1927.) HORN.

Stitt Refrigeration Co., V. St. A., *Kältemittel*. (F. P. 609 132 vom 12/1. 1926, ausg. 9/8. 1926. A. Prior. 2/2. 1925. — C. 1926. I. 3618. [A. P. 1570 080].) DREWS.

Moïse Amon, Lausanne, Schweiz, *Verhüten des Rutschens von Treibriemen auf Riemenscheiben*. Man überzieht die Riemenscheiben mit Leim, z. B. Caseinleim u. streut auf den Leim granulierten oder pulverisierten Kautschuk. Dem Leim können Farb- u. Riechstoffe zugesetzt werden. (Schwz. P. 140 488 vom 13/7. 1929, ausg. 16/8. 1930.) THIEL.

Raybestos-Manhattan, Inc., New Jersey, übert. von: Frederick C. Stanley, Fairfield, Connect., *Bremsband- und Kupplungsmasse*, bestehend aus einem Gemisch von Asbestfaser, gepulvertem oder granuliertem Graphit u. Pb in Mengen von 1—5%. (A. P. 1 790 176 vom 17/3. 1927, ausg. 27/1. 1931.) M. F. MÜLLER.

Weisz Manfred acél-és fémművei r. t., Budapest, *Verfahren und Vorrichtung zum Behandeln von pulverförmigen Stoffen mit strömenden Gasen, Flüssigkeiten u. dgl.*, dad. gek., daß man das strömende Mittel im Gegenstrom durch die in einer bewegten Zentrifuge sich befindenden pulverförmigen Stoffe leitet. (Zeichnung.) (Ung. P. 101 456 vom 24/7. 1929, ausg. 15/11. 1930.) G. KÖNIG.

P. Fournel, *Cours de chimie industrielle*, publié en collaboration avec L. Quevron, G. Rumeau, H. Valdenaire. Première partie. Chimie générale par Fournel et Rumeau. Paris: Delagrave 1931. (VIII, 179 S.) 8^{fr.}

II. Gewerbehygiene; Rettungswesen.

André Thomas, *Die Industriehygiene und die Gewerbekrankheiten*. (Vgl. C. 1931. I. 982.) Die durch Staub, Feuchtigkeit u. chem. Stoffe, besonders beim Bleichen, verursachten Krankheiten werden beschrieben. (Rev. gén. Teinture, Impression. Blanchiment, Apprêt 8. 1217—25. 9. 59—65. Jan. 1931.) H. SCHMIDT.

E. Smolczyk, *Atemgifte in der Industrie und bei der Feuerwehr*. Nach einer Charakterisierung der einzelnen Arten Gifte, z. T. in der Industrie techn. hergestellt, z. T. bei Bränden unerwünscht entstehend, behandelt die Arbeit die Probleme des Gasschutzes, wozu neben den eigentlichen Gasschutzgeräten auch die Aufklärung über die Gefahren, die dauernde Übung u. Gewöhnung im Gebrauch der Geräte u. besonnenes Vorgehen bei unvorhergesehenen Gefahrenmomenten zu rechnen sind. (Gasmake 3. 9—12. Febr. 1931. Berlin, Auer-Gesellschaft.) SPLITTGERBER.

Ritter, Bollé, Finger, Fricke, vom Berg, Schneider und Gliwitzky, *Über die Brand- und Explosionsursachen in Aluminiumbronzefabriken*. Aus den Mitteilungen lassen sich folgende Schlüsse für die Praxis ziehen: Bei Herst. von Al-Staub liegt die Hauptgefahr der Zündung in der regelmäßig eintretenden Oxydation des Staubes. Sie läßt sich verringern durch Verzögerung der Oxydation durch Drosselung des O₂-Zutrittes oder durch starke Abkühlung durch großen Luftüberschuß. Arbeiten in N-Atmosphäre verlegt die Brandgefahr vom Orte der Herst. zum Verbraucher, welcher statt wie jetzt ein oxydiertes u. ungefährliches Material, nun eine nicht oxydierte, brand- u. explosionsgefährliche Bronze geliefert bekommt. Die Entzündbarkeit von Al-Bronze ist in hohem Maße abhängig von der Größe der Oberfläche. Als Löschmittel für Al-Brände scheiden W. u. Feuerlöschmittel, die mit CO₂, Carbonaten u. anderen Treibgasen arbeiten, aus u. sind oftmals gefahrerhöhend. Als zuverlässigstes Löschmittel erwies sich trockener Sand, der vorsichtig, ohne Staubaufwirbelung, auf das brennende Gut aufgebracht werden muß. (Jahresber. Chem.-techn. Reichsanstalt 8. 207—14. 1930.) GRIMME.

Ritter, Bollé, Finger, Fricke, vom Berg, Schneider und Gliwitzky, *Prüfung von Flaschen mit Davy-Schutzsieb*. In einem geschlossenen Gefäß, das nicht vollständig mit A. gefüllt ist, bildet sich über der Fl. ein gesätt. A.-Dampf-Luftgemisch, welches bei Temp. über +9° explosibel ist. Anbringung eines DAVY-Siebes im Flaschenhals verhindert ein Hereinschlagen der Flamme u. somit eine Explosion. Es wurde festgestellt, daß auch gewöhnliche Flaschen durch eine im Innern stattfindende Explosion nicht gesprengt werden, da sehr schnell ein Druckaustausch stattfindet. (Jahresber. Chem.-techn. Reichsanstalt 8. 202—03. 1930.) GRIMME.

Ritter, Bollé, Finger, Fricke, vom Berg, Schneider und Gliwitzky, *Prüfung eines Ofens für Räume, in denen Explosionsgefahr besteht*. (Jahresber. Chem.-techn. Reichsanstalt 8. 203—04. 1930.) GRIMME.

Charles Dufraisse und Raymond Horclois, *Anwendung des Antisauerstoffeffektes auf das Problem der Brandbekämpfung. Negative Katalyse der Kohlenverbrennung*. (Vgl. DUFRAISSE, C. 1930. II. 2072.) Vff. untersuchten die Verbrennung von Holzkohle bei Einw. handelsüblicher Feuerlöschmittel, um festzustellen, ob diese Stoffe außer ihrer bekannten Massenwrkg. auch eine katalyt. Wrkg. ausüben. CCl₄ erwies sich als negativer Katalysator der Verbrennung; Luft, die mit geringen Mengen CCl₄ geladen ist, erstickt das Feuer, auch wenn sie mit O₂ angereichert ist. Ob man auch CO₂ als negativen Katalysator ansehen kann, ist zweifelhaft. Ähnlich wie CCl₄ wirken: Chlf., Äthylchlorid, Dichloräthylen, Trichloräthylen, Äthylbromid, Äthylchloroformiat, Schwefelchlorid, Thionylchlorid, Sulfurylchlorid, Phosphortrichlorid u. -tribromid, Chloride von As, Si, Ti, Sn, B, Diäthylamin, SO₂ u. a. Besonders starke negative katalyt. Wrkg. zeigt POCl₃. (Compt. rend. Acad. Sciences 192. 564—66. 2/3. 1931.) WRE.

Inhabad Ges. m. b. H., Berlin, *In der Hitze Sauerstoff abspaltende Verbindungen für Atemzwecke*. Neben den O abspaltenden Chemikalien enthält die M. Si oder Legierungen in solcher Menge, daß die Rk.-Temp. aufrechterhalten u. die gleichmäßige Entw. von O gewährleistet ist. Eine derartige M. besteht z. B. aus 74% KClO₃, 0,08% Co, 8,2% von organ. Beimengungen befreitem Asbest, 8,62% Ferrosilicium, 9,1% Ca(OH)₂. Das auf dem Asbest feinverteilte Co wirkt als Katalysator. (E. P. 341 975 vom 26/10. 1929, ausg. 19/2. 1931.) DREWS.

Du-Gas Fire Extinguisher Corp., New York. übert. von: **Lodias J. Dugas**, Chicago, Ill., *Feuerlöschmittel*, bestehend aus 65% NaHCO₃, 15% CaCl₂, 10% Na₂BO₃,

2% SiO₂, 3% K₂CO₃ u. 5% NaCl. (A. P. 1 792 826 vom 19/9. 1927, ausg. 17/2. 1931.) M. F. MÜLLER.

Du-Gas Fire Extinguisher Corp., New York, übert. von: **David Julian Block**, Chicago, Illinois, *Feuerlöschmittel*, bestehend aus 97% NaHCO₃, 1,5% Mg-Stearat, 1% MgCO₃ u. 0,5% Ca₃(PO₄)₂. Der Zusatz des fettsauren Salzes verhindert ein Zusammenbacken der M. (A. P. 1 793 420 vom 22/9. 1928, ausg. 17/2. 1931.) M. F. MÜ.

Excelsior Feuerlöschgeräte Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Erzeugung des zum Austreiben von Flüssigkeit aus einem Behälter erforderlichen Druckes auf chemischem Wege*, dad. gek., daß durch die Einw. von Säure auf Metallsilicide Silane enthaltende Gasgemische erzeugt werden. Die Silane werden in einen mit einer O₂-haltigen Atmosphäre erfüllten Raum des die auszutreibende Fl. enthaltenden Behälters eingeführt. (D. R. P. 519 781 Kl. 61b vom 18/3. 1927, ausg. 4/3. 1931.) M. F. MÜLLER.

III. Elektrotechnik.

Ernesto Denina, *Schema der irreversiblen Erscheinungen der Elektrolyse (Überspannung und Passivität der Elektroden)*. (Atti III^o Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Firenze e Toscana 1929. 414—19. 1930. Turin, physikal.-chem. u. elektrochem. Inst. des Polytechnikums.) WEISS.

Süddeutsche Telefon-Apparate-, Kabel- und Drahtwerke Akt.-Ges., Nürnberg, *Verfahren zur Herstellung von Vakuumgefäßen*. Die Pumpzeit zum Entgasen der Elektroden, die nach dem Hauptpatent dadurch herabgesetzt wird, daß man die Elektroden mit einem Gase — z. B. H₂ — sättigt, welches schneller als Luft abgepumpt werden kann, wird nach D. R. P. 519 080 noch weiter verringert, indem man durch Ausglühen des Elektrodenmaterials im Vakuumofen nur so viel H₂ in den Elektroden beläßt, daß während der späteren Verarbeitung eine nennenswerte Aufnahme von Luft nicht mehr stattfindet. Nach D. R. P. 519 081 wird der gleiche Zweck dadurch erreicht, daß man die Aufnahme von H₂ durch Herabsetzung der Temp. beim Glühen im H₂-Strom verringert. (D. R. PP. 519 080 u. 519 081 Kl. 21 g vom 29/4. 1924, ausg. 23/2. 1931. Zuss. zu D. R. P. 492 314; C. 1930. I. 2603.) GEISZLER.

Allgemeine Elektrizitäts-Ges., Berlin, *Verfahren zur Vervollkommnung des Vakuums von Vakuumröhren mit einer Mehrzahl von Metallelektroden durch Anbringung eines Fangstoffes* an einer Elektrodenstelle u. Erhitzen der Elektroden nach Zusammenbau der Röhre durch Hochfrequenz oder Elektrodenbombardement, dad. gek., daß der Fangstoff ganz oder teilweise an einem Teil der Elektroden angebracht wird, der zuletzt die zur Verflüchtigung des Stoffes notwendige Temp. annimmt. — Durch diese Anordnung des Fangstoffes sollen auch die aus dem zuletzt erhitzten Teile der Elektroden austretenden Gase absorbiert werden. (D. R. P. 517 975 Kl. 21 g vom 4/4. 1925, ausg. 13/2. 1931. A. Prior. 5/6. 1924.) GEISZLER.

Ernest Yeoman Robinson, Manchester, England, *Vakuumröhre*. Zur Herst. von Elektronen emittierenden Kathoden für Vakuumröhren werden solche Metalle auf eine geeignete Unterlage aufgebracht, deren Verbb. die gewünschten Elektronen emittierenden Eigg. besitzen, u. in diese Verbb. übergeführt. Als Überzugsmetalle kommen hauptsächlich Erdalkalimetalle in Frage. Als Unterlage soll ein solches Metall gewählt werden, das sich mit dem Überzugsmetall nicht legiert. (Can. P. 273 155 vom 28/5. 1924, ausg. 16/8. 1927.) GEISZLER.

„**Phönix**“ *Röntgenröhrenfabriken A.-G.*, Rudolstadt, Thür., *Vakuumröhre mit Glühkathode und zusätzlicher Elektronenquelle*, dad. gek., daß zusätzliche Elektronenquelle u. Sammelvorr. so zueinander angeordnet sind, daß die von der zusätzlichen Elektronenquelle ausgehenden Elektronen den Stiel der Anode treffen. — Durch die Anordnung soll eine wirksame Entgasung des Stieles erreicht werden. (D. R. P. 519 524 Kl. 21g vom 28/6. 1924, ausg. 23/2. 1931.) GEISZLER.

Patent-Treuhand-Ges. für elektrische Glühlampen m. b. H., Berlin (Erfinder: **Marcello Pirani**, Berlin-Wilmersdorf, und **Martin Reger**, Berlin), *Elektrische Leuchtröhre*, deren Füllung entweder ausschließlich aus kondensierbaren Metaldämpfen oder aber aus Gemischen solcher Dämpfe mit die Entladung einleitenden Gasen, insbesondere Edelgasen, besteht, dad. gek., daß die Leuchtröhre ganz oder zum Teil aus einem eine starke Absorption im Ultrarot besitzenden Glase besteht. — Die Energie der ultraroten Strahlen wird in der Glaswand in Wärme umgewandelt. Durch die hohe Temp. wird eine Kondensation der Metaldämpfe an der Glashülle verhindert. Zur weiteren

Temperaturerhöhung kann man eine doppelte Glashülle verwenden. (D. R. P. 518 015 Kl. 21f vom 12/7. 1929, ausg. 11/2. 1931.)

GEISZLER.

Claude Neon Lights Inc., V. St. A., *Leuchtröhre*. Die Gasfüllung der Röhre besteht aus einer Mischung von Ne u. Kr, wovon das letztere in Mengen von etwa 0,1% des Gesamtgasgeh. vorhanden ist. Die Röhre sendet durch die Zumischung des Kr auch blaue Strahlen aus, so daß die beleuchteten Gegenstände in ihren natürlichen Farben erscheinen. Nach F. P. 697 463 läßt man zum gleichen Zweck mehrere Röhren zusammenarbeiten, von denen die einen mit Ne, die anderen mit Hg-Dampf gefüllt sind. Zur Beeinflussung des Hg-Lichtes verwendet man gelbe Schirme. Im F. P. 697 464 wird zur genauen Abstimmung der Färbung des Lichtes der Stromdruck durch die verschiedenen Röhren u. damit deren Lichtintensität geändert. (F. P. 697 461, 697 463 u. 697 464 vom 16/6. 1930, ausg. 19/1. 1931. A. Prior. 26/6. 1929.)

GEISZLER.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven (Erfinder: **Gustav Ludwig Hertz**, Eindhoven, Holland), *Gasgefüllte Glühkathodenentladungsröhre* mit einem zwischen Anode u. Kathode angeordneten Schirm, dad. gek., daß dieser Schirm aus leitendem Stoff besteht u. die Anode derart abdeckt, daß eine Entladung im entgegengesetzten Sinne verhindert wird. — Die Anordnung eignet sich besonders für Gleichrichterröhren u. dient zur Vermeidung von Rückzündungen. (Oe. P. 121 115 vom 3/12. 1926, ausg. 10/2. 1931. Holl. Prior. 16/12. 1925.)

GEISZLER.

Ernest Yeoman Robinson & Associated Electrical Industries Ltd. (früher: **Metropolitan-Vickers Electrical Co., Ltd.**), England, *Indirekt beheizte Kathode für Entladungsröhren*. Die Kathode besteht aus einer Röhre aus Quarz oder Porzellan, über die eine zweite Röhre aus Metall als Träger für die Elektronen emittierenden Oxyde von Ba oder Sr gezogen ist. Vor dem Aufbringen des Metallröhrchens führt man in das innere Rohr einen Faden aus Cellulose ein, der mit der Rohrwand in Berührung ist, oder frei durch dasselbe geführt wird u. erhitzt unter Luftabschluß, bis der Faden verkohlt ist. Die Kohle dient als Leiter für den Heizstrom. (E. P. 316 733 vom 7/6. 1928, ausg. 29/8. 1929.)

GEISZLER.

V. Anorganische Industrie.

Hans Schütt und Friedrich Schuch, *Über das Verfahren einer intensiven Schwefelsäurefabrikation*. Kritiken der Angaben von OWSIANY (C. 1931. I. 1652). (Chem.-Ztg. 55. 213. 18/3. 1931.)

R. K. MÜLLER.

Aktieselskabet Dansk Svovlsyre- & Superphosphat-Fabrik, *Jodgewinnung aus Phosphaten*. Das Verf. der Gewinnung von Jod als Nebenprod. (JORDT, C. 1931. I. 1805) ist wieder eingestellt worden. Der Hg-Geh. rührt vom Schwefelkies her. Der Cl-Geh. des Rohjods beträgt nicht 15%, sondern 0,15%. (Chem.-Ztg. 55. 185. 7/3. 1931.)

JUNG.

Hans Jordt, *Über Bauxite*. (Vgl. C. 1931. I. 1498.) Für die Enteisung von Bauxiten empfiehlt Vf. an Stelle der vergeblich versuchten magnet. u. Schlammmethoden folgendes Verf.: Bauxit wird im Graphittiegel, mit Steinkohlenteer vermischt, reduzierend bei hoher Temp. geglüht. Der Teer-Koks-Bauxitkuchen wird möglichst ohne Berührung mit Luft-O₂ mit Säuren, z. B. verd. HCl, behandelt, die vor allem das Fe lösen. Nach Entfernung der Fe-Lsg. durch Filtrieren erhält man ein meist gegenüber dem Ausgangsmaterial wesentlich Fe-ärmeres Prod., allerdings unter Verlust von etwas Tonerde. (Chem.-Ztg. 55. 211. 18/3. 1931. Hamburg.) R. K. Mü.

Vittorio Gambarotta, Italien, *Herstellung von Ozon*. Die für die Vorr. erforderlichen Organe sind abnehmbar auf einem isolierten Sockel angeordnet, in welchem die Stromzuführungen so endigen, daß sie mit den Kontakten des Ozonisators in leitender Berührung stehen. (F. P. 699 062 vom 17/7. 1930, ausg. 10/2. 1931. D. Prior. 18/7. 1929.)

DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Johannes Eckell**, Ludwigshafen a. Rh., *Herstellung von aktiven Sauerstoff enthaltenden Verbindungen*. (A. P. 1 792 633 vom 4/5. 1929, ausg. 17/2. 1931. D. Prior. 7/6. 1928. — C. 1930. I. 2784 [E. P. 316 648].)

DREWS.

Koloman von Szombathy, Kornel Kell und Paul Schmitz, Deutschland, *Gewinnung von gasförmigen Schwefelverbindungen*. Man läßt auf ein glühendes Gemisch von Sulfiden u. Kohle ein W.-Dampf enthaltendes Gas einwirken, das man z. B. durch

Durchleiten von Luft durch auf 70° erhitztes W. erhalten hat. Das Gasgemisch enthält nach dem Durchströmen des Sulfids 5—7% H₂S. (F. P. 698 165 vom 28/6. 1930, ausg. 28/1. 1931. Schwz. Prior. 8/7. 1929.) DREWS.

Koloman von Szombathy, Kornell Kell und Paul Schmitz, Deutschland, *Gewinnung von reinem Schwefel*. Der S-Geh. der Ausgangsstoffe wird in H₂S u. SO₂ übergeführt. Diese Gase werden in eine konz. Lsg. von Polythionaten, z. B. Alkali- oder Erdalkalipenta- bzw. -hexathionate, eingeleitet. Der entstandene S wird fortlaufend abgetrennt. Man arbeitet bei 45—65°. Zur Beschleunigung der Rk. kann man den Polythionaten geringe Mengen von Alkoholen, z. B. Glycerin, zugeben. (F. P. 698 166 vom 28/6. 1930, ausg. 28/1. 1931. Schwz. Prior. 8/7. 1929.) DREWS.

Comp. Française pour l'Exploitation des Procédés Thomson-Houston, Frankreich, *Herstellung und Reinigen von schwefeliger Säure*. Man verbrennt S mit O unter solchen Bedingungen, daß SO₃ nicht entstehen kann. Zu diesem Zwecke wird die Rk. zwischen S u. O mit einem Überschuß von S durchgeführt. Die Rk. vollzieht sich im Innern einer M. von geschm. S, indem man den O, in feinste Bläschen verteilt, in den S einleitet. Das erhaltene SO₃-freie SO₂ findet Verwendung als Kältemittel für Kühlanlagen u. ferner in der Papierindustrie zur Herst. der Bisulfitslsgg. (F. P. 699 538 vom 20/6. 1930, ausg. 16/1. 1931. A. Prior. 22/6. u. 1/7. 1929.) DREWS.

Metallgesellschaft Akt.-Ges., Deutschland, *Fällen von Sulfiden*. Man läßt die Fällung von Sulfiden in saurer Lsg. in Ggw. von festen oder fl. oder feinverteilten gasförmigen Hilfsstoffen vor sich gehen, deren D. von der der Lsg. verschieden ist. Zudem müssen die Hilfsstoffe unl. sein u. dürfen von der Lsg. nicht angegriffen werden. Man erreicht auf diese Weise ein sehr schnelles Absetzen der Sulfide. Besonders geeignet sind Quarzsand u. Al₂O₃. Das Verf. eignet sich unter anderem zum Entarsenieren von H₂SO₄. (F. P. 699 515 vom 19/5. 1930, ausg. 16/2. 1931. D. Prior. 28/1. 1930.) DREWS.

Nitrogen Engineering Corp., New York, *Synthetisches Ammoniak*. (Vgl. C. 1929. I. 3020 [A. P. 1 704 214].) Das H₂-N₂-Gemisch wird bei hohen Temp. u. ca. 400 at erst über einen Teil des Katalysators geleitet, hierauf wird frisches Gasgemisch zugesetzt u. das erhaltene NH₃-N₂-H₂-Gemisch über den zweiten Teil des Katalysators geleitet. (Poln. P. 11 094 vom 3/10. 1928, ausg. 20/1. 1930.) SCHÖNFELD.

Selden Co., Pittsburgh, übert. von: **Alphons O. Jaeger**, Crafton, *Katalytische Oxydation von Ammoniak*. Als Katalysatoren dienen mit Säure ausgelaugte basenaustauschende Stoffe. (E. P. 342 202 vom 22/3. 1930, ausg. 19/2. 1931. A. Prior. 22/3. 1929.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Reinigung von Gasen unter Gewinnung von Ammoniumsulfat*. Der in den Gasen enthaltene H₂S wird durch katalyt. Oxydation in SO₂ übergeführt; letzteres wird in ammoniakal. Lsgg. absorbiert. Die erhaltenen, überwiegend (NH₄)₂SO₃ enthaltenden Lsgg. werden unter Druck erhitzt, wobei (NH₄)₂SO₄ u. (NH₄)₂S entstehen. Durch Erhitzen wird letzteres in NH₃ u. H₂S gespalten, das in das zu reinigende Gas vor dem Überleiten über den Kontakt zurückgeführt wird. In gleicher Weise lassen sich Lsgg. zers., welche vorzugsweise (NH₄)₂SO₃ u. daneben geringe Mengen von NH₄HCO₃ u./oder (NH₄)₂S₂O₃ enthalten. Die Druckzers. ergibt (NH₄)₂SO₄, S u. (NH₄)₂S. (F. P. 699 574 vom 8/7. 1930, ausg. 17/2. 1931. D. Prior. 29/7. 1929.) DREWS.

Soc. An. pour l'Exploitation des Brevets Jullien, Frankreich, *Herstellung von Calciumcarbid und Kohlenoxyd*. Das Gemisch von CaCO₃ u. Kohle wird im geschlossenen elektr. Ofen erhitzt, wobei CaC₂ u. CO entstehen: CaCO₃ + 4 C → CaC₂ + 3 CO. (F. P. 699 459 vom 23/10. 1929, ausg. 16/2. 1931.) DREWS.

Joseph T. Terry, Los Angeles, V. St. A., *Graphitfreies Wolframcarbid*. Gepulvertes W, überschüssige Kohle u. CaO oder W₂O₃ werden gemischt u. im elektr. Lichtbogen geschmolzen. Es bildet sich Wolframcarbid, die überschüssige Kohle wird durch den O₂ des CaO oder W₂O₃ verbrannt. (A. P. 1 792 943 vom 22/12. 1928, ausg. 17/2. 1931.) KÜHLING.

Louis Pome und Michel Dumas, Frankreich, *Katalytische Zersetzung von Wasser*. Zur Zers. des W. dienen Al-Sn-Legierungen, Zn u. FeCO₃ zusammen mit CaH₂ u. dgl. Diese Katalysatoren befinden sich in dem inneren Behälter eines verschlossenen Gefäßes, das durch einen Hahn mit der Außenluft in Verbindung steht. Der innere Behälter u. das Hauptgefäß stehen ebenfalls in leitender Verbindung. Zunächst wird bei geschlossenem Lufthahn letzteres bis zu einer bestimmten Höhe mit W. gefüllt. Die im Innenbehälter vorhandene Luft hindert das W., einzudringen. Erst wenn der Lufthahn geöffnet wird, gelangt das W. in den Innenbehälter u. an die Katalysatoren. Das ent-

wickelte Knallgas dient zum Betrieb von Motoren. (F. P. 698 113 vom 27/6. 1930, ausg. 27/1. 1931.) DREWS.

George-François Jaubert, Frankreich, *Herstellung von Wasserstoff*. Das Verf. betrifft die Herst. von H oder anderen Gasen aus festen Stoffen, z. B. Si oder Si-Legierungen, u. geeigneten Fl., z. B. NaOH-Lsg. Das Si o. dgl. wird hierbei in eine Umhüllung aus anderen, ebenfalls von der Fl. angreifbaren Stoffen, z. B. Al, gebracht. Der Angriff der Fl. auf diese Stoffe soll langsamer vor sich gehen, als auf die eigentliche gasentwickelnde Substanz. Man arbeitet in Druckbehältern. (F. P. 698 706 vom 9/10. 1929, ausg. 3/2. 1931.) DREWS.

Patentverwertung A.-G. „Alpina“, Schweiz, *Gewinnung von Wasserstoff durch Druckzersetzung von Koksogas*. Die Gasmenge, welche im Augenblick der Entspannung aus dem zum Waschen des Koksogases benutzten W. entweicht, wird mit frischen Koksogasen vor deren Waschung gemischt, so daß der vom W. gel. gewesene H nicht verloren geht. (F. P. 698 484 vom 31/1. 1930, ausg. 31/1. 1931. D. Prior. 8/2. 1929.) DREWS.

Chemische Werke vorm. H. & E. Albert und Emil Hene, Deutschland, *Herstellung von reinen Alkalifluoriden*. Man behandelt thionathaltige Fluoride, die z. B. durch Einw. von HF auf K_2S erhalten wurden, bei 250—300° mit Säuren oder sauren Salzen. (F. P. 698 921 vom 16/7. 1930, ausg. 6/2. 1931.) DREWS.

Friedrich Jost, Deutschland, *Herstellung von Alkalinitraten*. Man läßt auf Alkalisulfat HNO_3 einwirken. Das erhaltene $NaNO_3$ wird abgetrennt. In die $NaHSO_4$ u. HNO_3 enthaltende Lsg. wird NH_3 bis zur Sättigung eingeleitet:



Die Lsg. wird konz. u. gekühlt, wobei ein Teil des Doppelsalzes ausfällt. Aus der Lsg. kann NH_4NO_3 gewonnen werden. Die Lsg. wird mit NaCl behandelt u. das Doppelsalz zugegeben. Es entsteht wieder Na_2SO_4 , das in den Kreislauf zurückkehrt:



Aus der Mutterlauge erhält man ein als Düngemittel verwendbares Gemisch von NH_4Cl u. NH_4NO_3 . (F. P. 698 404 vom 4/7. 1930, ausg. 30/1. 1931.) DREWS.

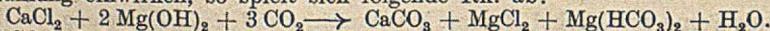
Soc. Industrielle et Financière de Lens, Frankreich, *Herstellung von Kaliumnitrat*. Man läßt NH_4NO_3 in Ggw. von W. bei 40° mit KCl reagieren. An Stelle von reinem KCl kann ein Gemenge von KCl u. NaCl verwendet werden. Das neben dem KNO_3 erhaltene Gemisch von KCl u. NH_4Cl dient als Düngemittel. (F. P. 699 400 vom 16/10. 1929, ausg. 13/2. 1931.) DREWS.

Soc. Industrielle et Financière de Lens, Frankreich, *Herstellung von Kaliumsulfat*. Man läßt $(NH_4)_2SO_4$ in Ggw. von W. auf KCl einwirken. Das neben dem K_2SO_4 erhaltene Gemisch von NH_4Cl u. KCl kann als Düngemittel verwendet werden. (F. P. 699 401 vom 16/10. 1929, ausg. 14/2. 1931.) DREWS.

E. E. Tomasevitch, U. S. S. R., *Verfahren zur Entfernung von Magnesium- und Calciumsalzen aus Kochsalz*. Feingepulvertes NaCl wird durch eine hohe Schicht gesätt. reiner NaCl-Lsg. durchgeführt bei einer Temp., die unter dem Kp. der gesätt. NaCl-Lsg. liegt. (Russ. P. 11 053 vom 1/11. 1926, ausg. 30/9. 1929.) RICHTER.

W. S. Sirokomski, U. S. S. R., *Verfahren zum Entfärben von Schwerspat*. Der zerkleinerte Schwerspat wird wie üblich mit HCl unter Zusatz von NaCl u. nach dem Auswaschen einer zweiten Behandlung mit H_3PO_4 unterworfen. (Russ. P. 11 232 vom 30/8. 1927, ausg. 30/9. 1929.) RICHTER.

Comp. des Produits Chimiques de la Seine (Procédés René Moritz), Frankreich, *Gleichzeitige Herstellung von basischem Magnesiumcarbonat und Calciumcarbonat*. Gebrannter Dolomit wird bei ca. 60° mit einem l. Mg-Salz, z. B. $MgCl_2$, behandelt, so daß das gesamte Ca des Dolomits als Salz in Lsg. geht, während das Mg des Dolomits als $Mg(OH)_2$ in Suspension bleibt. Läßt man nunmehr CO_2 unter Druck bei Anwendung von Kühlung einwirken, so spielt sich folgende Rk. ab:



Das $CaCO_3$ wird durch Filtration abgetrennt. Das erhaltene bas. $MgCO_3$ weist eine geringe D. auf. (F. P. 699 417 vom 17/10. 1929, ausg. 14/2. 1931.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von reinem wasserfreien Aluminiumchlorid*. Rohes $FeCl_3$ enthaltendes $AlCl_3$ wird mit einer $AlCl_3$ u. ein Alkali- oder Erdalkalichlorid enthaltenden Schmelze in Ggw. von Red.-Mitteln in Berührung gebracht. Das gereinigte $AlCl_3$ wird absublimiert. (Hierzu vgl. F. P. 695 124; C. 1931. I. 988.) (E. P. 342 208 vom 26/3. 1930, ausg. 19/2. 1931.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Regenerieren von Calciumchlorid enthaltenden Zinkchloridlaugen*. Das Ca wird zunächst mittels $ZnSO_4$ in entsprechender Menge als $CaSO_4$ ausgefällt u. dann werden die Laugen zwecks Gewinnung des $ZnCl_2$ eingeeengt. (E. P. 342 775 vom 8/11. 1929, aug. 5/3. 1931. D. Prior. 9/11. 1928.) DREWS.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

Johs. Andersen, *Über Maschenweiten und Korngrößen*. Da alle Siebmethoden verschiedene Ergebnisse geben, empfiehlt Vf. statt der Maschenweite die Kornscheide als Maß anzunehmen. Die für Erhaltung der Reinsiebung notwendige Siebzeit wird bis zur Abscheidung aller Körner kleiner als die Kornscheide sein. Diese wird definiert als die Kornausmessung auf Grund von Zählung u. Wägung. Durch Beziehung auf die durch Ausmessung ermittelte Maschenweite erhält man immer zackige Kurven, durch Benutzung der Kornscheide immer glatte Kurven, also auch richtigere. Bei der Best. der Kornscheide eines Siebes verschiedenen Stoffen gegenüber beträgt das Verhältnis Kornscheide/Maschenweite bei besonders kugelförmigen Körnern etwa 0,81, bei besonders splittrigen Körnern etwas weniger. (Zement 20. 224—26. 242—45. 12/3. 1931. Kopenhagen, Lab. f. Mörtel, Glas u. Keramik d. Techn. Hochschule.) SALMANG.

Willi M. Cohn, *Einige Faktoren, welche die thermischen Eigenschaften von Mineralien und Produkten der keramischen Industrie beeinflussen*. Übersicht. Bibliographie von 1919—1928. (Journ. Amer. ceram. Soc. 11. 296—306. 1928. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Silikatforsch.) SKALKS.

Giuseppe Tomarchio, *Hochofenportlandzement*. Der Hochofenportlandzement entspricht vollkommen den für Zement aufgestellten Normen. (Atti III^o Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Firenze e Toscana 1929. 557—60. 1930.) WEISS.

F. H. Jackson, *Abrieb von Aggregaten*. Die Druckfestigkeit wird durch die Art der groben Aggregate nicht beeinflusst, die durch Abriebvers. als verschieden befunden wurden. Die Ergebnisse reichen nicht aus, um entsprechende Aussagen für die Zugfestigkeit zu machen. (Proceed. Amer. Soc. testing Materials 30. Part. 1. 536—41. 1930. Washington, D. C., Bureau of public roads.) SALMANG.

W. Kerstan, *Die Untersuchung von Email mittels chemischer Analyse*. Chem. Untersuchungsmethoden für F, SiO_2 , Sb_2O_3 , Sb_2O_5 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , ZnO u. ihre Verb. (Keram. Rdsch. 39. 127—29. 26/2. 1931.) SALMANG.

Metallges. Akt.-Ges., Deutschland, *Hitzbeständige Massen*. Al, Ni, Mn o. dgl. u. besonders Fe enthaltende natürliche Magnesiumsilicate werden unter Zusatz von gegebenenfalls überschüssigem MgO oder beim Erhitzen MgO bildenden Stoffen, gegebenenfalls stufenweise in oxydierender Atmosphäre erhitzt, bis das vorhandene Fe in $FeO \cdot Mg$ u. das vorhandene SiO_2 in Mg_2SiO_4 übergegangen ist u. die Massen geformt. (E. P. 37 785 vom 31/10. 1929, aug. 17/1. 1931. D. Prior. 9/11. 1928. Zus. zu F. P. 643 638; C. 1929. I. 421.) KÜHLING.

Pacific Portland Cement Co., Consolidated, Californien, übert. von: **James H. Colton**, Berkeley, V. St. A., *Portlandzement*. Klinker von Portlandzement werden fein gemahlen, den Rohstoffgemischen der Portlandzementbereitung 20—25% des Mahlerzeugnisses zugefügt u. die Mischung in bekannter Weise verarbeitet. Der Brennvorgang erfordert niedrigere Temp. als bei Verwendung zusatzfreier Rohstoffmischungen u. die abgebundenen Erzeugnisse haben eine höhere Anfangsfestigkeit u. größere Härte als aus dem üblichen Portlandzement hergestellte Massen. (A. P. 1 791 800 vom 4/2. 1926, aug. 10/2. 1931.) KÜHLING.

Carlton Earle Miller, Palo Alto, V. St. A., *Zementmörtel*. Zementmörtel üblicher Art werden Mischungen von $CaCl_2$ u. Kieselgur zugefügt. Die abgebundenen Erzeugnisse sind haltbarer als zusatzfreie Gegenstände. (A. P. 1 791 630 vom 8/3. 1926, aug. 10/2. 1931.) KÜHLING.

Hans M. Olson, Fallbrook, V. St. A., *Behandlung von Zement*. Die Zementmischung wird während oder vor der letzten Feinmahlung mit gasförmigem Cl_2 behandelt. Die Erzeugnisse sind nicht hygroskop., binden schnell ab u. die abgebundenen Massen besitzen große Härte. (A. P. 1 792 755 vom 16/1. 1929, aug. 17/2. 1931.) KÜHLING.

Magnezitipar Részvénytársaság Magyarországi Fióktelepe, Budapest, *Verfahren zur Herstellung von feuerbeständigen Bausteinen aus gebranntem Magnesit*, dad.

gek., daß man MgO auf eine Korngröße von mindestens 2,75 mm bringt, aus diesem Mahlgut die unter 0,1 mm liegenden Körner bis höchstens zu 50% des Gesamtmasse entfernt. An Stelle der entfernten Teile fügt man nun einen aliquoten Teil eines auf gleiche Korngröße gebrachten Al-haltigen Stoffes, wie Beauxit, Korund, Spinellmehl u. dgl. hinzu, nach erfolgtem innigen Mischen wird die M. auf bekannte Weise zu Ziegelsteinen verarbeitet. (Ung. P. 101 353 vom 20/7. 1929, ausg. 3/11. 1930.) G. K.

Kleinberger & Co. Akt.-Ges., Duisburg, *Zähen und Härten von Kunst- oder Natursteinen* durch Tränken mit bituminösen Stoffen, dad. gek., daß die Steine hoch erhitzt (z. B. auf 250°) u. alsdann mit einer fl. bituminösen M. von niedrigerer Temp. zusammengebracht werden. — Die Erzeugnisse besitzen hohe Festigkeit u. sind gegen Frost u. Hitze unempfindlich. Gegebenenfalls kann eine Vulkanisation angeschossen werden. (D. R. P. 519 129 Kl. 80b vom 9/5. 1926, ausg. 24/2. 1931 u. F. P. 624 361 vom 9/11. 1926, ausg. 16/7. 1927.) KÜHLING.

Bubblestone Co., Pittsburgh, übert. von: **John A. Rice**, Berkeley, V. St. A., *Künstlicher Travertin*. Man führt ein Gemisch von *Casein* u. *Kollophonium*, gegebenenfalls nach Lsg. bzw. Verseifung mittels NH_4OH , in einen steifen Schaum, z. B. durch Schlagen, über, vermischt den Schaum mit einer zementartigen M. u. läßt das Gemisch erstarren. Der feste Körper ist dann von unregelmäßigen Hohlräumen durchsetzt. (A. P. 1 788 592 vom 26/10. 1926, ausg. 13/1. 1931.) SARRE.

Foster Dee Snell, Brooklyn, V. St. A., *Mörtel*. Kalk-, Zement-, Aluminiumzement oder Gipsmörtel wird mit einer geringen Menge Seife gemischt. Bei unveränderter Leichtigkeit wird die Saugfähigkeit der abgebandenen Erzeugnisse verringert. (A. P. 1 792 661 vom 30/3. 1929, ausg. 17/2. 1931.) KÜHLING.

A. Vértess, Budapest, *Verfahren zur Herstellung von keramischen Gegenständen und Oberflächen*, dad. gek., daß man die keram. Grundstoffe (Silicate, Gesteine) bei hohen Temp. (1100—1500°) schmilzt u. die geschmolzene M., entweder in Formen oder auf Unterlagen gießt u. preßt. Zwecks Herst. von *Straßenbelag* wird die keram. M. an Ort u. Stelle geschmolzen u. vor dem Erkalten mit Sand oder Asche bestreut oder Schotter eingewalzt. (Ung. P. 101 366 vom 18/3. 1930, ausg. 3/11. 1930.) G. KÖN.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

H. Lundegårdh, *Kohlensäuredüngung bei Gurken und Erdbeeren*. Bei Gurken wurde der Mehrertrag von 28—45% erzielt, bei Erdbeeren ein früheres Reifen. CO_2 wurde durch Verbrennen von A. hergestellt. (Kungl. Landbruks-Akad. Handlingar-Tidskr. 69. 1044—56. 1930. Medd. Centralanstalten Försöksväsenet Jordbruksområdet 384. Nr. 48 d. Abt. f. landwirtschaftl. Botanik. Stockholm, Zentralanstalt f. landwirtschaftl. Versuchswesen.) WILLSTAEDT.

—, *Eine neue Verwendung von Spiritus zur Kohlensäuredüngung im Treibhaus*. Hinweis auf eine besonders konstruierte, sehr einfache, offene Lampe der SVENSK SPRIT A.-G. in Stockholm, die bei der Verbrennung von Spiritus in Gewächshäusern nur CO_2 u. H_2O liefert. (Ztschr. Spiritusind. 54. 71. 12/3. 1931.) GROSZFELD.

N. P. Remesow, *Einfluß der Kalkung auf die Dynamik der Bodenprozesse*. Untersucht wurde der Einfluß der Kalkung auf den Nährstoffumsatz des Bodens. Fünfjährige Verss. ergaben, daß Kalkung die saure Bodenrk. neutralisiert, den Geh. an citratlöslichem P_2O_5 u. an Nitraten erhöht u. damit die Phosphat- u. Nitrataufnahme der Pflanzen begünstigt. Am besten wirkt CaO im Gemisch mit Stalldünger. (U. S. S. R. Scient.-techn. Dpt. Supreme Council National Economy Nr. 326. Transact. Scient. Inst. Fertil. Nr. 65. 3—58. 1930.) SCHÖNFELD.

P. N. Koschêlkow, *Wirkung verschiedener Dosen Phosphormehl auf die Dynamik der Bodenprozesse*. (Vgl. REMESOW, vorst. Ref.) Mehrjährige Felddüngungsverss. mit Phosphorit (17,64% P_2O_5) führten zu folgenden Ergebnissen: Der Geh. der Böden an in W. l. P_2O_5 war in den gedüngten Böden höher als auf den ungedüngten, jedoch nur bei hoher Phosphoritgabe. Der Geh. an citratlöslichem P_2O_5 war 10—50-mal größer, als der an in W. l. P_2O_5 . Während der Vegetationsperiode erleidet das citratlösliche P_2O_5 so weitgehende Schwankungen, daß es unmöglich ist, den Boden auf Grund des citratlöslichen P_2O_5 zu charakterisieren. Selbst die höchsten Gehalte an citratlöslicher P_2O_5 nach sehr hoher Phosphoritdüngung lagen unter dem von LEMMERMANN gefundenen Minimum. Mit der Phosphoritdüngung steigt auch der Nitratgeh. der Böden; sie beeinflusst auch die Rk. des Bodens (Neutralisierung). Der Phosphorit beeinflusst die Entw. der Pflanzen, namentlich in den ersten Wachstumsstadien (Er-

höhung des P₂O₅-Geh. u. mitunter Erniedrigung des N-Geh.). (U. S. S. R. Scient.-techn. Dpt. Supreme Council National Economy Nr. 326. Transact. Scient. Inst. Fertil. Nr. 65. 59—89. 1930.) SCHÖNFELD.

Chr. Barthel und N. Bengtsson, *Beitrag zur Frage der Nitrifikation des Stallmists im Ackerboden*. VI. Mitt. (V. vgl. C. 1927. I. 1356.) Vff. stellen fest, daß Zubereitungen von Bakterien, Hefe u. Schimmelpilzen sowie Aminosäuren, die Bestandteile der Zellsubstanzen vieler Mikroorganismen sind, in reiner Form im Boden leicht nitrifiziert werden. Demgegenüber stehen die Befunde der Vff. in ihren früheren Unterr. an Mist, die ergaben, daß die Mineralisierung des N nur sehr langsam erfolgt. Man muß zur Erklärung entweder annehmen, daß die Mikrobenzellen im Mist durch Kolloide geschützt sind oder daß die ganze Umsetzung vom Verhältnis C:N abhängt. Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Theorien kann noch nicht getroffen werden. (Kungl. Landbruks-Akad. Handlingar-Tidskr. 69. 1014—30. 1930. Medd. Centralanstalten Försöksväsenet Jordbruksområdet 382. Nr. 53 der Bakteriolog. Abt. Stockholm, Zentralanstalt für Landwirtschaftl. Versuchswesen.) WILLSTAEDT.

Gustav Sundelin, *Methoden zur Bestimmung des Bodengehalts an Nahrungsstoffen*. Vortrag über die Methoden von MITSCHERLICH u. von NEUBAUER. (Kungl. Landbruks-Akad. Handlingar Tidskr. 69. 953—71. 1930.) WILLSTAEDT.

Armour Fertilizer Works, Chicago, übert. von: **Herbert H. Meyers**, Pittsburgh, *Verarbeiten von Phosphaten*. (A. P. 1 791 103 vom 8/12. 1928, ausg. 3/2. 1931. — C. 1930. II. 2687 [E. P. 332 639].) DREWS.

S. I. Wolfkowitz und W. P. Kamsolkin, U. S. S. R., *Gewinnung eines ammoniumreichen Superphosphats*. Die Phosphorite werden mit einer Mischung von H₂SO₄ u. NH₄H₂PO₄, (NH₄)₂HPO₄ oder (NH₄)₃PO₄ aufgeschlossen. (Russ. P. 11 176 vom 23/6. 1927, ausg. 30/7. 1929.) RICHTER.

Giuseppe Lotrionte, Italien, *Desinfizierendes Düngemittel*. Geeignete Verbb. des Fe, Cu, Mn, Ca, Mg, P u. dgl., wie Salze oder Hydroxyde, Schwefel u. etwas Seife werden gemischt, die Mischungen zu einem unfehlbaren Pulver vermahlen u. zum Gebrauch mit 4—6% W. zu einem Brei verrührt, der auf die oberird. Teile der Pflanzen aufgebracht wird. (F. P. 693 528 vom 8/4. 1930, ausg. 21/11. 1930. It. Prior. 10/4. 1929.) KÜHLING.

Chemische Fabrik Ludwig Meyer, Mainz, *Ackerunkrautvernichtungsmittel* gemäß D. R. P. 441 213, dad. gek., daß Stickoxyde oder Stickoxyde entwickelnde Stoffe in Verbindung mit den im Hauptpatent beschriebenen Stoffen auf die gleiche Art u. Weise zur Anwendung gebracht werden. — Z. B. verwendet man 1,5—7% i/g. Lsgg. von *Kupfernitrat* im Gemisch mit $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{2}$ % i/g. Lsgg. von Stickoxyden in Form von *salpetriger Säure* oder *rauchender Salpetersäure*. (D. R. P. 515 414 Kl. 451 vom 6/2. 1929, ausg. 2/1. 1931. Zus. zu D. R. P. 441 213; C. 1927. I. 2128.) SARRE.

Shell Development Co., San Francisco, übert. von: **Wallace J. Yates**, Martinez, V. St. A., *Spritzöl zur Schädlingsbekämpfung*, dad. gek., daß in Petroleum oder in dessen wss. Emulsionen bis zu 1 Vol.-% α - oder β -Naphthylamin gel. ist. Durch den Zusatz des Naphthylamins wird bewirkt, daß das Öl — auch wenn es nicotinhalzig ist — den Pflanzen nicht schadet. (A. P. 1 778 239 vom 15/5. 1929, ausg. 14/10. 1930.) SARRE.

Shell Development Co., San Francisco, übert. von: **Wallace J. Yates**, Martinez, V. St. A., *Spritzöl zur Schädlingsbekämpfung*, dad. gek., daß man Petroleum eine kleine Menge von *Hydrochinon*, *Chlorhydrochinon* oder *Dichlorhydrochinon* zusetzt. Durch diesen Zusatz wird verhindert, daß das Öl den Pflanzen schadet (vgl. vorst. Ref.) (A. P. 1 778 240 vom 15/5. 1929, ausg. 14/10. 1930.) SARRE.

Charles L. Stokes, Los Angeles, V. St. A., *Vernichten von Insekten auf Pflanzen*. Man läßt auf die von Insekten befallene Pflanze ein bis 150° F erhitztes Gas, z. B. Luft, CO, CO₂, HCN oder ein Gemisch dieser Gase bei Über- oder Unterdruck einwirken u. stellt den gewöhnlichen Druck plötzlich wieder her. (A. P. 1 775 703 vom 19/5. 1927, ausg. 16/9. 1930.) SARRE.

Emery M. Dieffenbach, Orlando, V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zur Vernichtung von Insektenlarven*. Die die Insektenlarven enthaltenden Früchte werden zerkleinert, aufgeschlemmt u. in einem Behälter, gegebenenfalls mit Zusatz von Chemikalien, z. B. CaCN₂, mehrere Tage, auch erwärmt, unter Luftabschluß gehalten, so daß die Larven ersticken. Bezüglich der geeigneten Vorr. vergl. die Zeichnung. (A. P. 1 773 099 vom 26/12. 1929, ausg. 19/8. 1930.) SARRE.

Charles Ball, London, *Ungeziefervertilgungsmittel*, insbesondere für Ratten u.

Mäuse, bestehend aus einem Köder von gebackenem Mais im Gemisch mit einem Fett oder Öl u. einem feinverteilten Giftstoff, wie z. B. *Zinkphosphid*, $HgCl_2$, $BaCO_3$, As_2O_3 , Bleisalzen usw. in einer Menge von ca. 2% des ganzen Gemisches. (E. P. 333 218 vom 6/5. 1929, ausg. 4/9. 1930.) SARRE.

Standard Oil Development Co., V. St. A., Insekticides Mittel, bestehend aus einem Gemisch von *Weißöl* (Paraffinöl), einem insekticiden Pflanzenextrakt, z. B. aus *Pyrethrum* oder *Derriswurzel*, u. einem Emulgierungsmittel. — Z. B. besteht das Mittel aus 1—25% Pflanzenextrakt, 40—80% Weißöl, 5—25% Seife u. 0—35% H_2O . Zum Gebrauch werden 1—3%ig. wss. Emulsionen hergestellt. Katalysatoren, die die Oxydation des Weißöls verhindern, können zugesetzt werden, z. B. *Anthracen*, *Toluidin*, *Campher* usw. (F. P. 690 775 vom 27/2. 1930, ausg. 25/9. 1930.) SARRE.

Eilhard Alfred Mitscherlich, Ein Leitfaden zur Anwendung der künstlichen Düngemittel. 2., neubearb. Aufl. Berlin: Parey 1931. (46 S.) 8°. p. M. 2.—.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

Bertil Stålhane und Tore Malmberg, *Untersuchung des Verlaufs der Reduktion von Eisenerz*. III. Mitt. *Verlauf bei der Reduktion mit H_2 oder H_2 -CO-Gemischen*. (II. vgl. C. 1930. II. 972.) Die Red. mit H_2 oder H_2 -CO-Gemisch erfolgt schneller als mit reinem CO, in Übereinstimmung damit, daß der Diffusionskoeffizient des Systems H_2O - H_2 größer ist als der des Systems CO_2 -CO. — Ein Geh. von CO_2 oder H_2O im Gas verzögert den Verlauf der Red. beträchtlich. Bei CO ist die verzögernde Wrkg. von CO_2 bzw. H_2O am größten u. nimmt mit steigendem H_2 -Geh. ab. (Jernkontorets Annaler 1930. 609—22.) WILLSTAEDT.

—, *Grauguß besitzt wertvolle technische Eigenschaften*. An Hand der Literatur werden das Wachsen des Gußeisens u. seine Ursachen, wie Umwandlung von Fe_3C in Graphit u. Ferrit, ferner Korrosion, Wärmegefälle im Gußstück, sowie allotrope Umwandlungen besprochen. Ferner wird dargelegt, wie sich durch Hinzulegieren von Cr das Wachsen des Gußeisens vermeiden läßt, wodurch allerdings die Kosten des Gußstückes erhöht werden. (Foundry 59. Nr. 3. 92—94. 1/2. 1931.) EDENS.

Wm. J. Merten, *Hochwertige Graugußstücke*. Es wird beschrieben, wie man durch Hinzulegieren von Ni, Cr, Mo u. Mn zum Grauguß die Ausbildg. des Graphits u. der Grundmasse so beeinflussen kann, daß man ein hochwertiges Gußeisen mit besonders guten Festigkeitseigg. erzielen kann. Insbesondere wird darauf eingegangen, wie sich dieses hochwertige Gußeisen durch geeignete Gattierung u. Schmelzföhrung auch im Kupolofen herstellen läßt. (Fuels and Furnaces 9. 195—98. Febr. 1931.) EDENS.

R. Mitsche und O. v. Keil, *Wachstumfestes Gußeisen für höhere Temperaturen*. Um ein bei hohen Temp. wachstumfestes Gußeisen zu erhalten, müssen folgende Grundsätze beachtet werden: 1. Die Legierung soll möglichst wenig Perlit enthalten; 2. die α - γ -Umwandlung muß durch Legierungszusätze so verschoben werden, daß sie außerhalb der Betriebstemp. liegt; 3. der Graphit muß eine möglichst feine Ausbildg. aufweisen u. 4. die Grundmasse muß möglichst mechan. dicht sein u. soll keine eingeschlossenen Gase enthalten. An Hand von Schmelzverss. mit Si-Zusätzen bis zu 12% kommen Vff. zu dem Ergebnis, daß durch Zusatz von 6% Si u. mehr das Wachsen bei Pendelglühungen zwischen 20 u. 1000° absol. vermieden wird. Durch Si werden allerdings die mechan. Eigg., wie Festigkeit u. Kerbzähigkeit, herabgesetzt, wie an Hand des Vers.-Materials nochmals bewiesen wird. Bei 6—8% Si lassen sich aber noch Festigkeitswerte von 26,6 kg/qmm im Mittel erreichen. Der Vers., die mechan. Eigg. durch Ni-Zusatz bis zu 2,8% zu verbessern, erwies sich als ungeeignet, da Ni das Wachstum fördert. (Gießerei 18. 200—04. 6/3. 1931. Leoben, Mitt. Eisenhütten-Inst., montanist. Hochsch.) EDENS.

L. W. Bolton, *Einiges über ein geschweißtes („burned-on“) Gußstück*. Es wird das Verf. beschrieben, ein fehlerhaftes Gußstück dadurch auszubessern, daß man um die Fehlstelle eine Form macht, dann fl. Gußeisen in die Form, bzw. auf die Fehlstelle gießt, bis das Gußstück an der Fehlstelle anfängt zu schmelzen u. bis die erforderliche Menge Eisen nachgegossen ist. Ferner wird berichtet, wie durch Unters. der chem. Zus., der Festigkeitseigg. u. des Gefüges des Ausgangsgußstückes u. des Gußeisens, mit dem das Gußstück ausgebessert wurde, der Einfluß des Verf. auf die Güte der Schweißstelle sowie deren Umgebung nachgeprüft wird. (Bull. Brit. Cast Iron Res. Assoc. 1931. 342—43. Jan. 1931.) EDENS.

N. Parravano und **V. Montoro**, *Die Legierungen zwischen Zink und Mangan*. Röntgenograph. wurden die Legierungen zwischen Zn u. Mn bis zu einem Geh. von 23,20% Mn untersucht. Drei Phasen wurden festgestellt, die sich mit wachsendem Mn-Zusatz ergaben. 1. Eine Phase η mit hexagonalem Zn-Gitter. Sie ergibt sich bis zu einem maximalen Geh. an Mn von 0,98%. — 2. Eine Phase ϵ mit einem von dem des Zn verschiedenen hexagonalen Gitter. Sie entspricht der Verb. $MnZn_7$, u. enthält 16 Atome ($2 MnZn_7$) im Elementarkristall. — 3. Eine Phase γ mit raumzentriertem kub. Gitter u. 48 Atomen im Elementarkristall ($12 MnZn_3$). (Memorie R. Accad. Italia, Classe Scienze Fisiche Mat. Naturali 1. Chimica Nr. 4. 15 Seiten 1930. Rom, Chem. Inst. d. Univ.)

SCHNURMANN.

—, *Das Parker-Rostschutzverfahren*. Es wird das bekannte PARKER-Verf. kurz besprochen, das in einer Bldg. von unl. Doppelposphaten auf der Eisenoberfläche besteht. Vorteile u. Anwendung. (Allg. Brauer- u. Hopfen-Ztg. 71. 263. 4/3. 1931.)

EDENS.

J. Milbauer, *Beitrag zur Kenntnis der Korrosion des Eisens durch Tetrachlorkohlenstoff*. Es wird über Vers. berichtet, die die Korrosion von Eisen durch CCl_4 in Gemischen mit C_2H_5OH u. H_2O untersuchen, wobei festgestellt wird, daß der Angriff des Eisens durch die Ggw. von C_2H_5OH erheblich verstärkt wird. Auch andere chlorierte KW-stoffe scheinen sich ähnlich zu verhalten. (Collect. Trav. chim. Tchecoslovaquie 3. 73—75. Jan./Febr. 1931. Prag, Lab. Techn. minérale École Polyt.)

EDENS.

William W. Percy, Seattle, V. St. A., *Reduktion oxydischer Eisenerze*. Die zu reduzierenden Erze werden in vorgewärmtem Zustande in den oberen Teil einer Reduktionskammer eingeführt u. in dieser mit h. Gemischen von CO u. H_2 behandelt, welche am unteren Ende der Reduktionskammer ein- u. vom oberen abgeführt werden. Ein Teil der Gase wird nach erfolgter Rk. zum Vorwärmen weiterer Anteile des Erzes verwendet, das in dem Rest vorhandene CO_2 mittels glühender Kohle zu CO reduziert u. das Gas zur Reduktionskammer zurückgeführt. Das entstehende metall. Fe wird vom Boden der Reduktionskammer abgezogen. (A. P. 1 792 507 vom 10/6. 1926, ausg. 17/2. 1931.)

KÜHLING.

William H. Smith, Detroit, V. St. A., *Eisenlegierungen*. Schwammförmiges Fe wird mit einem niedriger schm. Metall oder Element gemischt, die Mischung unter Preßdruck gesetzt, auf Temp. erhitzt, bei denen der niedriger schm. Bestandteil schm., das Fe aber fest bleibt, gegebenenfalls noch etwas höher, aber auch jetzt nicht auf den F. des Fe erhitzt, u. die M. in die gewünschte Form gepreßt. (A. P. 1 793 757 vom 5/2. 1927, ausg. 24/2. 1931.)

KÜHLING.

Vereinigte Stahlwerke Akt.-Ges., Düsseldorf, übert. von: **Karl Emmel**, Mülheim a. Ruhr, *Gußeisen*. Gemäß Schwz. P. 120 855 (C. 1927. II. 3103) erhaltene, 2—3% C enthaltende, überhitzte Gußeisenschmelzen werden auf einen höheren, z. B. 3,4—3,6% betragenden Geh. an C aufgekohlt. Die Aufkohlung kann in unmittelbarem Anschluß an den Schmelzvorgang gemäß Schwz. P. 120 855 zweckmäßig im unteren Teil des benutzten Kuppelofens erfolgen. Zuschläge von Si oder Mn erhöhen die Temp. der Schmelze. (Schwz. P. 143 451 vom 27/2. 1928, ausg. 2/2. 1931. D. Prior. 15/3. 1927.)

KÜHLING.

Walter Gordon Clark, Los Angeles, V. St. A., *Kohlenstoffreies oder -armes Eisen*. Das zu behandelnde Fe wird in einer Bessemerbirne geschmolzen, mit mindestens 300° h. Luft oder O_2 geblasen, bis etwa $\frac{3}{4}$ des Fe in Oxyd verwandelt sind (? D. Ref.), der gel. O_2 mittels eines inerten Gases, N_2 , Ar oder besonders He, vertrieben u. H_2 durchgeblasen, um das Oxyd wieder zu reduzieren. (A. P. 1 792 967 vom 22/4. 1929, ausg. 17/2. 1931.)

KÜHLING.

Republic Steel Corp., Youngstown, übert. von: **Herbert M. Cox**, Canton, und **Cary M. Smith**, Massillon, V. St. A., *Hitzebehandlung kohlenstoffarmer Eisen- und Stahlbleche*. Die Bleche werden auf Temp. von 678—760° erhitzt, 2—6 Min. auf dieser Temp. erhalten, die Temp. dann auf 870—980° gesteigert u. diese Temp. wieder 2 bis 6 Minuten aufrecht erhalten, dann wird rasch auf Temp. von 650—600° abgekühlt, auf diesen Temp. höchstens 2 Minuten erhalten, wieder auf 678—760° erhitzt, 2 bis 8 Minuten auf diesen Temp. erhalten u. dann an der Luft auf gewöhnliche Temp. herabgekühlt. Die mechan. Bearbeitbarkeit der Bleche wird verbessert. (A. P. 1 792 573 vom 31/1. 1929, ausg. 17/2. 1931.)

KÜHLING.

Glenn E. Hilliard, Brackenridge, V. St. A., *Einführen von Stahlabfällen in offene Herdöfen*. Zwecks Befreiung der in den Öfen weiter zu behandelnden Stahlabfälle

von vorhandener Luft oder O₂ werden diese in ziemlich feiner Verteilung in freiem Fall den Ofengasen entgegengeführt. Die Abfälle fallen in ein leicht fl. erhaltenes Stahlbad, über dessen Oberfläche eine stark oxydierende Flamme geführt wird, um verunreinigende Bestandteile zu verbrennen. Die Bedingungen werden so gewählt, daß die einfallenden Stahlabfälle sich sofort auflösen. (A. PP. 1 793 441 vom 4/4. 1928 u. 1 793 442 vom 26/3. 1929, ausg. 17/2. 1931.) KÜHLING.

Ivar Rennerfelt und **Ivar Carl Samuel Gustav Bohm**, Schweden, *Herstellung von schwammförmigem Eisen*. Zweckmäßig angereichertes Eisenerz wird mit etwas weniger als der zur völligen Red. erforderlichen Menge Kohle gemischt u. in Zellen, welche etwa den Zellen der Koksöfen gleichen, erhitzt. Das Erhitzen erfolgt, wenigstens zum Teil, mittels Gase, welche bei vorangehenden Ausführungen des Verf. gewonnen waren. Die Red. des Fe wird nach Verbrauch der Kohle mittels derselben Gase beendet, die Erzeugnisse werden zusammengepreßt u. unter Luftabschluß erkalten gelassen. (F. P. 697 058 vom 3/6. 1930, ausg. 12/1. 1931. Schwed. Prior. 4/6. 1929.) KÜHLING.

Eisenwerk-Gesellschaft Maximilianshütte, Rosenberg, *Härten von Eisenbahnschienenköpfen*. Die Köpfe der h. Schienen werden derart mit W. behandelt, daß sie nach Herausnehmen aus dem W. eine Temp. von 450° haben. Die Dauer des Abschreckens mit W. ist um so kürzer, je höher der C-Geh. der Schienen; bei einem C-Geh. von 0,4—0,45% beträgt die Einw.-Zeit $1\frac{1}{4}$ — $\frac{3}{4}$ Min. (Jugoslaw. P. 5500 vom 8/6. 1927, ausg. 1/2. 1929. D. Prior. 21/10. 1926.) SCHÖNFELD.

Eisenwerk-Gesellschaft Maximilianshütte, Rosenberg, *Vorrichtung zum Härten der Eisenbahnschienenköpfe*. Gleichmäßige Härte der Schienenköpfe wird erzielt, wenn man das Härten in W. vornimmt, das durch 2 rotierende mit Schaufeln versehene Walzen in Bewegung gebracht wird. (Poln. P. 11 098 vom 4/5. 1928, ausg. 20/1. 1930. D. Prior. 5/5. 1927.) SCHÖNFELD.

American Cyanamid Co., New York, übert. von: **Porter W. Shimer** und **Edward B. Shimer**, *Metallhärtung*. (A. PP. 1 789 258 u. 1 789 259 vom 23/2. 1929, ausg. 13/1. 1931. — C. 1930. II. 3847 [F. P. 686 628].) KÜHLING.

General Electric Co., New York, übert. von: **Floyd C. Kelley**, Schenektady, V. St. A., *Harte Gegenstände*. W, Co u. C in Pulverform werden unter Zusatz eines organ. Bindemittels innig gemischt, die Mischung durch Preßdruck geformt u. zum Sintern erhitzt, wobei das W in Carbid übergeht u. eine zusammenhängende M. entsteht, welche durch mechan. Bearbeitung, wie Schmieden, Preßdruck o. dgl., z. B. bei Temp. von 1375° zu sehr harten Werkzeugen verarbeitet werden kann. (A. P. 1 794 300 vom 7/1. 1928, ausg. 24/2. 1931.) KÜHLING.

Arthur E. Bellis, Branford, V. St. A., *Hitzebehandlung von Metallen*. Die Hitzebehandlung erfolgt mittels geschmolzener Salze. Die Salze befinden sich in einem metall. Kessel, der von isolierenden Stoffen umgeben ist. Sie werden mittels Thermites geschmolzen, welcher auf ihrer Oberfläche angeordnet u. entzündet wird. Sie werden dadurch im geschmolzenen Zustand erhalten, daß eine Elektrode in sie gesenkt u. zwischen dieser u. den Kesselwänden ein elektr. Strom von niedriger Spannung geleitet wird. (A. P. 1 792 674 vom 14/12. 1928, ausg. 17/2. 1931.) KÜHLING.

National Tube Co., New Jersey, übert. von: **Edwin C. Wright**, Ellwood City, V. St. A., *Metallbeizflüssigkeiten*. Den üblichen Beizbädern, besonders 5%_{ig}. wss. H₂SO₄, werden Sulfonierungserzeugnisse der zwischen 270 u. 350° sd. anthracenfreien Teerdestillate in einer Menge von 2%₀₀ zugesetzt. Der Angriff der Beizfl. auf das unveränderte Metall wird vermieden oder verzögert. (A. P. 1 792 958 vom 19/6. 1929, ausg. 17/2. 1931.) KÜHLING.

Madsenell Corp., Long Island City, übert. von: **Frank V. Knauss**, Portsmouth, V. St. A., *Metallüberzüge*. Die zu überziehenden Metall-, besonders Eisengegenstände, werden in hochkonz., mehr als 84%_{ig}. H₂SO₄ von etwa 40° gegen Eisen- oder Bleikathoden zur Anode eines Gleichstroms gemacht, wobei die zu bedeckenden Oberflächen von C u. H₂ befreit werden. Die Gegenstände werden dann gewaschen u. bei der Elektrolyse von Lsgg. von Nickel-, Kobalt- oder Nickel- u. Kobaltsalzen als Kathoden geschaltet. Die erhaltenen Überzüge haften fest u. lassen sich hoch glänzend polieren. (A. P. 1 793 936 vom 31/1. 1925, ausg. 24/2. 1931.) KÜHLING.

Louis Schulte, Pittsburgh, V. St. A., *Plattieren von Aluminium und Aluminiumlegierungen*. Die zu plattierenden Metalle werden in zweckmäßig konz. HNO₃ getaucht u. als Kathoden bei der Elektrolyse von wss. Lsgg. geschaltet, welche NiSO₄, FeSO₄ u. ein gut leitendes Salz, vorzugsweise Na₂SO₄ enthalten. Der Elektrolyt besteht

z. B. aus einer wss. Lsg. von 10—12 Teilen Nickelammoniumsulfat, 1—2 Teilen Mohrschem Salz u. beliebigen Mengen von Na₂SO₄. (A. P. 1 791 642 vom 29/5. 1926, ausg. 10/2. 1931.) KÜHLING.

Victor Talking Machine Co., übert. von: **Albertis Hewitt**, Pitman, V. St. A., *Diaphragmen für akustische Zwecke*. Aus Magnesiumsalze enthaltenden Nickel- oder Kupfersalzlösungen werden auf rotierenden gerunzelten Kathoden sehr dünne Metallüberzüge elektrolyt. niedergeschlagen, gewaschen, abgelöst u. für akust. Zwecke verwendet. (A. P. 1 793 483 vom 11/5. 1926, ausg. 24/2. 1931.) KÜHLING.

Soc. Continentale Parker, Clichy, Frankreich, *Rostschutz*. (Schwz. P. 141 898 vom 17/12. 1928, ausg. 1/11. 1930. — C. 1930. I. 3237 [A. P. 1 750 270].) KÜHLING.

IX. Organische Präparate.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Werner Schlemm**, Wuppertal-Vohwinkel, **Fritz Schönhöfer** und **August Wingler**, Wuppertal-Elberfeld), *Verfahren zur N-Alkylierung von Aminen* mit Hilfe von Aminoalkylhalogeniden oder den entsprechenden Sulfosäureestern, dad. gek., daß man sie in Form ihrer Salze, gegebenenfalls unter Zusatz eines säurebindenden Mittels, mit oder ohne Lösungsm. auf die Amine, bzw. deren Substitutionsprodd. einwirken läßt. — Hierzu vgl. E. P. 301401; C. 1929. I. 1968. Schwz. P. 134094; C. 1930. I. 1369. A. P. 1752617; C. 1930. I. 3830. Schwz. P. 137098; C. 1930. II. 801. Nachzutragen ist folgendes: Durch Einw. von 3-Dimethylamino-1-methyl-1-chlorpropan auf Monomethylanilin in Ggw. von MgO bei 120—130° während 12 Stdn. erhält man die Verb. C₆H₅[N(CH₃)·CH(CH₃)·CH₂·CH₂·N(CH₃)₂], farbloses Öl, Kp._{2,5} 104—106°. — Erhitzt man das Hydrochlorid von 2-Diäthylamino-1-chloräthan (I) mit Diäthylamin 4 Stdn. am Rückfluß auf 80—100°, so entsteht die Verb. (C₂H₅)₂N·CH₂·CH₂·N(C₂H₅)₂, farblose Fl., Kp. 178—183°. — Mit Äthylcyclohexylamin liefert I bei 9-std. Erhitzen am Rückfluß auf 160—170° die Verb. C₆H₁₁·N[C₂H₅][CH₂·CH₂·N(C₂H₅)₂], farbloses Öl, Kp.₄ 104 bis 106°. — Aus Piperidin u. I wird bei 5—6-std. Erhitzen am Rückfluß auf 110—120° das N-Diäthylaminoäthylpiperidin erhalten, farblose Fl., Kp. 216—218°. (D. R. P. 518 207 Kl. 12q vom 26/1. 1927, ausg. 19/2. 1931.) ÄLTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Katalytische Reduktion von Carbonsäureestern*. Ester von Carbonsäuren mit mindestens 2 C-Atomen sowie Ester mehrbas. Carbonsäuren werden mit H₂ in Ggw. geeigneter Katalysatoren zu Aldehyden, Alkoholen u. KW-stoffen reduziert, mit Ausnahme der Oxalsäureester zu Estern der Glykolsäure. Die Red. kann jeweils durch Wahl des Katalysators — beispielsweise wirkt bekanntlich Cu schwächer als Ni; auch kann die Wirksamkeit des Hydrierungskatalysators durch Beimischung von Aktivatoren verstärkt werden — sowie der Rk.-Temp. in bestimmter Richtung gelenkt werden. Z. B. wird 1 l Glasperlen mit einer Lsg. von 3,3 g Ammoniumvanadat benetzt u. dann mit 130 g fein pulverisiertem Cu-Carbonat verührt; nach dem Trocknen wird bei 270—280° mit H₂ reduziert. Über den so hergestellten Kontakt wird bei 270—280° eine Mischung von 99 Voll. H₂ u. 1 Vol. Essigsäureäthylesterdampf langsam geleitet. Es wird in guter Ausbeute A. gebildet. In entsprechender Weise kann Glykolsäureäthylester in A. u. Glykol umgewandelt werden; aus Estern höherer Fettsäuren werden nach dem Verf. bisher schwer zugängliche, höhere Alkohole der Paraffinreihe erzeugt. (F. P. 689 713 vom 11/2. 1930, ausg. 10/9. 1930.) R. HERBST.

Commercial Solvents Corp., V. St. A., *Herstellung von Estern*. Aus den bei der Herst. von Estern mit Alkoholen, die in W. wl. sind, wie von *Butylacetat*, *Amylacetat*, *Hexylacetat*, *Butylbutyrat* usw., anfallenden stark verd. wss. Säurelsgg. wird mit dem Alkohol, der für die nachfolgende Veresterung gebraucht werden soll, die Säure extrahiert, wobei zweckmäßig die Alkoholcharge in Teilen nacheinander zu mehreren Extraktionen verwendet wird. Die erhaltene Säure-Alkohollsg. wird nach Zufügen der noch notwendigen Säuremenge, gegebenenfalls nach einer in bekannter Weise durchgeführten Entwässerung, der Veresterung unterworfen. Das Verf. ist naturgemäß nur mit Alkoholen anwendbar, die neben geringer Löslichkeit in W. gegenüber den zu extrahierenden Säuren ein genügendes Lösungsvermögen besitzen. (F. P. 696 496 vom 17/5. 1930, ausg. 31/12. 1930. A. Prior. 18/5. 1929.) R. HERBST.

Consortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H., München (Erfinder: **Martin Mugdan** und **Josef Wimmer**, München), *Verfahren zur Konzentrierung wäßriger Essigsäure* durch Extraktion mit Stoffen, die bei geringer Wasserlöslichkeit ein für

Essigsäure günstiges Lösungsvermögen besitzen, dad. gek., daß man die verdünnte Säure gleichzeitig in an sich bekannter Weise tiefen Temp. aussetzt. Das Extraktionsmittel wird tiefgekühlt u. unter Bewegung desselben u. unter Aufrechterhaltung der tiefen Temp. allmählich mit der wss. Essigsäure versetzt. Als Lösungsm. sind genannt Chlorkohlenwasserstoffe, wie Dichloräthylen, Trichloräthylen, Dichlormethan, Tetrachloräthan, ferner Ester, wie Essigsäureester, u. Acetonöl oder Gemische derselben. (D. R. P. 519 973 Kl. 12o vom 20/3. 1928, ausg. 6/3. 1931.) M. F. MÜLLER.

General Aniline Works Inc., New York, übert. von : **Erwin Hoffa** und **Hans Heyna**, Frankfurt a. M.-Höchst, *5-Halogen-2-cyan-3-amino-1-methylbenzole*. (A. P. 1 774 650 vom 2/8. 1928, ausg. 2/9. 1930. D. Prior. 11/8. 1927. — C. 1929. II. 1474 [F. P. 658 850].) **NOUVEL.**

P. I. Kaminski, U. S. S. R., *Reinigung von technischen Terpinhydraten*, dad. gek., daß die Terpinhydrate vor der Krystallisation mit Terpinolöl gewaschen werden. (Russ. P. 11 133 vom 11/5. 1927, ausg. 30/9. 1929.) **RICHTER.**

Rheinische Kampfer-Fabrik G. m. b. H., Düsseldorf-Oberkassel, *Verfahren zur Herstellung von 1,8-cineolhaltigen Ölgemischen* durch Behandlung von Terpenverb. mit wasserabspaltenden Mitteln, dad. gek., daß Terpinhydrat, Terpin, Terpeneol, Terpinol u. ähnliche Verb., die entweder die gleiche Bruttoz. wie das Cineol, oder einen höheren W.-Geh. als dieses aufweisen, bei Temp. unterhalb 80° mit wasserabspaltenden Mitteln, wie H₂SO₄, H₃PO₄, Hydroxosäuren, Sulfonsäuren u. dgl., behandelt werden. Als Ausgangsstoffe dienen Terpen-KW-stoffe, die sich durch Behandeln mit Säuren in die vorerwähnten Ausgangsstoffe überführen lassen, wie Pinen, Sabinen o. dgl. Die Rk. wird zweckmäßig unter Vakuum durchgeführt u. das entstandene Ölgemisch durch Vakuumdest. event. mit Hilfe von W.-Dampf gewonnen. Die Rk. wird z. B. bei Temp. unterhalb 0° durchgeführt u. das entstandene eucalyptolhaltige Ölgemisch mit Hilfe indifferenten Extraktionsmittel, wie CHCl₃, Toluol u. dgl., aus dem Rk.-Gemisch entfernt. Das Verf. ist durch zwei Beispiele näher erläutert. (D. R. P. 519 447 Kl. 12o vom 16/4. 1929, ausg. 27/2. 1931.) M. F. MÜLLER.

E. Bodnár, Budapest, *Verfahren zur Herstellung von anorganischen Doppelsalzen des Theobromins*, dad. gek., daß man einen wss. Theobrominbrei mit carbonatfreien Alkalihydroxyden behandelt. — 2. daß man eine wss. oder alkoh. Lsg. eines Theobrominalkalis mit dem aus demselben Alkalimetall gebildeten Salz einer anorgan. Säure behandelt u. zur Trockne eindampft. — 3. daß man in die wss. Lsg. eines Theobrominalkalidoppelsalzes, die auch A. enthalten kann, ein Erdalkalichlorid einträgt, den gebildeten Nd. abfiltriert u. trocknet. (Ung. P. 90 123 vom 20/4. 1925, ausg. 16/8. 1930.) **G. KÖNIG.**

X. Farben; Färberei; Druckerei.

A. Maerz, *Der Gebrauch standardisierter Farben*. Vf. tritt im Interesse der gesamten Industrie für eine Standardisierung der Farben ein. (Amer. Dyestuff Reporter 19. 763—72. 8/12. 1930.) **FRIEDEMANN.**

K. L. Schanbacher, *Ameisensäure in der Textilindustrie*. In der Färberei leistet Ameisensäure große Dienste, da sie das gute Egalisieren der Essigsäure mit dem guten Ausziehen der Schwefelsäure verbindet. Stränge läßt sie weich u. gut windbar, Stückware hilft sie gut durchfärben. Bei Mischgeweben von Wolle mit Baumwolle oder Kunstseide läßt Ameisensäure die vegetabil. Faser besser rein als Essigsäure. Besondere Ersparnisse an Färbezeit u. Chrom erzielt man bei Verwendung von Ameisensäure für Chrombeizen. Bei der Seidenschwemmung soll ein Vorbad in verd. Ameisensäure die Seide viel aufnahmefähiger für das Zinnsalz machen. (Amer. Dyestuff Reporter 20. 144—47. 2/3. 1931.) **FRIEDEMANN.**

O. Braun, *Trocken- und Naßwäsche und Acetatseide*. Acetatseide kann entweder mit solchen Lösungsm. die Celluloseacetat nicht auflösen, wie z. B. Bzn. oder Tetrachlorkohlenstoff, oder naß mit verdünnten Alkalien bei Temp. unter 75° gereinigt werden. Das Bügeln kann bei geringerer Temp. vorgenommen werden als bei anderen Textilien. (Dtsch. Färber-Ztg. 67. 136—38. 1/3. 1931.) **FRIEDEMANN.**

F. W. Lake, *Färben und Reinigen. Einige Probleme dieser Industrie*. Das Reinigen und Färben getragener Kleider bietet ganz besondere Schwierigkeiten, weil eine Vielzahl von Faserstoffen vorliegen kann, weil die Ware meist Flecke u. Scheuerstellen hat, u. weil Farbe u. Faser in ungleichmäßiger Weise unter der Einw. von Licht gelitten

haben. Fast immer muß vor dem Neufärben die alte Farbe abgezogen werden, was unschwer mit Hypochlorit oder Hydrosulfit geschehen kann. Belichtete Wolle hat für Farbstoffe größere Affinität als unbelichtete, am günstigsten verhalten sich saure Farben in scharf saurem Bade. Zerstörte Wolle ist nicht wieder herzustellen. Vf. bespricht dann die Verss. über Egalfärben auf verschossenen Stoffen. Dann werden die Reinigungsmittel, Petroleumdestillate u. Chlorkohlenwasserstoffe besprochen. Zum Schluß werden dann die neuzeitlichen Trockenapp. erwähnt. (Journ. Soc. Dyers Colourists 47. 68—72. März 1931.)
FRIEDEMANN.

Valette, *Fasern, die in der Kleiderfärberei hinderlich sind*. Neben der Acetatseide, deren färber. Schwierigkeiten heute als überwunden gelten können, treten neuerdings noch acetylierte Wolle, die sich sauer nicht, aber bas. um so besser färben läßt, u. immunierte (oberflächlich acetylierte) Baumwolle auf. Diese letztere färbt man am besten bas. an. (Rev. gén. Teinture, Impression, Blanchiment, Apprêt 9. 141—43. Febr. 1931.)
FRIEDEMANN.

Chas. E. Mullin, *Einfache Vorsichtsmaßregeln zur Vermeidung von Färbeschwierigkeiten bei carbonisierter Wolle*. Die mit $AlCl_3$ carbonisierte Wolle reagiert sauer; um die Bldg. von Al-Farblacken beim Färben zu verhindern, muß die Wolle mit w. W. u. NH_3 vorbehandelt werden. Vf. gibt Anleitungen zur Best. von $SO_4^{''}$, $Cl^'$ u. $Al^{'''}$ in carbonisierter Wolle. Auch Seifenreste beeinträchtigen saures Färben. (Textile World 79. 986—88. 28/2. 1931.)
H. SCHMIDT.

Noel D. White, *Färben und Schlichten von Kunstseide*. Schilderung des Färbens von Acetatseide, des Zweitönfärbens von Mischgeweben aus Acetat u. Viscose u. der Erkennung der verschiedenen Kunstseidenarten. Das amerikan. Bureau of Standards prüft mit einer Mischung von gleichen Teilen konz. H_2SO_4 u. Jod. Hierbei wird Viscose dunkelblau, Kupferseide hellblau, Nitroseide violett u. Acetat gelb. (Cotton 95. 385—86. Febr. 1931.)
FRIEDEMANN.

A. Crispe, *Stückfärberei von Acetatseide enthaltenden Kunstcrêpe*. Vf. geht auf die Auswahl der Farbstoffe für Gemische von Acetatseide mit Viscoseseide bzw. Naturseide ein. (Rev. univ. Soies et Soies artif. 6. 243—47. Febr. 1931. C. 1931. I. 1971.)
H. SCHMIDT.

—, *Färben von Viscose*. Es werden die Methoden zur Erzielung gleichmäßiger Färbungen, insbesondere mit den *Rigan*-Farbstoffen der GES. F. CHEM. INDUSTRIE. ZU BASEL, erörtert. (Rev. univ. Soies et Soies artif. 6. 287—91. Febr. 1931.)
H. SCHM.

Louis A. Driessen, *Die Ursache der grünlichen Nuance auf Baumwollgeweben, die mit Indigosol O nach dem Dämpfungsverfahren foulardiert sind*. Bei der Anwendung von *Indigosol O* behandelt man das Baumwollgewebe in einem Bade, das Ammonrhodanid, chloresaures Natrium u., als Katalysator, Ammonvanadat enthält. Wendet man zuviel Ammonrhodanid an, oder dämpft man zu h. oder zu lange, so kann als Nebenrk. das Rhodanid zu einem gelben Farbstoff (*Canarin*) oxydiert werden, wodurch die blaue Indigonuance nach Grün gedrückt wird. Um diesen Übelstand zu vermeiden, muß man auf richtige Dosierung des Rhodanids achten, oder es durch das Lactat oder Oxalat ersetzen. (Rev. gén. Teinture, Impression, Blanchiment, Apprêt 9. 139. Febr. 1931.)
FRIEDEMANN.

J. L. Hankey, *Behandlung von Anilinschwarz nach dem Trocknen*. Um mit Anilinschwarz bestimmte Schwarznuancen oder aber stets ein gleiches Schwarz zu erhalten, müssen beim Klotzen, beim Trocknen, Lagern u. Chromieren gewisse Regeln genau eingehalten werden. Vor allem spielt die Temp. des Chromierbades u. der Chromüberschuß eine große Rolle. Nach Vf. sollte man, um nicht ungewünschte Farbschwankungen zu haben, w. chromieren u. keinen oder nur einen möglichst geringen Chromüberschuß anwenden; nach dem Chromen soll man gleich gut spülen. (Journ. Soc. Dyers Colourists 47. 59—68. März 1931.)
FRIEDEMANN.

F. W. Weber, *Cadmiumgelbs und Cadmiumrots*. Cadmiumgelbs werden vielfach durch Fällung gewonnen. Je nach der gewählten Konz. der Lsg., der Fälltemp. u. Fälldauer lassen sich Cadmiumgelbs von hellgelb bis zu dunkelorange erzielen. Außer durch Erhitzen von Cadmiumcarbonat oder Cadmiumoxyd mit überschüssigem Schwefel in einem bedeckten Tiegel kann Cadmiumgelb ferner noch durch Elektrolyse hergestellt werden. Die Cadmiumgelbs besitzen gute Echtheitseigg., sind aber gegen Alkalien nicht beständig, weshalb sie für Fresco- u. Wasserglasmalerei nicht geeignet sind. Da Cadmiumgelb ziemlich teuer ist, wird es vielfach mit Chromgelb, Strontium-, Zink- oder Bariumchromaten verschnitten. Cadmiumrots bestehen aus einer Mischung

von Cadmiumsulfid u. Cadmiumselenid. Sie sind vollkommen lichteucht (Zinnoberersatz) (Drugs, Oils Paints 46. 237—38. Dez. 1930.) SCHEIFELE.

I. G. Farbenindustrie A.-G., *Neue Färberei-Hilfsmittel*. *Igepon A* ist ein neues Waschmittel, das an Waschwrg. der Seife überlegen, nicht kalk- u. säureempfindlich u. ll. ist. *Indigosolseife SP* wird dem Oxydationsbad bei Marineblau auf Wolle zugesetzt; die Reibechtheit der Färbungen wird dadurch sehr verbessert. *Soromin A* ist ein Appretur- u. Weichmachungsmittel für Kunstseide u. Baumwolle. *Reservol B* dient als Reserve unter Indanthrenfärbungen; es ist swl. u. fließt nicht aus, so daß es mit Vorteil statt des älteren leichter l. *Ludigols* verwandt wird. (Dtsch. Färber-Ztg. 67. 182. 22/3. 1931.) FRIEDEMANN.

—, *Neue Farbstoffe und Produkte*. GESELLSCHAFT FÜR CHEM. INDUSTRIE, Basel: *Rosanthren-Brillantorange 4 R* u. *Diazoschwarz M* sind direkte Farbstoffe von guter Waschechtheit. In der neuen Klasse der Chlorantlinlichtfarben LL erscheinen *Chlorantlinchlorubin RNLL* viel lichtechter als die alte Marke *RL*, u. *Chlorantlinlichtgelb 2 RLL* u. *3 RLL*, beide auch gut waschecht. *Chlorantlinlichtblau 3 GLL* eignet sich besonders für Melangen von besonders hoher Lichtechtheit. *Rigangrün G* ist für schwer färbende Viscose bestimmt. — **I. G. FARBENINDUSTRIE AKT.-GES.**: *Indanthrenrot FBB i. Plv.* von vorzüglicher Echtheit für Färberei u. Druck. — SOC. ANON. POUR L'INDUSTRIE CHIM. À ST. DENIS: *Dissol dopp. conc.* ist ein Entfettungs- u. Entfleckungsmittel für Wolle. *Savonnex* dient zum schnellen Verseifen der Spicköle. (Rev. gén. Teinture, Impression, Blanchiment, Apprêt 9. 175—81. Febr. 1931.) FRIEDEMANN.

Stefan Urbasch, *Eine neue Methode zur Darstellung von leuchtendem Zinksulfid*. Die Neuheit des von EINGIG (vgl. C. 1931. I. 1836) beschriebenen Verf. wird bestritten. (Chem.-Ztg. 55. 117. 11/2. 1931.) SCHÖNFELD.

Josef Einig, *Eine neue Methode zur Darstellung von leuchtendem Zinksulfid*. (Vgl. vorst. Ref.) Erwiderung an URBASCH. (Chem.-Ztg. 55. 117. 11/2. 1931.) SCHÖNFELD.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von Netz-, Schaum-, Emulgierungs- und Disglomerierungsmitteln*, darin bestehend, daß man kernhalogenierte Aralkylhalogenide auf arom. oder partiell hydrierte arom. Sulfonsäuren während oder nach deren Sulfonierung zur Einw. bringt, oder daß man die Kondensationsprodd. von kernhalogenierten Aralkylhalogeniden mit arom. bzw. partiell hydrierten arom. KW-stoffen sulfoniert. — Zu 128 Teilen *Naphthalin* u. 233 Teilen *Trichlorbenzylchlorid* läßt man 300 Teile 20%_{ig}. Oleum zulaufen u. rührt bei 70—80° nach, bis das Sulfonierungsprod. w.-l. geworden ist. In der Patentschrift sind noch weitere Beispiele aufgeführt. (D. R. P. 518 408 Kl. 12o vom 31/1. 1928, ausg. 20/2. 1931.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Julius Rath** und **Wilhelm Christ**), *Kaltfärbeverfahren*. (Russ. P. 10407 vom 30/8. 1926, ausg. 31/7. 1929. D. Prior. 23/1. 1923. — C. 1924. I. 2545 [E. P. 210 462].) RICHTER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Albrecht Schmidt**, Frankfurt a. M., und **Ernst Pfeffer**, Frankfurt a. M.-Schwanheim), *Verfahren zur Fixierung von mit Methylcellulose und Küpenfarbstoffen hergestellten Drucken*, darin bestehend, daß man die bedruckten Stoffe mit Salzlösungen, welche Alkali u. Reduktionsmittel enthalten, bei geeigneter Temperatur behandelt. Beispiel: 1 kg eines mit Küpenfarbstoffen u. *Methylcellulose* bedruckten Stoffes wird in einem Gefäß bei geeigneter Temp. in 30 l beispielsweise 30%_{ig}. *Kochsalzlösung*, die mit 225 ccm Natronlauge von 40° Bé u. 180 g Hydrosulfit konz. versetzt ist, bis zur völligen Fixierung des Farbstoffes behandelt, dann gründlich gewaschen u. nach Bedarf geseift. An Stelle von Hydrosulfit können auch andere geeignete Reduktionsmittel u. an Stelle von Kochsalzlösungen andere Salzlsgg., z. B. Sulfat, oder Lsgg. von Salzgemischen verwendet werden. Der teure Dämpfapp. fällt beim vorliegenden Verf. fort, so daß es besonders für weniger kultivierte Länder von Bedeutung ist. (D. R. P. 515 305 Kl. 8n vom 5/1. 1929, ausg. 14/1. 1931.) SCHMEDES.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **Charles J. Sala**, Wilmington, Delaware, *Drucken mit Küpenfarbstoffen*. (A. P. 1 790 950 vom 17/11. 1925, ausg. 3/2. 1931. — C. 1929. I. 2828 [E. P. 302 252].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder **Ludwig Löchner**, Kobe, Japan), *Verfahren zur Erzeugung von Mehrfarbendruckeffekten mittels Estersalzen von Küpenfarbstoffen und Eisfarben*, dad. gek., daß man beim Verf. des Haupt-

patents 513 526 an Stelle von 2,3-Oxynaphthoesäurearyliden β -Naphthol u. andere kupplungsfähige Verb., welche zur Eisfarbenherst. geeignet sind, verwendet, wie 4-Oxynaphthalin-4-phenylketon oder Diacetoacetyl-o-tolidin. (D. R. P. 516 088 Kl. 8n vom 12/9. 1928, ausg. 17/1. 1931; Zus. z. D. R. P. 513 526; C. 1931. I. 1019.) SCHMEDES.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Erzeugung gefärbter Massen*, dad. gek., daß man grobdisperse Farbstoffpulver in wasserlöslichen plast. Massen, die bei Temp. bis zu 110° aus ihnen wss. Lsgg. nicht ausflocken, beispielsweise durch Walzen oder Kneten so fein verteilt, daß die Massen beim Auflösen in Lösungsm., die die Farbstoffe nicht zu lösen vermögen, Lsgg. geben, die auch in Verdünnung bei längerem Stehen die Farbstoffe prakt. nicht absetzen. Als plast. Massen können verwendet werden z. B. die Alkalisalze der durch Erhitzen von aromat. Oxycarbonsäuren mit Aldehyden oder aldehydabspaltenden Mitteln oder durch Erhitzen von Phenolen u. aromat. Carbonsäuren gemeinschaftlich mit Aldehyden oder diese abspaltenden Mitteln erhältlichen alkalilösliche Kunstharze, ferner die durch Kondensation von Phenolen mit Alkalisulfiden oder Polysulfiden hergestellten schwefelhaltigen Verb. Die Farbstoffpräparate können in üblicher Weise zu einer Druckpaste verarbeitet werden u. liefern auf Acetatseide gleichmäßige Drucke von gleicher Farbstärke wie ein Farbstoffteig vom gleichen Farbstoffgeh. (Schwz. P. 139 483 vom 6/11. 1928, ausg. 1/7. 1930. D. Prior. 8/11. 1927.) SCHMEDES.

Internationale Tiefdruck-Gesellschaft m. b. H., Deutschland, *Herstellung von Druckformen, die sich leicht von dem Druckzylinder entfernen lassen*. Die Oberfläche des Druck-(Cu)-Zylinders wird mittels einer Lsg. von HgCl₂ u. KCN amalgamiert u. dann galvan. verkupfert. Nachdem die erforderliche Anzahl Drucke erfolgt ist, kann die dünne Cu-Platte leicht von dem Zylinder abgehoben werden. (F. P. 698 504 vom 14/5. 1930, ausg. 31/1. 1931.) GROTE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Pigmenten*. Ein gefärbtes Mineralsalz wird mit wenigstens zwei weiteren Mineralsalzen der gleichen chem. u. kristallin. Struktur zwecks Bldg. von Mischkristallen vereinigt. Eines der beiden Salze soll einen oberhalb 1,63 liegenden Brechungsindex aufweisen. Beispiel: 104 g Ba(NO₃)₂, 31,6 g KMnO₄ u. 392 g NaMnO₄ werden in 4 l W. gel. Diese Lsg. gibt man zu einer Lsg., bestehend aus: 107,4 g Na₂SO₄, 11,6 g K₂SO₄, 31,6 g KMnO₄ u. 392 g NaMnO₄ in 4 l W. Der Nd. wird dekantiert, mit wenig W. u. danach mit einer geringen Menge Aceton gerührt, filtriert u. getrocknet. Die Mischkristalle enthalten BaSO₄, KMnO₄, NaMnO₄. (E. P. 341 881 vom 16/9. 1929, ausg. 19/2. 1931.) DREWS.

Alexandre Folliet und Nicolas Sainderichin, Frankreich, *Herstellung von Titanweiß*. Ein Gemisch von Ti-haltigen Mineralien, z. B. Ilmenit, mit Koks, Anthrazit wird mit einem auf 750—850° erhitzten Luftstrom behandelt. Das Mineral-Koksgemisch wird in dünnen, langsam fortschreitenden Schichten der Einw. der h. Luft ausgesetzt. (F. P. 698 516 vom 26/5. 1930, ausg. 31/1. 1931.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Leopold Laska und Arthur Zitscher, Offenbach a. M.), *Darstellung von wasserunlöslichen Azofarbstoffen*. (D. R. P. 517 438 Kl. 22a vom 8/5. 1928, ausg. 9/2. 1931. — C. 1930. I. 3246 [F. P. 674 710].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Arthur Zitscher, Offenbach a. M., und Robert Schmidt, Darmstadt), *Darstellung von wasserunlöslichen Azofarbstoffen*. (D. R. P. 518 950 Kl. 22a vom 8/4. 1928, ausg. 27/2. 1931. — C. 1930. I. 1703 [F. P. 672 625].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Arthur Zitscher und Wilhelm Wüterich, Offenbach a. M.), *Behandeln von Azofarbstoffen*. (D. R. P. 518 333 Kl. 22a vom 1/11. 1928, ausg. 16/2. 1931. Zus. zu D. R. P. 508 585; C. 1930. II. 3338. — C. 1930. I. 3245 [E. P. 323 128].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Kondensationsprodukten der Anthrachinonreihe* durch Einw. von alkoh. Alkalilsgg. auf Aminoanthrachinon unterhalb 100° bei Ggw. oxydierend wirkender Mittel. — Z. B. wird 1-Aminoanthrachinon in 25%ig. alkoh. KOH unter Rühren u. Luftdurchleiten am Rückflußkühler erhitzt. Das Rk.-Prod. wird aus Anilin umkristallisiert. Braunes Prod., 1. in konz. H₂SO₄ mit gelber Färbung, daneben entsteht ein in rotbraunen Blättchen kristallisierendes Prod., wl. in organ. Lösungsm., 1. in H₂SO₄ mit grünblauer Farbe. — In gleicher Weise lassen sich 2-Aminoanthrachinon oder 1-Aminoanthrachinon-2-sulfonsäure umwandeln. Die Kondensationsprodd. sollen als Zwischenprodd. zur Herst.

von Farbstoffen Verwendung finden. (F. P. 653 614 vom 30/4. 1928, ausg. 23/3. 1929. D. Prior. 2/5. 1927.)

ALTPETER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, übert. von: **Franz Ackermann**, Binningen b. Basel, und **Carl Apotheker**, Arlesheim b. Basel, Schweiz, *Herstellung von Anthrachinonderivaten*. (A. P. 1 792 348 vom 19/12. 1929, ausg. 10/2. 1931. Schwz. Prior. 29/12. 1928. — C. 1930. II. 3859 [F. P. 687 299].) FRZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Georg Rösch**, Köln-Mülheim), *Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe* nach D. R. P. 518 017, darin bestehend, daß man hier 2 Moll. eines α -Aminoanthrachinons mit 1 Mol. Naphthalin-2,7-dicarbonsäure bzw. ihren von Hydroxylgruppen freien Derivv. in geeigneter Weise zur Umsetzung bringt. — Beim Erhitzen von α -Aminoanthrachinon in Nitrobenzol mit Naphthalin-2,7-dicarbonsäuredichlorid, aus der Dicarbonsäure u. PCl_5 , farblose Nadeln aus Bzn., F. 146°, erhält man einen Baumwolle aus der Küpe echt grünstichiggelb färbenden Küpenfarbstoff. Aus 4-Methoxy-1-aminoanthrachinon u. Naphthalin-2,7-dicarbonsäuredichlorid erhält man einen Baumwolle orange färbenden Küpenfarbstoff. Der Farbstoff aus 4-Benzoylamino- α -aminoanthrachinon u. Naphthalin-2,7-dicarbonsäuredichlorid färbt rot. (D. R. P. 520 088 Kl. 22b vom 13/9. 1929, ausg. 7/3. 1931.) Zus. zu D. R. P. 518 017; C. 1931. I. 2543.)

FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Carl Taube**, Leverkusen, **Ludwig Zeh**, Wiesdorf, und **Josef Hilger**, Köln-Mülheim), *Darstellung saurer Anthrachinonfarbstoffe*. (D. R. P. 517 276 Kl. 22b vom 25/7. 1929, ausg. 3/2. 1931. — C. 1931. I. 1682 [E. P. 339 266].)

FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Rudolf Müller** und **Ernst Honold**, Frankfurt a. M.-Fechenheim), *Herstellung von sauer färbenden Wolfarbstoffen der Anthrachinonreihe*. (D. R. P. 518 229 Kl. 22b vom 18/3. 1928, ausg. 13/2. 1931. — C. 1930. I. 2019 [F. P. 671 584].)

FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Georg Kränzlein**, Frankfurt a. M.-Höchst, und **Robert Welde**, Frankfurt a. M.), *Darstellung von Abkömmlingen des Naphthazarins* nach D. R. P. 507 347, dad. gek., daß die dort erhältlichen Kondensationsprod. einem Oxydationsprozeß unterworfen werden. — Hierdurch wird die Lichtechtheit dieser Farbstoffe verbessert. Der aus Naphthazarinzwischenprod. durch Kondensation mit Form- oder Acetaldehyd hergestellte Farbstoff wird in H_2SO_4 mit NaNO_2 oxydiert. Man kann die Oxydation auch mit Hypochlorit oder MnO_2 u. H_2SO_4 ausführen. (D. R. P. 520 089 Kl. 22b vom 5/9. 1929, ausg. 7/3. 1931. Zus. zu D. R. P. 507 347; C. 1931. I. 530.)

FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Küpenfarbstoffen*. Die durch Kondensation des Dianhydrids der 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure oder der Säure selbst mit o-Diaminen oder ihren Salzen erhältlichen Küpenfarbstoffgemische der Isomeren trennt man durch Behandeln mit konz. H_2SO_4 bei etwa 90–100°, Abkühlen, Filtrieren von dem Ausgeschiedenen u. Behandeln des Filtrats u. des ausgeschiedenen festen Körpers mit W. Das durch Kondensation von 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure mit 2 Moll. o-Phenylendiamin erhaltliche Gemisch der Isomeren der 1,4,5,8-Naphthoylendibenzimidazole behandelt man unter Rühren mit H_2SO_4 u. kühlt durch Zusatz von solchen Mengen Eis, daß die Temp. nicht über 30–35° hinausgeht u. bis die Fällung des weniger l. Teils beendet ist. Nach dem Filtrieren vermischt man das ausgeschiedene Filtrat mit Eis, filtriert, wäscht u. trocknet, der erhaltene Farbstoff färbt Baumwolle aus der Küpe lebhaft orange. Der aus dem schwefelsauren Filtrat durch Zusatz von Eis abgeschiedene Farbstoff färbt Baumwolle blautichigrot. Das durch Kondensation von 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure mit 2 Moll. 4-Äthoxyphenylendiamin erhaltliche Gemisch der isomeren 1,4,5,8-Naphthoylen-4',4''-diäthoxydibenzimidazole liefert nach der Trennung mit H_2SO_4 einen Baumwolle rötlichbraun u. einen violettbraun färbenden Küpenfarbstoff. (E. P. 341 357 vom 15/4. 1930, ausg. 5/2. 1931. D. Prior. 15/4. 1929.)

FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Wilhelm Eckert** und **Otto Braunsdorf**, Frankfurt a. M.-Höchst), *Darstellung von Küpenfarbstoffen*. (D. R. P. 517 195 Kl. 22e vom 19/6. 1928, ausg. 26/2. 1931. — C. 1930. I. 597 [E. P. 313 887].)

FRANZ.

Scottish Dyes Ltd., Grangemouth, Schottland, übert. von: **James Morton**, **James Ioor Morgan Jones** und **Birkett Wylam**, Lancaster, und **John Edmund Guy Harris**, Carlisle, England, *Herstellung von beständigen wasserlöslichen Derivaten*

von Küpenfarbstoffen. (A. P. 1 790 759 vom 26/10. 1925, ausg. 3/2. 1931. E. Prior. 1/11. 1924. — C. 1926. II. 2359 [E. P. 251 491.] FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Hans Grotowsky, Uerdingen), Herstellung farbiger Kondensationsprodukte unter Weiterbildg. des Verf. des Hauptpat., dad. gek., daß man hier an Stelle von 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon andere Pyrazolone oder andere heterocycl. Verbb. mit reaktionsfähiger Methylengruppe auf Benzylidenimine in saurer wss. Lsg. einwirken läßt. — Z. B. wird *Barbitursäure* mit *p*-Diäthylaminobenzaldehyd (I) in W. unter Zugabe von *Anilin* (II) u. Eg. 36 Stdn. verrührt, wobei ein rotes Kondensationsprod. entsteht. — Aus *Rhodaninsäure*, *Benzaldehyd-2-sulfonsäure* u. II in verd. CH₃COOH entsteht ein gelbliches Kondensationsprod. — Löst man 1-Methyl-5-pyrazolon u. *p*-Diäthylaminobenzylidenanilin (III) in verd. HCl u. setzt dann Na-Acetatlg. zu, so fällt 3(4)-[4'-Diäthylaminophenyl]-1-methyl-5-pyrazolon als feurig rotgelber Nd. — Aus I, 1-[4'-Sulfonsäure-2'-methyl]-phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure u. *p*-Toluidin entsteht ein bräunlichgelbes kristallin. Prod. — Aus I-[4'-Sulfonsäure]-phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure u. III in verd. CH₃COOH fällt zunächst ein braunes Harz, das beim Rühren in gelbe Kryställchen übergeht. — *Sulfazon* liefert mit *p*-Dimethylaminobenzaldehyd u. II in verd. CH₃COOH ein rötlich-gelbes Prod. — Versetzt man eine Lsg. von *Benzaldehyd* u. II in konz. HCl nach Zugabe von verd. CH₃COOH mit *Indoxyl-K*, so erhält man *Benzalindoxyl*, braungelbe Krystalle, F. 175°. Die Verbb. können, soweit sie SO₃H- oder COOH-Gruppen enthalten, als *Wollfarbstoffe* dienen. (D. R. P. 519 051 Kl. 12 p vom 7/6. 1928, ausg. 23/2. 1931. Zus. zu D. R. P. 514421; C. 1931. I. 1013.) ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Ernst Runne und Ernst Fischer, Frankfurt a. M.-Höchst), Herstellung von indigoiden Farbstoffen, dad. gek., daß man 5,6-Benzo-7-alkoxyoxythionaphthene oder ihre Substitutionsprodd. oxydiert oder diese Oxythionaphthene oder ihre 2-Derivv. mit Verbb. kondensiert, die mit Oxythionaphthenen oder deren 2-Derivv. zu kuppeln vermögen. — 1-Äthoxy-naphthalin-2-thioglykol-3-carbonsäure kocht man mit Essigsäureanhydrid u. wasserfreiem Na-Acetat, das erhaltene acetylierte Oxythionaphthen verseift man mit 10%ig. NaOH u. fällt durch HCl. Durch Oxydation der alkal. Lsg. des 5,6-Benzo-7-äthoxyoxythionaphthens mit Ferricyankalium erhält man den 5,6,5',6'-Dibenzo-7,7'-diäthoxythioindigo, er färbt die Faser aus der Küpe reinblau. Die h. filtrierten Lsgg. von 5,6-Benzo-7-äthoxyoxythionaphthen in Chlorbenzol u. 4'-Dimethylamino-2-anil des 4,5-Benzoxythionaphthens in Chlorbenzol gibt man h. zusammen u. kocht unter Rückfluß, der erhaltene Küpenfarbstoff färbt blau. Verwendet man das *Anil* des aus 8-Chlor-naphthalin-1-thioglykolsäure erhaltenen *Chlornaphthoxythiophens*, so entsteht ein Baumwolle dunkelblau färbender Küpenfarbstoff. Das α -Chlorid des 4-Methyl-5-chlor-7-methoxyisatins gibt in Chlorbenzol mit 5,6-Benzo-7-äthoxyoxythionaphthen in Chlorbenzol einen Baumwolle grünstichigblau färbenden Küpenfarbstoff. (D. R. P. 519 747, Kl. 22e vom 16/7. 1929, ausg. 4/3. 1931.) FRANZ.

General Aniline Works, Inc., New York, übert. von: Karl Thiess, Theodor Meissner und Hans Heyna, Frankfurt a. M., Herstellung von Küpenfarbstoffen der *Indigoreihe*. (A. P. 1 792 130 vom 22/1. 1929, ausg. 10/2. 1931. D. Prior. 7/2. 1928. — C. 1929. II. 224 [E. P. 305 592].) FRANZ.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware, übert. von: Herbert A. Lubs und Joseph G. Dinwiddie, Penns Grove, New Jersey, *Violette indigoide Küpenfarbstoffe*. Man kondensiert Dibrom- oder Monochlorisatin- α -chlorid mit 4-Chlor-6-methyl- oder 5-Chlor-7-methyl-3-oxythionaphthen; die so erhaltenen Farbstoffe liefern sehr lebhaft violette Färbungen. Man kondensiert 5,7-Dibromisatin- α -chlorid mit 5-Chlor-7-methyl-3-oxythionaphthen. Einen etwas roter färbenden Farbstoff erhält man mit 4-Chlor-6-methyl-3-oxythionaphthen. Ähnliche Farbstoffe erhält man mit 5-Chlorisatin- α -chlorid. (A. P. 1 792 648 vom 29/3. 1927, ausg. 17/2. 1931.) FRANZ.

General Aniline Works, Inc., New York, übert. von: Karl Schirmacher, Karl Zahn, Erwin Hoffa und Hans Heyna, Höchst a. M., Herstellung von *Thioindigo-farbstoffen*. (A. P. 1 790 843 vom 1/8. 1924, ausg. 3/2. 1931. D. Prior. 17/9. 1923. — C. 1925. I. 1020 [E. P. 222 094].) FRANZ.

Kurt Charisius und Erich Kindscher, Die Reaktionen anorganischer basischer Farbkörper mit Leinöl. (Mittteilg. aus d. Staatl. Materialprüfungsamt zu Berlin-Dahlem.) Berlin: VDI-Verl. 1931. (28 S.). 4^o = Fachausschuß f. Anstrichtechnik beim Verein dt. Ingenieure u. Verein dt. Chemiker. H. 10. nn. M. 4.—

XI. Harze; Lacke; Firnis.

Erich Stock, *Die Soligentrockenstoffe und ihre Anwendung in der Lack- und Firnisindustrie*. Es wurde die Trockenwrkg. der *Soligene (Metall-Naphthenate)* im Vergleich zu *Resinaten* bei gleichem Metallgeh. untersucht. Beide Siccative sind in der Trockenwrkg. gleich befunden worden. (Seifensieder-Ztg. 58. 144—45. 26/2. 1931.) SCHÖNFELD.

V. H. Turkington, R. C. Shuey und W. H. Butler, *Phenolharze in Öllacken*. Vff. besprechen die neueren Phenolkondensationsprodd. der Bakelite Corporation, welche ohne Mitverwendung von Kolophonium oder anderen inakt. Bestandteilen in trocknenden Ölen l. sind. Um über die Eigg. der unter Verwendung dieser Phenolharze hergestellten Öllacke Aufschluß zu gewinnen, haben die Vff. eine Reihe von Lackkombinationen untersucht, u. zwar ausgehend vom reinen Phenolharz-Holzöllack mit steigenden Zusätzen von Harzester bis zum reinen Harzester-Holzöllack. Die Resultate dieser Unters. lassen sich dahin zusammenfassen, daß mit steigendem Geh. an Phenolharz 1. die Trockenzeit rasch abnimmt, 2. die Härte der Lackfilme zunimmt, 3. die Elastizität sich erhöht, 4. die Außenbeständigkeit u. Haltbarkeit erhöht wird u. 5. die Alkalifestigkeit u. Beständigkeit gegen sd. W. verbessert wird. (Ind. engin. Chem. 22. 1177—80. 1/11. 1930.) SCHEIFELE.

E. M. James, *Die Klärzentrifuge in der Lackindustrie*. Anwendungsmöglichkeiten der Zentrifuge, besonders der Sharpleszentrifuge. (Drugs, Oils Paints 46. 233—34. Dez. 1930.) SCHEIFELE.

William Koch, *Celluloselackstudien. I. Abreibbarkeitsprobe für Nitrocelluloselacke*. Das Verf. von SWARD, wobei loser Sand unter Wrkg. der Schwerkraft durch ein Glasrohr auf den zu prüfenden Anstrich fällt, läßt sich dadurch beschleunigen, daß man das Schleifmittel unter Druckluft auf den Anstrich einwirken läßt. Vff. hat eine entsprechende Apparatur entwickelt, wobei die Druckluft durch ein Glasrohr zugeführt wird, welches mit dem nach unten gebogenen Ende in das Fallrohr eingeschmolzen ist. Auf dem unter Neigung von 45° aufgestellten Lackfilm erzeugt das Schleifmittel ein scharf begrenztes ellipt. Schürfbild, welches von der Rückseite durch kleine Glühlampe beleuchtet wird. Als Abreibbarkeitsfaktor gilt der Quotient (verbrauchtes Schleifmittel in g)/(Filmdicke in cm × 1000). Dimensionen von Fallrohr u. Luftzuführungsrohr sind auf die Genauigkeit der Messung ohne Einfluß. Als Schleifmittel dient Carborundumpulver von 170—200 Maschen pro Zoll Feinheit. Filme müssen gleichmäßige Schichtdicke besitzen. Auftragen des Lackes am besten durch Aufschleudern. Filmdicke muß mit Mikrometer an mindestens vier Stellen ausgemessen werden. Vff. hat festgestellt, daß Alter der Lackfilme ohne Einfluß ist, falls diese nicht mehr als 0,0015—0,0025 cm Dicke besitzen u. mindestens 24 Std. durchgetrocknet waren. Luftdruck muß konstant gehalten werden. Schwankungen der Lufttemp. durch Mitunters. einer bekannten Vergleichsprobe ausschalten. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 2. 407—09. 15/10. 1930.) SCHEIFELE.

Maaß, Kempf, Liebreich, Wiederholt, Garre, Duffek und Peters, *Zur Bestimmung der Ritzhärte*. Wegen der Schwierigkeiten, bei der Best. der „Anritzhärte“ den Anfangspunkt festzulegen, sind Vff. dazu übergegangen, statt dessen die „Durchritzhärte“ zu bestimmen, d. h. die Messung der Ritzlänge in der Durchsicht, wobei als Haltepunkt der Punkt gilt, wo der Film soeben völlig bis auf die Glasunterlage durchgeschnitten ist. Da die Lage dieses Punktes von der Filmdicke abhängig ist, muß auch diese mittels Meßuhr bestimmt werden. (Jahresber. Chem.-techn. Reichsanstalt 8. 171—72. 1930.) GRIMME.

Hermann Gammay, Deutschland, *Kolophonium*. Zur Herst. eines Kolophoniums aus Gemme (Terpentin), das wenig „Resene“ enthält, wird das Coniferenharz im Vakuum mit gesätt. W.-Dampf dest., u. zwar bei einer unterhalb 110° liegenden Temp. Es werden so aus 100 kg Gemme 72 kg fast farbloses Kolophonium, das arm an Resenen ist, u. 27 kg farbloses *Terpentinöl* erhalten. (F. P. 690 988 vom 3/3. 1930, ausg. 29/9. 1930.) R. HERBST.

H. Römmler A.-G., Berlin, *Preßfähige Masse. Thioharnstoff, Harnstoff u. CH₂O*, u. zwar nicht mehr als 1 Mol Harnstoff auf 1 Mol Thioharnstoff läßt man aufeinander einwirken, wobei mindestens 2 Reaktionskomponenten auf 100° erhitzt werden. Das beim Abkühlen des Reaktionsprod. sich ausscheidende Harz wird bei Berührung mit W. oder wss. Lsgg. in ein Pulver übergeführt. — Z. B. erhitzt man 100 Gewichtsteile Thioharnstoff, 51,3 Gewichtsteile Harnstoff u. 142 Gewichtsteile 40%ig. CH₂O 1½ Stdn.

am Rückfluß bei 100° u. gießt das Prod. in k. W., wobei man ein Pulver erhält, das sich, gegebenenfalls nach Zugabe von Füllstoffen, h. verpressen läßt. (Schwz. P. 141 793 vom 16/3. 1928, ausg. 16/10. 1930. Oe. Prior. 25/3. 1927. Zus. zu Schwz. P. 137 745; C. 1928. II. 1155.) SARRE.

Kurt Ripper, Berlin, *Preßfähige Masse in Pulverform*. Ein Gemisch von Dicyandiamid u. Harnstoff oder Thioharnstoff oder Phenol wird mit CH₂O, vorzugsweise in folgenden Mengenverhältnissen: auf 1 Mol Dicyandiamid 1 Mol Harnstoff u. 2 Mol CH₂O, bzw. auf 1 Mol Dicyandiamid 1 Mol Thioharnstoff u. 2 Mol CH₂O, bzw. auf 1 Mol Dicyandiamid 2 Mol Phenol u. 3 Mol CH₂O, so lange erhitzt, bis ein sich beim Abkühlen der Reaktionsmischung ausscheidendes hydrophobes Harz entstanden ist, das durch Berührung mit W. in Pulver übergeführt wird. — Z. B. werden 100 Gewichtsteile Dicyandiamid u. 71 Gewichtsteile Harnstoff in 200 Gewichtsteilen 40%ig. CH₂O gel. u. etwa 2 Stdn. am Rückfluß erhitzt, worauf das Reaktionsprod. in W. gegossen wird. Das Pulver kann nach Zugabe von Füllstoffen, insbesondere von Faserstoffen, zu Formkörpern aller Art verpreßt werden. (Schwz. PP. 141 794, 141 795, 141 796 vom 16/3. 1928, ausg. 16/10. 1930. Oe. Prior. 18/3. 1927. Zus. zu Schwz. P. 138 323; C. 1928. II. 1618.) SARRE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Martin Luther**, Mannheim, und **Claus Heuck**, Ludwigshafen a. Rh., *Herstellung von Harnstoff-Formaldehydkondensationsprodukten*. (A. P. 1 791 062 vom 3/10. 1927, ausg. 3/2. 1931. D. Prior. 8/10. 1926. — C. 1929. I. 2709 [F. P. 643 104].) M. F. MÜLLER.

Harvel Corp., Newark, New Jersey, V. St. A., *Verfahren zur Herstellung eines trocknenden Öles aus Acajounußschalenöl*. (D. R. P. 518 424 Kl. 22h vom 4/6. 1927, ausg. 18/2. 1931. A. Prior. 8/6. u. 6/8. 1926. — C. 1927. II. 2121 [E. P. 272 509]. 2720 [E. P. 275 574].) ENGEROFF.

Staatlicher Trust „Lakokrask“, U. S. S. R., *Herstellung von Firnisersatz. Leinöl wird in üblicher Weise mit Chlorschwefel behandelt u. darauf mit Siccativen u. Bzn. vermischt*. (Russ. P. 11 129 vom 9/4. 1927, ausg. 30/9. 1929.) RICHTER.

Wissenschaftliche Versuchsfabrik des Moskauer Technikums für die Fettindustrie, U. S. S. R. (Erfinder: K. I. Tzirkow und W. A. Roshdestwenski), *Vorrichtung zum kontinuierlichen Kochen von Firnis*. (Russ. P. 11 030 vom 6/9. 1926, ausg. 30/9. 1929.) RICHTER.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, *Herstellung von N,N-Thioderivaten von Aminen*. Zu dem Ref. nach E. P. 331 016; C. 1930. II. 2049 ist nachzutragen, daß die N,N-Thioderivv. von Aminen R·R¹·N·S·S·N·R·R¹ in der Kautschukindustrie Verwendung finden sollen. (D. R. P. 519 449 Kl. 12q vom 30/3. 1930, ausg. 27/2. 1931. E. Prior. 18/4. 1929.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Carl Krauch** und **Martin Müller-Cunradi**, Ludwigshafen a. Rh., *Herstellung von Kohlenwasserstoffen*. (Can. P. 278 741 vom 2/6. 1927, ausg. 20/3. 1928. — C. 1928. I. 2753 [F. P. 634 857].) DERSIN.

Laszlo Auer, Budapest, *Herstellung kautschukartiger Produkte aus Isokolloiden mit ungesätt. Bindungen*. Bei der Herst. von Emulsionen gemäß E. P. 318 562 setzt man den hochmolekularen Säuren, fetten Ölen, Fettsäuren usw. Proteine, Kohlenhydrate u. harzartige Substanzen zu u. schlägt dieselben auf den emulgierten Substanzen durch Zusatz von Fällungsmitteln nieder. Fällungsmittel für Proteine wie Casein sind Na₂SO₄, CdJ₂, NaCl, HgCl₂, ZnBr₂; für Peptone CdJ, HgCl₂, ZnCl₂; für Gelatine CdJ₂, Na₂SO₄, Ba(CNS)₂, HgCl₂. Als Kohlenhydrate verwendet man Stärke, als Harz Stearinsäure. Die Emulsionen können der üblichen Behandlung mit Gasen, Elektrolyten, Vulkanisiermitteln unterworfen werden. — 100 Teile chines. Holzöl u. 5 Teile NaHSO₄ werden langsam auf 250° u. 2 Stdn. auf 250—260° erhitzt, wobei eine klebrige, braune feste M. erhalten wird. 100 Teile des modifizierten Prod. werden geschmolzen u. mit 2 Teilen Stearinsäure gemischt. Man emulgiert mit 300 Teilen W. bei 70° unter Rühren, gibt 2 Teile Stearinsäure u. 4 Teile Casein zu u. nach Emulgierung derselben 7,5 Teile Na₂SO₄ als Fällmittel u. behandelt unter starkem Rühren in Ggw. von Luft bei 70° ca. 2—3 Wochen unter Bestrahlung mit ultravioletem Licht. Das Koagulat mit HCOOH ist eine leichtbraune Paste. Die Emulsionen können zum Imprägnieren von Textilsachen als Zusatz zu Kautschukmilch u. zusammen mit der-

selben verwendet werden; sie können koaguliert, konzentriert getrocknet, elektro-phoret. behandelt, ultrafiltriert oder zum Tauchen verwendet werden. (E. P. 341 490 vom 8/7. 1929, ausg. 12/2. 1931. Zus. zu E. P. 318 562; C. 1930. I. 4244.) PANKOW.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Kautschukreifen*. Man verwendet zum Unterbau Naturkautschuk, der sich leichter verarbeiten läßt, u. als Laufdecke *Polymerisate des Butadiens* evtl. in Mischung mit anderen Butadien-KW-stoffen. Diese Polymerisate zeigen einen größeren Widerstand gegen Abreibung. — Man nimmt zum Unterbau eine Mischung von 100 Teilen Naturkautschuk, 30 Teilen Ruß, 5 Teilen ZnO, 4 Teilen Kienteeröl, 2 Teilen Stearinsäure, 3 Teilen S, 1 Teil Mercaptobenzothiazol u. als Laufdecke eine Mischung von 100 Teilen eines Butadien-polymerisats, das mit Na in Ggw. geringer Mengen eines Lösungsm. erhalten wurde, 70 Teile Ruß, 6 Teile Stearinsäure, 1 Teil Alterungsschutz, 1 Teil S u. 1 Teil Beschleuniger. Man bringt die Laufdecke auf den Unterbau u. vulkanisiert 90 Min. bei 140°. (F. P. 37 663 vom 29/11. 1929, ausg. 14/1. 1931. Zus. zu F. P. 660 634; C. 1929. II. 2836.) PANKOW.

Syndicat Franco-Neerlandais, Paris (Erfinder: C. Danier), *Regenerierung von Kautschuk*. (Russ. P. 10 456 vom 18/4. 1927, ausg. 31/7. 1929. — C. 1928. I. 122 [E. P. 276 626].) RICHTER.

Anode Rubber Co., Ltd., London, *Verfahren zum Überziehen oder Imprägnieren von Stoffen aller Art mit Gummi oder anderem Material*, das aus einer wss. Dispersion niedergeschlagen wird, darin bestehend, daß der zu imprägnierende Stoff vor dem Niederschlagen des Imprägniermittels mit einer wss. Dispersion desselben Mittels benetzt wird, z. B. von natürlichem oder künstlichem Gummi, Guttapercha, Balata, denen auch noch andere Zusätze beigefügt sein können. (E. P. 304 157 vom 10/8. 1927, ausg. 13/3. 1929.) M. F. MÜLLER.

Anode Rubber Co. Ltd., London, *Verfahren zur Beeinflussung der Stärke eines aus Dispersionen von Kautschuk oder kautschukartigen Stoffen mittels des elektrischen Stromes an einer Niederschlagsoberfläche erzeugten Niederschlages*, dad. gek., daß in den Stromweg zwischen Kathode u. Anode ein elektr. Leiter erster Klasse als Schirm eingeschaltet wird, der in keiner metall. leitenden Verb. mit der Stromquelle steht. Bei Verwendung eines Diaphragmas zwischen Kathode u. Anode wird der Schirm zweckmäßig zwischen Diaphragma u. Kathode angeordnet. Bei Verwendung einer gekrümmten Anode nimmt man einen ähnlich gekrümmten Schirm, dessen Abstand von der Anode mit Abnahme des Abstandes der einzelnen Stellen der Anodenoberfläche von der Kathode allmählich zunimmt. Man erhält auf diese Weise auf gekrümmten Anoden gleichmäßige Kautschuküberzüge. (D. R. P. 518 687 Kl. 39b vom 2/11. 1927, ausg. 19/2. 1931. E. Prior. 16/3. 1927.) PANKOW.

J. Houdry et Fils, Frankreich, *Mittel zum Verschließen von Löchern in Fahrradreifen*. (F. P. 552 167 vom 18/10. 1921, ausg. 25/4. 1923. — C. 1924. II. 2615 [D. R. P. 403 131].) DREWS.

J. Houdry et Fils, Frankreich, *Mittel zum Verschließen von Löchern in Fahrradreifen*. Statt des Gemisches aus bas. Stoffen mit schwachen Säuren wird das entsprechende neutrale Salz zugesetzt. (F. P. 30 386 vom 17/12. 1924, ausg. 7/5. 1926. Zus. zu F. P. 552 167; vorst. Ref.) DREWS.

Isidore Sender, Schaerbeck-Brüssel, *Selbsttätiges Schlauchdichtungsmittel*. Man verwendet ein Gemisch beispielsweise folgender Zus.: 100 Teile W., 5 Teile Gelatine, 5 Teile Glucose, 20 Teile Glycerin, 2 Teile Nitrobenzol, 5 Teile Graphit, 10 Teile Asbest, 10 Teile gepulverten vulkanisierten Kautschuk, 3 Teile Glaswolle. Man gibt davon etwa 1 kg in einen gewöhnlichen Luftschauch. (Schwz. P. 138 880 vom 17/12. 1928, ausg. 2/6. 1930. Belg. Prior. 27/12. 1927.) PANKOW.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Dichtungsmittel*. Als wasserfestes Dichtungsmittel sowie als Verkleidungsmaterial verwendet man die nicht destillierbaren u. nicht elast. *Polymerisate der Butadien-KW-stoffe* zusammen mit anderen Stoffen wie *Naturkautschuk*. — Man erhitzt in geeigneter Form 100 Teile Butadien-polymerisat, das in Ggw. von Na u. Lösungsmm. erhalten wurde, 1 Teil Alterungsschutz, 50 Teile Ruß, 5 Teile Kienteeröl, 3 Teile Faktis, 3 Teile S, 1 Teil Beschleuniger 50 Min. auf 140°. (F. P. 37 652 vom 23/11. 1929, ausg. 14/1. 1931. D. Prior. 24/9. 1929. Zus. zu F. P. 667 299; C. 1930. II. 320.) PANKOW.

XV. Gärungsgewerbe.

G. Mezzadrolì und P. Veremeenco, *Einige Ursachen der Einflüsse auf die Ausbeuten der Luftheife aus Melasse*. (Vgl. C. 1930. II. 1919.) Rübenmelasse ist ein besserer Nährboden als Zuckerrohrmelasse. Die Ausbeuten werden erhöht durch reichliche Luftzufuhr, reichliche Aussaat, Phosphatzusatz, leichtes Ansäuern, Stickstoffgeh., geeignete Verdünnung der Maische. A.-Zusatz setzt die Ausbeute herab. Durch Zusatz von akt. Kohle erhält man sehr helle Hefesorten, aber die Ausbeuten sinken. (Atti III^o Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Firenze e Toscana 1929. 576—79. 1930.) WEISS.

—, *Moderne Methoden der Bierbrauerei*. Kurze Beschreibung einer engl. Großbrauerei mit Illustrationen. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 7. 59—66. Febr. 1931.) KOLBACH.

L. R. Bishop, *Schwedische Brauwissenschaft*. Besprechung der im „Svenska Bryggare Föreningens Månadsblad“ während der letzten Jahre erschienenen Arbeiten. (Journ. Inst. Brewing 37. 115—18. März 1931.) KOLBACH.

H. Lüers und J. Stauber, *Über den Gerbstoff der Gerstenspelze*. Durch Modifikation der Darstellungsmethoden wurden Gerbstoffe erhalten, die entweder in k. W. oder in sehr verd. A. oder in Ä. l. sind. Es bleibt festzustellen, ob es sich dabei um verschiedene Individuen oder um Modifikationen ein u. desselben Gerbstoffes handelt. Außer dem Gerbstoff wurden aus den Spelzen widerwärtig schmeckende Bitterharze gewonnen, die in die Klasse der Lipotide gehören. Von den Komponenten wurden Ölsäure, Palmitinsäure u. Parasitosterin isoliert. — Auf Grund seiner Eigg. u. seiner Komponenten kann der Spelzengerbstoff in eine Gruppe wenig bekannter Gerbstoffe eingereiht werden, zu der z. B. der Quebrachogerbstoff u. der aus Pistacia u. Rumex gehören. — Die brautechn. Bedeutung des Spelzengerbstoffs beruht auf seiner mehr oder weniger vollständigen Fällbarkeit mit Eiweißstoffen (Biertrübungen!) u. auf seinem Einfluß auf die Farbe von Würze u. Bier. Beim Erhitzen des Gerbstoffs auf höhere Temp. tritt unter Rotfärbung Phlobaphenbdg. ein, wobei die Wasserlöslichkeit verloren geht. Durch kräftiges Ausdarren des Malzes kann demnach die Menge des l. Gerbstoffes verringert werden. (Wchschr. Brauerei 48. 93—96. 103—05. 117—20. 21/3. 1931. München, Techn. Hochschule.) KOLBACH.

H. Fink, *Erwiderung auf die Bemerkungen zu unserer Arbeit „Gerbstoffstudien II“*. Erwiderung auf die Kritik von HEINTZ (C. 1931. I. 2130) betreffend die Arbeit von FINK u. RIEDEL (C. 1931. I. 1031). (Wchschr. Brauerei 48. 90—91. 28/2. 1931.) KOLB.

P. Petit, *Die Bierfilterfrage*. Bei der Filtration des Bieres sollen neben den trübenden Stoffen auch die Hefezellen zurückbehalten werden, ohne daß der Schaum u. die Vollmundigkeit leiden. Unter diesem Gesichtspunkt werden verschiedene Filtertypen besprochen u. Verbesserungsvorschläge gemacht. (Brasserie et Malterie 20. 353—58. 20/2. 1931.) KOLBACH.

—, *Die Herstellung von Alkohol aus Holzabfällen nach dem Druckdestillationsverfahren*. Wasserfreier A. bietet als Motorentreibstoff erhebliche Vorteile vor dem üblichen 96%ig. Sprit. Die Rektifikation von wasserhaltigem A. gelang MERCK durch Verwendung von CaO, YOUNG durch Dest. mit Bzl. Bessere Ausbeuten erzielt man ebenfalls durch Destillieren mit Bzl., bei Anwendung der Rektifiziersäule nach von KEUSSLER. Das Verf. eignet sich besonders für Fabriken, die Sprit aus Holz darstellen. (Brennstoff- u. Wärmewirtschaft 13. 45—46. März 1931.) FRIEDEMANN.

A. Kreutz und H. Stellwag, *Zusammensetzung der Moste und Weine des Jahres 1929 aus dem Weinbaugebiet der Hessischen Provinz Starkenburg*. Jahresbericht über den quantitativ geringen, qualitativ günstigen Jahrgang. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 60. 592—95. Dez. 1930. Darmstadt, Hess. Chem. Prüfungsstat.) GROSZFELD.

Karl Sichert, *Spritzigmachen von Obstweinen durch Umgärung*. Prakt. Angaben zur Erzeugung eines spritzigen Geschmacks durch Umgärung nach Zuckerzusatz mit Reinhefen, statt der Imprägnierung mit CO₂ unter Druck, deren Ergebnis weniger günstig ist. (Konserven-Ind. 18. 152—54. 26/2. 1931. Weihenstephan, Hochsch. f. Landwirtschaft u. Brauerei.) GROSZFELD.

Erhard Donath, *Süßmoste und Konservierungsmittel*. Der größte Teil der Süßmoste wird ohne Konservierungsmittel erhalten, weshalb letztere als unnötig zu erachten u. mit Recht verboten sind. (Konserven-Ind. 18. 152. 26/2. 1931. Dresden, Verband d. deutschen Süßmostkellereien.) GROSZFELD.

R. Saar, *Vereinfachte Berechnung der Stammwürze in Bier*. Statt der BALLING-

schen Formel: $St = [100(E + 2,0665 A)]/[100 + 1,0665 A]$, worin St = Extrakt der Stammwürze, E = Extrakt des Bieres u. A = Alkohol des Bieres, empfiehlt der Vf. die Formel: $St = st - 0,0107 A$ ($st = 6,24$), worin $st = E + 2 A$. Die neue Berechnungsweise gibt prakt. dieselben Resultate wie die alte. (Chem.-Ztg. 54. 639. 16/8. 1930. Halle, Städt. Nahrungsmittel-Untersuchungsamt.)

KOLBACH.

B. Lampe, *Über den Wert der Barbetschen Prüfung bei der Qualitätsbeurteilung von Spriten*. Verss. mit dieser Probe — Beurteilung, in welcher Zeit 50 cem Spiritus bei 18° mit 2 cem $KMnO_4$ -Lsg. (0,2 g/Liter) gemischt von rotviolett in hell lachsfarben übergehen — ergaben ihre geringe Zuverlässigkeit u. Abhängigkeit vom Alter des Sprites. Ausschlaggebend für die Qualität ist vielmehr neben der chem. die Sinnesprüfung. (Ztschr. Spiritusind. 54. 69—70. 12/3. 1931. Berlin N 65, Lab. d. Vereins d. Spiritus-Fabrikanten.)

GROSZFELD.

O. E. Kalberer, *Die Anwendbarkeit der titrimetrischen Zuckerbestimmungsmethode Bruhns für Obst- und Traubenweine*. Die Anwendung des Verf. von BRUHNS (C. 1920. II. 18) gab anfänglich mehrfach größere Abweichungen mit den gravimetr. ausgeführten Bestst., die aber bei Berücksichtigung des „Jodtiters“ (Jodverbrauch des Best.-Gemisches im ungekochten Zustand) ausgeschaltet wurden. Die mittlere Abweichung betrug dann bei 34 Verss. nur $\pm 0,2$ g Zucker/Liter. (Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene 21. 114—15. 1930. Wädenswil, Schweiz, Vers.-Anst. f. Obst-, Wein- u. Gartenbau.) GD.

Heinrich van de Sandt, Deutschland, *Herstellung von vitaminhaltigem Bier*. Die Vitamine werden der Fl. oder den Ausgangsstoffen zugesetzt. Z. B. in Form von Malzkeimlingen, Hefe, Hefeautolysat oder Hefeextrakt. Die Hefe wird dem filtrierten Bier in solcher Form u. Menge zugesetzt, daß keine sichtbare Trübung eintritt. In der Patentschrift sind noch weitere Ausführungsformen beschrieben. (F. P. 698 375 vom 4/7. 1930, ausg. 30/1. 1931. D. Priorr. 13/9., 19/11., 21/11., 30/11., 1929, 15/1. u. 9/5. 1930.)

M. F. MÜLLER.

Zellstoffabrik Waldhof und Max Gade, Mannheim-Waldhof, *Verfahren zur Beseitigung der bei der Sulfitspritedstillation mit dem Vorlauf übergehenden Aldehydanteile*, dad. gek., daß der aldehydhaltige Vorlauf period. oder kontinuierlich in frische, gärende bzw. zu vergärende Würze zurückgeleitet wird. (D. R. P. 519 245 Kl. 6b vom 25/4. 1929, ausg. 2/3. 1931.)

M. F. MÜLLER.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

Rudolf Ripa, *Ein neues Verfahren zur Verhütung der Schimmelbildung auf Marmeladen, Konfitüren, Gelees, Pasten und dergleichen*. Die Entw. von Schimmel auf Zuckerslsg. ist dadurch bedingt, daß sich an der Oberfläche durch W.-Anziehung aus der Luft zunächst eine verd. Zuckerslsg. mit unter 50% Zucker bildet, in der die Sporen auskeimen. Verhindert man eine solche W.-Anziehung, so bleibt die Schimmelbildg. aus. Vf. zeigt, daß neben fachgerechter Einfüllung in die Gefäße ein hauchdünner Überzug mit Pektinextrakt zu einer trockenen Haut führt, die Schimmelbildg. nicht zuläßt, wobei gleichzeitig eine schön glänzende Oberfläche erzeugt wird. (Konserven-Ind. 18. 171—73. 12/3. 1931.)

GROSZFELD.

Viktor Wenhart, *Kochsals als Konservierungsmittel*. Umfassender Sammelbericht. (Berg- u. Hüttenmänn. Jahrb. 79. 7—27. 15/2. 1931.)

GROSZFELD.

Marcel Martin, *Neuer Apparat zur Schnellbestimmung der flüchtigen Säure des Weines*. Beschreibung u. Querschnitt des App., bei dem der Wein in 20 Min. durch Durchblasen von Dampf von flüchtiger Säure befreit, dann titriert u. der Wert von nicht behandelter gleicher Menge Wein abgezogen wird. Die Differenz ergibt die flüchtige Säure. (Ann. Falsifications 24. 36—37. Jan. 1931.)

GROSZFELD.

W. V. Cruess und J. H. Irish, *Die Rolle der freien Säure bei der Konservierung von Fruchtspezialitäten durch Natriumbenzoat*. (Vgl. C. 1931. I. 634.) Der Vers. mit Trauben in Zuckersirup, der durch Weinhefe infiziert wurde, ergab, daß bereits 0,025% Na-Benzooat bei Zusatz von 0,25 oder 0,50% Citronensäure zur Konservierung ausreichten, während selbst die 20-fache Menge bei neutralen oder mit $NaHCO_3$ schwach alkal. gemachten Proben nicht genügte. (Fruit Products Journ. Amer. Vinegar Ind. 10. 177. Febr. 1931. California, Univ.)

GROSZFELD.

Schmitthenner, *Konservierte oder pasteurisierte und keimfrei filtrierte Obstsaft*? Entgegen SÖNGEN (vgl. C. 1931. I. 2131) wird die Harmlosigkeit der SO_2 als Magen-

gift erläutert u. durch Zitate anderer Autoren belegt. (Dtsch. Destillateur-Ztg. 52. 86. 14/2. 1931. Kreuznach.)

GROSZFELD.

E. L. Reichart, *Welche Wirkung hat die Pasteurisierung auf das Gefrieren der Eiskremmischung?* Aus den verschiedenen Verss. scheint hervorzugehen, daß verlängerte Pasteurisationsdauer (60 statt 30 Min.) die „Overrun“-Zahlen vermindert. Ähnlich wirkt Erhöhung der Pasteurisierungstemp. z. B. von 145 auf 175° F. Einzelheiten (Zahlenwerte) im Original. (Ice Cream Trade Journ. 27. 35. Febr. 1931. Nebraska, Univ.)

GROSZFELD.

—, *Die Metalle in der Milchwirtschaft*. Teil I. *Untersuchungen über das Verhalten der Metalle gegen Desinfektions- und Reinigungsmittel*. Am besten bewährt haben sich V2A-Stähle, Ni u. Ni-Legierungen. Cu-Ni-Legierungen scheinen mit Erfolg Rein-Ni verdrängen zu können. Fe u. Zn verhalten sich ungünstig gegen Dampf mit hohem CO₂-Geh. Bei Überzugmetallen hat sich Cr als vorzüglicher Schützer erwiesen. Auch verzinnete Bleche bewährten sich, unabhängig davon, ob auf Cu oder Fe als Unterlage. Al ist beständig gegen wasserglashaltige Präparate, noch mehr Al nach anod. Oxydation u. dann auch gegen Mittel, wie Liebicin, Mianin III u. Purin. Durch Lötung auf Cu tritt in der Beständigkeit gegen Desinfektions- u. Reinigungsmittel meistens eine Verschlechterung ein. Be-Bronzen sind reinem Cu eher unter- als überlegen. Zn ist gegen Desinfektions- u. Reinigungsmittel beständiger als Cu, wird aber durch Dampf stark angegriffen. Silumin u. Duralmin sind dem reinen Al unterlegen. Antikorrodal hat versagt; durch Wasserglaszusatz zu den Reinigungsmitteln läßt sich aber hier die Korrosion verhindern. (Landwirtsch. Vers.-Stat. 111. 271—91. 1931. Kiel, Vers.- u. Forschungsanst. f. Milchwirtschaft.)

GROSZFELD.

L. H. Lampitt und **J. H. Bushill**, *Die physikalisch-chemische Konstitution von durch Sprühtrocknung hergestelltem Milchpulver*. Das Fett im Sprühtrocknungsmilchpulver. Den beim Schütteln mit CS₂ in 18 Stdn. sich lösenden Teil des Fettes nennen Vf. das „freie“ Fett (*f*) des Pulvers (nicht vergleichbar mit dem im Soxhletapp. ausgezogenen). Angabe einer Arbeitsvorschrift zur Best. von *f*: Auf den Geh. an *f* ist der n. W.-Geh. des Pulvers ohne Einfluß. Bei Proben Sprühtrocknungsmilchpulver des Handels lag *f* zwischen 3,33 u. 14,22% des Gesamtfettes, für 5 Proben Walzenmilchpulver dagegen bei 91,6—95,8%. Beim Mahlen (3 Stdn.) steigt *f* bei ersterem auf 83%, nicht durch Abnahme der Teilchengröße erklärbar. Die Erklärung des eigenartigen Verh. wurde wie folgt gefunden: Bei Absorption einer bestimmten W.-Menge wird das Pulver vorübergehend klebrig (clammy), dann trocken, hart u. pulverig, wobei das Fett frei wird. Die mkr. Prüfung des Vorganges zeigte, daß hierbei Krystallisation der Lactose, ebenso wie mit 96%ig. A., erfolgt. Es ist also die Hauptmenge des Fettes anfangs in amorpher Lactose eingeschlossen vorhanden, bis durch deren Krystallisation das Eindringen des CS₂ ermöglicht wird. Die Umwandlung erfolgt bei älterem Pulver leichter als bei frischem u. ist irreversibel. Der krit. Wassergeh. dabei ist unabhängig vom Fettgeh., aber proportional dem Geh. an fettfreier Trockenmasse. (Journ. Soc. chem. Ind. 50. Transact. 45—54. 6/2. 1931.)

GROSZFELD.

E. Haglund, **G. Wode** und **T. Olsson**, *Untersuchungen über die Konsistenz der schwedischen Butter*. Die Unterss. wurden an 413 Butterproben ausgeführt. Die Härte wurde nach PERKIN gemessen. Ergebnisse: Die Härte der Butter schwankt je nach Jahreszeit u. Ursprungsgegend. Die Schwankungen in der Härte gehen parallel zu Schwankungen in der Jodzahl. Mit steigender Jodzahl nimmt die Härte ab. Ein Fett einer bestimmten Jodzahl kann Butter verschiedener Härten liefern, je nach der Art der Verarbeitung. (Kungl. Landbruks-Akad. Handlingar Tidskr. 69. 1147—72. 1930. Medd. Centralanstalten Försöksväsenet Jordbruksområdet 387. Nr. 41 d. Meiereiabt. Stockholm, Zentralanstalt f. landwirtschaftl. Versuchswesen.)

WILLSTAEDT.

S. Fachini und **G. Dorta**, *Neue Gesichtspunkte in der Analyse der Öle und Fette mit besonderem Hinblick auf die Analyse der Butter*. (Vgl. C. 1929. II. 3080.) Durch Fällung der K-Salze in Aceton von bestimmter Konz. kann die Caprinsäure, Caprylsäure, Ölsäure u. Linolsäure von den Laurin-, Myristin-, Palmitin- u. Stearinsäuren getrennt werden. Das Trennungsverf., das für die Analyse von Olivenölen schon ausgearbeitet ist, kann auch für die Analyse der Butter angewendet werden. (Atti III° Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Firenze e Toscana 1929. 683—87. 1930. Mailand, Versuchsstation für Öle u. Fette.)

WEISS.

Gunnar Wode, *Beitrag zur Frage des Einflusses der Herstellungsweise auf den Kalkgehalt und die Konsistenz des Käses*. Je kalkreicher der Käse ist, um so geschmeidiger u. weicher ist er. Während der Käsebereitung geht Kalk in die Molke, u. zwar um so

mehr, je stärker sauer die Milch ist. Durch schnelles Abtrennen der Molke kann man den Kalkverlust verringern. (Kungl. Landtbruks-Akad. Handlingar Tidskr. 69. 1032 bis 1043. 1930. Medd. Centralanstalten Försöksväsenet Jordbruksområdet 383. Nr. 40 der Meiereiabt. Stockholm, Zentralanstalt für landwirtschaftl. Versuchswesen.)

WILLSTAEDT.

Wilhelm Stocker, *Über bakterielle Schwarzfärbungen der Käserinde*. Kleine schwarze Flecken auf der Rinde von Weichkäsen waren durch unbewegliche grampositive aerobe Stäbchen verursacht, deren biolog. Verh. beschrieben wird. Kulturen in Milch erzeugten ebenfalls braunschwarze Färbung von der Oberfläche her. Temp.-Optimum für Bldg. des schwarzen Farbstoffes 12°. Der Eiweißabbau wurde bei Magermilch verfolgt. Die Ursache des Auftretens der Bakterien wird in Temperaturverhältnissen im Käsekeller während des Winters gesucht. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. II. Abt. 82. 405—06. 30/12. 1930. Wangen i. A., Milchw. Lehr- u. Forschsanst.) GROSZFELD.

F. Bernardini und E. A. Gauthier, *Aschenbestimmung in Brot*. 5 g gut getrocknetes u. fein gepulvertes Brot werden im Becherglas mit 3,2 ccm W. durchfeuchtet, nach 10 Min. mit 50 ccm Methylalkohol (99,5%) versetzt u. unter öfterem Rühren 1 Stde. stehen gelassen. Fl. durch aschefreies Filter gießen, Rückstand noch zweimal mit der Hälfte W. + Methylalkohol in gleicher Weise behandeln. Rückstand trocknen, mit dem Filter veraschen u. bei Rotglut in der Muffel weiß brennen. (Giorn. Chim. ind. appl. 13. 7—9. Jan. 1931. Rom.) GRIMME.

Karl Braunsdorf, *Beitrag zur Honiguntersuchung und -beurteilung*. Die verschiedensten Arten deutscher Imkerhonige einwandfreier Herkunft u. Behandlung haben *Diastasezahlen* nach GOTHE über 20, solche mit Zahlen von 10—17,9 bei Ggw. von Oxymethylfurfurolo sind stark erhitzt worden u. können als minderwertig, wenn nicht verdorben gelten, solche mit Zahlen unter 10,9 sind es sicher. Bei der *Auzingerschen Probe* entsprach die Färbung folgenden Diastasezahlen: Blau 0—1, violett bzw. dunkelbraunrot 2,5—8,3, braun, braunrot u. grünbräunlich 10—13,9, oliv- oder hellolivgrün 17,9 u. darüber. Bei der Prüfung nach FIEHE u. KORDATZKI (C. 1929. II. 1488) wurde bei einwandfreien Honigen keine Fällung beobachtet, wohl aber in Mischungen von echtem Honig mit 5 u. 10% Kunsthonig. Beim Erhitzen von Honigen im sd. W.-Bade entstanden in einigen Fällen wägbare Mengen Oxymethylfurfurolo, in anderen nicht. In einigen Fällen wurden mit Phloroglucin qualitativ z. T. bedeutende Fällungen erhalten, dagegen nicht nach Ausziehen des Honigs im Perforator von MAASZEN nach FIEHE u. KORDATZKI. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 60. 575—88. Dez. 1930. Magdeburg, Chem. Untersuchungsanst. d. Stadt.) GROSZFELD.

Walter Niemann, *Nachweis eines Verschnittes von Pflaumenmus mit Mirabellen und Reineklauden*. Die Unterscheidung beruht auf mkr. Unterschieden der Fruchtoberhaut, wie an Zeichnungen erläutert wird. (Konserven-Ind. 13. 141—42. 26/2. 1931. Gliesmarode-Braunschweig, Dreiring-Konserven-Fabrik G. m. b. H.) GROSZFELD.

Armand Tapernoux, *Unterscheidung frischer und durch Kalkwasser konservierter Eier im Woodschen Lichte*. Im filtrierten Ultralichte zeigen Hühnereier je nach Hühnerrasse eine rote Farbe verschiedener Tonarten, vermutlich durch biliäre Pigmente bedingt, während Kalkeier auch nach Abwaschen ausgesprochen bleich oder sehr blaß rotviolett erscheinen. (Compt. rend. Soc. Biol. 105. 405—07. 14/11. 1930.) GROSZFELD.

O. Mezger, J. Umbrecht und L. Lydorf, *Zur mykologischen Untersuchung von Milch und Milcherzeugnissen durch den Lebensmittelchemiker und zur bakteriologischen Kontrolle des Milchgroßbetriebes*. Kurze Besprechung der verschiedenen Aufgaben u. Arbeitsmethoden auf genanntem Gebiete für den Lebensmittelchemiker. (Dtsch. Nahrungsmittel-Rdsch. 1931. 40—42. 26/2. 1931. Stuttgart, Chem. Unters.-Amt der Stadt.) GROSZFELD.

Carlo Manicardi, *Anwendung der Methode Hoton zum Nachweis von Cocosfett auf italienische Butter*. Es gelingt mit der Methode der Nachweis von 10% Fremdfett in Kuhbutter. (Giorn. Chim. ind. appl. 13. 9—11. Jan. 1931.) GRIMME.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

Guglielmo Loew, *Theoretische Betrachtungen über die Extraktion mit Lösungsmitteln*. Unter der Voraussetzung, daß während der Extraktion z. B. von Öl aus ölhaltigem, vorher zerkleinertem Material stets unter denselben Bedingungen gearbeitet wird u. daß sich bei jeder einzelnen Auswaschung völliges Diffusionsgleichgewicht einstellt, was im allgemeinen mit Abnahme der Fettsubstanz im Extraktionsgut (E.-G.)

länger dauert, läßt sich die Anzahl n der Extraktionen berechnen, die nötig ist, um einen bestimmten Geh. q an Fettsubstanz im E.-G. zu erreichen. Es ergibt sich

$$n = \frac{\log q - \log p}{\log(\beta \cdot v) - \log[V - v(1 - \alpha)]}$$

. Dabei bedeuten: v das Vol. des E.-G., V das Vol. E.-G. + Lösungsm., p die cbm Öl auf 1 cbm E.-G., α die Anzahl cbm Lösungsm., die von 1 cbm E.-G. absorbiert werden u. β die Menge Lösungsm., die nach der Extraktion von 1 cbm E.-G. zurückgehalten wird. Umgekehrt läßt sich aus $q = p \left\{ \frac{\beta \cdot v}{[V - v(1 - \alpha)]} \right\}^n$

die nach n Extraktionen im E.-G. zurückbleibende Menge Fettsubstanz q berechnen. (Industria chimica 5. 1487—89. Dez. 1930. Imperia.)

HELLRIEGEL.

Kurt Täufel, *Das Verderben der Fette und ihre Halbtarmachung*. Im Zusammenhange werden das biochem. Verderben der Fette u. die Ölsäureranzigkeit behandelt. Zu Hintanhaltung des ersteren dienen Abhaltung von Infektionsmöglichkeiten, Zusatz von NaCl, Luftabschluß u. Verwendung von einwandfreien Rohstoffen u. Zusätzen, besonders bei Margarine. Die Ölsäureranzigkeit wird vermieden durch Luftabschluß u. Fernhaltung autoxydativ wirkender Faktoren wie hoher Temp., Licht- u. Metallspuren, auch Ausschluß des W. u. vielleicht Anwendung verzögernd wirkender Stoffe (negative Katalysatoren). (Dtsch. Nahrungsmittel-Rdsch. 1931. 13—15. 21—22. 28/1.)

GROSZFELD.

F. Krczil, *Neuere Verfahren zur Herstellung von Bleicherden*. Besprechung der neueren Patentliteratur, insbesondere der Verff. zur Herst. gekörnter Bleicherde. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 28. 63—64. 25/2. 1931.)

SCHÖNFELD.

S. A. Kowalewski, *Wasch- und Bleichtone des Aserbaidshan (Bentonite und Floridine)*. Die Unters. einer großen Reihe von Naturerden des Aserbaidshaner Erdölgebiets ergab, daß sie nur geringes Adsorptionsvermögen besitzen; saure Erden wurden nicht gefunden. (Staatl. Verband der Petroleumind. Aserbaidshan 1931. 1—33. Beilage zu Petroleum-Ind. Aserbaidshan [russ.: Aserbaidshanskoe Neftjanoe Chosjaistwo] 1931. Nr. 1.)

SCHÖNFELD.

Otto Eckart, *Beiträge zur Kenntnis der Bleicherdentone*. (Vgl. C. 1929. II. 2927.) Außer dem Verh. gegen $\frac{1}{2}$ -n. HCl ist die W.-Abgabe bei verschiedenen Temp. ein wichtiges Kriterium für die zur Herst. von Bleicherden geeigneten Tone. Während Kaolin u. Ton ohne Adsorptionsvermögen bis 400° keine nennenswerten W.-Mengen abgeben, geben zur Bleicherdeherst. geeignete Tone ihr gebundenes W. ganz allmählich ab, so daß die Entwässerungskurve beinahe geradlinig verläuft; ebenso geradlinig verläuft die W.-Abgabe einer mit Säure aktivierten Erde. Die scharfe Knicke aufweisende Kurve der zur Bleicherdeherst. ungeeigneten Tone dürfte mit ihrer kristallinen Struktur zusammenhängen. Beim Mischen mit Öl gleicher Temp. zeigen Bleicherde- und aktivierte Bleicherden eine Temp.-Erhöhung, u. zwar ist diese um so größer, je besser die Erde entfärbt. Auch beim Anteigen mit W. entwickeln getrocknete Bleicherden u. zur Herst. von Bleicherde geeignete Rohstoffe beträchtliche Benetzungswärmen, während Kaoline die Erscheinung nicht zeigen. (Seifensieder-Ztg. 58. 132—33. 26/2. 1931.)

SCHÖNFELD.

O. Eckart, *Wiederbelebung gebrauchter Bleicherden*. Nach Erfahrungen des Vfs. lassen sich Bleicherden im Durchschnitt nur auf 60% Ursprungsaktivität regenerieren, wobei aktivere Erden beim Rösten (nach Extraktion mit Lösungsm.) infolge höheren Geh. an adsorptiv gebundenen organ. Stoffen eine höhere Temp. benötigen, als weniger aktive. Die Regenerierung gelingt nur, wenn die Bleicherde mit Lösungsm. extrahiert u. dann geröstet wird. Durch Kochen mit wss. alkal. Lsgg. entfettete Erden sind für die Regeneration verloren. (Seifensieder-Ztg. 58. 200—201. 26/3. 1931.)

SCHÖNFELD.

F. Pollmann, *Die Verwertung ölhaltiger Bleicherden*. Krit. Besprechung der für die Ölgewinnung aus Bleicherderückständen vorgeschlagenen Verff. Das geeignetste Verf. ist die Extraktion der Bleicherde mit Bzn. in Extraktionspressen. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 28. 79—81. 98—101. 25/3. 1931.)

SCHÖNFELD.

P. Martell, *Über Wolf fett*. Bericht über Gewinnung u. Verwendung. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 28. 64—66. 25/2. 1931.)

SCHÖNFELD.

Oskar Förster, *Beobachtungen an dem Ubbelohde-Tropfpunktbestimmungsapparat*. Mit 3 UBBELOHDE-Apparaten verschiedener Firmen ausgeführte Tropfpunktbest. ergaben, daß die Form u. Größe der Ausflußöffnung der Glashülse keinen Einfluß auf den Tropfpunkt haben. (Seifensieder-Ztg. 58. 212. 26/3. 1931.)

SCHÖNFELD.

Gaetano Marogna, *Über die Analyse raffinierter Öle*. Zusammenfassung der

Methoden, die zur Unterscheidung von Ölen erster Pressung u. raffinierten minderwertigen Ölen dienen können. Die Identifizierung ist äußerst schwierig. (Atti III^o Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Firenze e Toscana 1929. 564—68. 1930. Rom, Agrikulturchem. Versuchsstation.) WEISS.

G. S. Petrow, U. S. S. R., *Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Emulgierungsmitteln*. Man sulfoniert eine Lsg. von Glyceriden ungesätt. Fettsäuren in aromat. KW-stoffen in üblicher Weise mit starker H₂SO₄ u. dest. das unverändert gebliebene Lösungsm. ab. Das Sulfonierungsprod. wird mit hochmolekularen Sulfonsäuren gespalt. (Russ. P. 11 054 vom 11/11. 1926, ausg. 30/9. 1929.) RICHTER.

G. S. Petrow, U. S. S. R., *Verfahren zur Gewinnung von Sulfonsäuren*. Die bei der Dest. von Fettsäuren zwecks Gewinnung von Stearinsäure abfallenden hochsd. Fraktionen werden in Ggw. von aromat. KW-stoffen, Terpenen, Kresolen u. Phenolen oder deren Hydrierungsprodd. sulfoniert. Die hochsd. Fraktionen können vor der Sulfonierung durch Behandlung mit 60—70%ig. H₂SO₄, Absorptionsmittel u. Vakuumdest. gereinigt werden. (Russ. P. 11 058 vom 26/11. 1926, ausg. 30/9. 1929.) RICHTER.

G. S. Petrow, U. S. S. R., *Verfahren zur Gewinnung von Sulfonsäuren*. Die übliche Sulfonierung von Mischungen aus ungesätt. Fettsäuren oder Ölen u. aromat. KW-stoffen mit starker H₂SO₄ erfolgt in Ggw. von Phenolen oder weiteren Mengen aromat. KW-stoffe oder deren Hydrierungsprodd. (Russ. P. 11 059 vom 26/11. 1926, ausg. 30/9. 1929.) RICHTER.

Philipp L. Fauth, Wiesbaden-Dotzheim, *Vorrichtung zum Extrahieren von ölhaltigen Bleicherden oder zum Filtrieren von Miscella*. (D. R. P. 520 169 Kl. 23a vom 8/1. 1927, ausg. 7/3. 1931. — C. 1929. II. 2126 [F. P. 646 750].) ENGEROFF.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Verfahren zur Herstellung von Wachsemulsionen für technische Zwecke*. Natürliche oder synthet. Wachse, z. B. Bienenwachs, werden unter Zusatz von Cellulosederiv., wie z. B. Nitrocellulose u. Äthylcellulose, in einem organ. Lösungsm. oder -gemisch in der Wärme gelöst. (F. P. 699 085 vom 18/7. 1930, ausg. 10/2. 1931. D. Prior. 19/7. 1929.) RICHTER.

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

D. H. Powers, *Textile Forschung*. (Amer. Dyestuff Reporter 19. 772—77 8/12. 1930.) FRIEDEMANN.

W. W. Scharwin und **A. B. Pakschwer**, *Einfluß der Ausfärbung auf die Änderung der Cellulosegewebe durch Licht und Luft*. (Vgl. C. 1929. I. 1404.) Gebleichtes Baumwoll- u. Leinengewebe, mit verschiedenen Farbstoffen gefärbt u. mit Salzen, Alkalien usw. imprägniert, wurde (teilweise in zugeschmolzenen O₂-gefüllten Röhren) der Belichtung ausgesetzt u. nach 3 Monaten die Abnahme der Reißfestigkeit, Zunahme der Cu-Zahl u. die gebildete CO₂-Menge bestimmt. *Fe-Acetat* u. *Türkischrotöl* beschleunigen die Zerstörung u. erhöhen die Cu-Zahlen u. die Menge des gebildeten CO₂. *R-Salz*, NaOH, Na₂CO₃, *CuSO₄* u. Na₂SO₄ beschleunigen ebenfalls den Zerstörungsprozeß; neben einer Verminderung der Reißfestigkeit bis zu 60% beobachtet man hierbei eine Erhöhung der Cu-Zahlen bis um das 150-fache. Dagegen ist die CO₂-Zunahme nicht größer als beim nicht behandelten Gewebe. Die mercerisierten u. rohen Gewebe werden bei Belichtung mit der gleichen Geschwindigkeit zerstört wie das gebleichte Baumwollgewebe. *Urotropin* verzögert die Lichteinw., verzögernd wirkt auch *Cr(OH)₃* (untersucht an Leinengewebe). *Tannin* ist ohne Einfluß. Von den untersuchten Farbstoffen haben sich *Eisfarben* als die stärksten Beschleuniger der Gewebszerstörung an Lichte erwiesen. Auch *Indigosol* u. *Indigo* beschleunigen die Zerstörung. *Indanthrenfarbstoffe* beschleunigen ebenfalls die Zerstörung sowohl von Baumwolle wie von Leinengewebe. Besonders stark wirkt *Indanthrengelb G*, das sich an den belichteten Stellen infolge Red. durch gebildete Oxycellulose grün färbt. Mit bas. Farbstoffen wurden noch keine abschließenden Resultate erhalten, *Methylenblau* scheint jedoch die Wrkg. des Lichts zu beschleunigen. *Substantive Farbstoffe* haben an sich nur geringen Einfluß auf die Wrkg. des Lichts. Bei Zusatz von *Türkischrotöl* u. *Hydrochinon* beschleunigen sie aber die Zerstörung des Gewebes ganz erheblich. *Schwefelfarbstoffe* sind ganz ohne Einfluß, nach den CO₂-Werten scheinen sie die Zerstörung zu verzögern. Bei Beginn des Zerstörungsvorgangs ist die Best. des gebildeten CO₂ ein empfindlicheres Maß für das Fortschreiten des Zerstörungsvorgangs als die Best. der Cu-Zahl, die CO₂-

Entw. nimmt aber später ab, während die Cu-Zahlen weiter ansteigen. (U. S. S. R. Scient.-techn. Dpt. Supreme Council National Economy Nr. 350. Transact. Central Res. Inst. Textile Ind. Nr. 1. 15—27. 1930.) SCHÖNFELD.

Carl D. Brandt, *Die Verwendung von Beuckesseln erweitert das Gebiet der Peroxydbleiche*. Eisenerne Kessel können für Superoxydbleiche sehr wohl verwandt werden, wenn sie eine innere Auskleidung von Kalk u. Kochsalz oder von Zement mit „Antihydro“ haben. Auf genügenden Zusatz von Wasserglas (1 kg Wasserglas auf 1—1 $\frac{1}{3}$ kg Na₂O₂) ist zu achten. Der Faserverlust ist bei Superoxydbleiche um 2% geringer als bei Chlorbleiche. (Textile World 79. 1100—01. 7/3. 1931.) FRIEDEMANN.

D. Stewart-Quern, *Vorteile beim Bleichen von Geweben mit Wasserstoffsuperoxyd*. Zum Bleichen von Geweben mit H₂O₂ nimmt man Bleichkufen mit Pumpe zum Umpumpen der Bleichlauge; die Kufen brauchen nicht aus Holz zu sein, gut gesäubertes Eisen schadet nichts. Eine alkal. Abkochung der Gewebe vor der Bleiche ist vorteilhaft. Bei Druckartikeln schätzt man die H₂O₂-Bleiche wegen der Schonung der Farben. (Rev. gén. Matières colorantes Teinture etc. 35. 114—15. März 1931.) FRIEDEMANN.

—, *Chlor- und Sauerstoffbleiche und H₂O₂ 36%ig in Pulver*. Chlorbleiche ist billig u. bei sachgemäßer Anwendung auch ungefährlich für die Fasern. Sauerstoffbleiche ist einfach, sauber, aber nicht so harmlos, wie oft behauptet. Die Gefahr der Faserschädigung durch Sauerstoffraß ist seit Einführung von hochkonz. Bleichpräparaten stark gestiegen. Das neue H₂O₂ 36%ig in Pulver verbietet sich für die Bleichereipraxis durch seinen Preis. (Ztschr. ges. Textilind. 34. 166—67. 18/3. 1931.) FRIEDEMANN.

G. H. Dubois, *Bleichen mit flüssigem Chlor oder Wasserstoffsuperoxyd 100 Vol.-% für Strumpfwäsen*. Für Chlorbleiche empfiehlt Vf. 90 Gallonen W., 77 engl. Pfund 58%ig. Solvaysoda, 22 Pfund fl. Chlor. — Mit H₂O₂ muß man in Maschinen aus Monelmetall bleichen; man bleicht 1 Stde. bei 90—95°. Der Ansatz ist z. B.: 160 Pfund Ware, 425 Gallonen W., 6—12 Pfund Wasserglas, 1 $\frac{1}{2}$ Gallonen Wasserstoffsuperoxyd 100%ig. (Amer. Dyestuff Reporter 20. 151—52. 2/3. 1931.) FRIEDEMANN.

W. Kind, *Die Wirkung der Säuren in der Bleiche*. Nach Feststellungen des Vf. haben k., verd. Mineralsäuren keine schädigende Wrkg. auf Textilien. Auch in der Wärme wirken verd. Säuren nur schwach auf Baumwollfaser ein; erst bei 90° tritt eine Schwächung um rund 20% ein. Viel gefährlicher ist das Eintrocknen von Säure auf der Faser, das zur Bldg. von mürber Hydrocellulose führt. Daß Salzsäure sich leichter auswaschen lasse als Schwefelsäure, wie in der Praxis meist angenommen wird, konnte Vf. nicht bestätigen. Ähnlich wie Säuren wirken saure Salze. Zum Schluß gibt Vf. eine Übersicht über die neueren Patente auf dem Gebiet der Bleicherei. (Dtsch. Färber-Ztg. 67. 195—98. 29/3. 1931.) FRIEDEMANN.

Jusaburo Kawamata, *Über die Anwendung von Kaoliang-Stärke als Schlichtmittel für Textilien*. Kaoliang-Stärke steht in Dickflüssigkeit nur der Kartoffelstärke, in Eindringfähigkeit nur Maisstärke nach. Farbstoffe nimmt sie gut auf. Sie eignet sich als Schlichte für schwere u. mittlere Gewebe, nicht für leichte u. glänzende. (Abstr. Report Central Lab. South Manchuria Railway Company 1929. 27—29. Sep.) FRIEDEMANN.

Karl Swoboda, *Betrachtungen über die Präparation der Kunstseide mit Leinöl*. Um beim Präparieren von Kunstseide die Bldg. einer schwer l. Haut zu vermeiden, ist es ratsam, dem Leinöl halbtrockene Öle, z. B. Sojaöl zuzusetzen. Es tritt dann keine so intensive Verharzung des Leinöls auf der Faser ein, die Entschlichtung ist leichter u. kann durch lauwarmer Seifen- oder schwache NH₄OH-Bäder durchgeführt werden. Zusatz nicht- oder halbtrockender Öle macht die oxydative Wrkg. auf das auf der Faser befindliche Ölgemisch geringer u. vermindert die Bldg. organ. Säuren u. damit die Schädigung der Faser. Zu langes Lagern mit Leinöl oder Leinölgemischen präparierter Ware ist zu vermeiden. Ebenso zu heißes Trocknen. (Kunstseide 13. 101—02. März 1931.) SÜßBERN.

A. Beyer, *Die Wiedergewinnung des Oleins in den Walkereien*. Um das bei der Entfettung der Ware nach der alkal. oder sauren Walke anfallende Fett zu gewinnen, kann man es sich auf den Walkereiabwässern absetzen lassen; besser gewinnt man es durch Zentrifugieren, Extrahieren oder durch Einblasen von Luft in die schwach angesäuerte Lsg. Um eine Übersicht über das gewinnbare Fett zu haben, muß man die Walk- u. Entfettungsabwässer regelmäßig analysieren. (Rev. gén. Teinture, Impression, Blanchiment, Apprêt 9. 133—37. Febr. 1931.) FRIEDEMANN.

A. M. Sserebrjakow, *Über die Auswaschbarkeit der Mineralöle aus Wolle und Wollgewebe*. Günstige Resultate wurden bei Anwendung von Kontakt (Sulfonsäuren), Soda u. Ton erhalten. Näheres im Original. (U. S. S. R. Scient.-techn. Dpt. Supreme

Council National Economy Nr. 350. Transact. Central Res. Inst. Textil. Ind. Nr. 1. 65—94. 1930.) SCHÖNFELD.

Anton Volz, *Neue Erfolge auf dem Gebiet der Beuche pflanzlicher Fasern*. Bei einer sachgemäßen Beuche hat man auf gleichmäßige Garn- oder Stoffpartien, gutes W. u. eine richtige Beschickung des Kessels zu achten. Die Wrkg. der Natronlauge kann durch Zusatz von Beuchölen u. Netzmitteln unterstützt werden. An Stelle der Türkischrotöle, die eine Carboxylgruppe enthalten, wendet man heute mit Vorteil Alkoholerivv., z. B. Fettsäuresulfonate, an. Ein solches Prod. ist unter dem Namen *Lanaclarin LM* im Handel. (Ztschr. ges. Textilind. 34. 163—64. 18/3. 1931.) FRIEDEMANN.

P. P. Wiktorow und R. S. Neiman, *Einwirkung verschiedener Reagentien auf die Flachsfaser*. Verss. zum Beuchen des Flachses mit dest. W. u. Lsgg. von NaOH, Na₂CO₃ u. Ca(OH)₂ von 0,25—3,0% Konz. Als Bleichmittel wurden CaOCl₂ u. NaOCl in Konz. von 1—4 g akt. Cl angewandt. Untersucht wurde ferner 1. gleichzeitige Einw. von Lauge u. Bleichmittel, 2. das Bleichen vor dem Abkochen u. 3. das Bleichen nach dem Abkochen. Als Zusätze wurden geprüft NaCl, neutralisierter Kontaktpalter, Aktivin u. Perborat. Die Einw. der Reagentien wurde am Gewichtsverlust u. an der Festigkeitsabnahme der Faser gemessen. Bei gleicher Alkalität von NaOH, Na₂CO₃ u. CaO ergibt CaO hinsichtlich Festigkeitsabnahme u. Gewichtsverlust den besten Effekt. Die Ausnutzung der Lauge beim Abkochen sinkt stark mit der Konz. u. ist bei hohen Konz. unabhängig von der Natur des verwendeten Alkalis. Bei gleicher Konz. an akt. Cl hängt die Wrkg. des Hypochlorits von der Rk. der Bleichlsg. ab, die Ausnutzung des Cl von dem Verunreinigungsgrad der Faser. Nachträgliches Bleichen schwächt weniger die Faser u. ergibt einen größeren Bleicheffekt. Durch Zusatz von Aktivin u. NaBO₃ beim Abkochen mit NaOH wird der Gewichtsverlust bedeutend gesteigert. (U. S. S. R. Scient.-techn. Dpt. Supreme Council National Economy Nr. 350. Transact. Central Res. Inst. Textile Ind. Nr. 1. 3—14. 1930.) SCHÖNFELD.

N. E. Petrow, *Untersuchung über den Einfluß von Schwefelsäure, Essigsäure und Ameisensäure auf das Wollgewebe*. Untersucht wurde der Einfluß von H₂SO₄, HCO₂H u. CH₃CO₂H im Färbeverf. auf die Festigkeit des Wollgewebes. Das Weichen in W. von 15° bis zum Kp. u. nachträgliches Trocknen erniedrigt die Festigkeit, namentlich in h. W. Bei höheren Temp. wird die Gewebsfestigkeit durch W. weitergehend vermindert, als in saurem Medium. Behandeln mit H₂SO₄-Lsgg. führt stets zur Festigkeitsabnahme. Ein Auswaschen des Gewebes nach der H₂SO₄-Behandlung mit W. hat keinen Einfluß auf die durch H₂SO₄ verursachte Festigkeitsabnahme. Die Reißfestigkeit nimmt bei hoher Trocknungtemp. zu u. bei 80° getrocknetes Gewebe ergibt höhere Festigkeitskonstanten, als nach Trocknung unter üblichen Verhältnissen. Die Zerreißfestigkeit nimmt ab mit zunehmender Konz. der Säure, der Einw.-Dauer, bei Steigerung der Temp. von 90° zum Kp. u. bei Erhöhung der Trockentemp. Die Farbstoffmenge ist beim Färben im H₂SO₄-Bade ohne Einfluß auf die Festigkeit u. Ausdehnung. Die Zerreißfestigkeit des Gewebes nimmt mit der Farbstoffkonz. zu; sie nimmt aber stark ab beim Übergang von 90° zum Sieden. Zusätze von Salzen zum Färbebad haben die Festigkeit etwas verbessert. Bei der Carbonisierung mit H₂SO₄ ist die Konz. des Bades von wesentlicher Bedeutung; je höher die Säurekonz., um so größer die Abnahme der Festigkeit. Das Färben im HCO₂H- u. CH₃CO₂H-Bade hat das Gewebe weniger angegriffen als in H₂SO₄. — Zur Best. der H₂SO₄ in der Wollfaser wurde Titration mit NaOH, NH₄OH, die Na-Terephthalatmethode (beruhend auf der Unlöslichkeit der entstehenden Terephthalsäure) u. die Mg-Carbonatmethode (vgl. TROTMAN, BROWN, C. 1928. I. 2755) nachgeprüft. Titration mit NaOH ist für den vorliegenden Zweck völlig unbrauchbar, Titration mit NH₄OH gibt zu niedrige Resultate; die besten Resultate erhält man bei Behandlung mit Mg-Carbonat, die Methode (gravimetr. Best. des entstehenden MgSO₄) ist jedoch für Massenanalysen zu kompliziert. (U. S. S. R. Scient.-techn. Dpt. Supreme Council National Economy Nr. 350. Transact. Central Res. Inst. Textile Ind. Nr. 1. 33—64. 1930.) SCHÖNFELD.

Robert H. Burns, *Das monatliche Wollwachstum bei Rambouillet-Schafen*. Messung von natürlichen u. von gestreckten Wollhaaren gab analoge Werte. Das Wachstum der Wolle erfolgt während des ganzen Jahres gleichmäßig, auch nach der Schur ist es nur ganz unbedeutend vermehrt. (Journ. Textile Inst. 22. Transact. 98—109. Febr. 1931.) FRIEDEMANN.

R. T. Mease und Wm. D. Appel, *Seide bei der Molekulardestillation*. Reines Fibroin wurde 90 Stdn. im Hochvakuum auf 142° (sd. Xylol) erhitzt, die Vorlage wurde

mit fl. Luft gekühlt. Es trat keinerlei Dest. ein, der Dampfdruck des Fibroins ist also auch über 100° sehr gering. (Amer. Dyestuff Reporter 20. 155—56. 2/3. 1931.)

FRIEDEMANN.

S. Demjanowski, *Verteilung des Stickstoffs in Seidenkokons verschiedener Sorten und Gattungen*. Es wurde der Gesamt-N-Geh. in den Seidenkokons der Gattungen Askoli, Bagdadweiß, Chines. Gold u. Chines. tussa bestimmt u. zwar in 3 Sorten (völlig gesunde, Kokons mit etwas dünnerer Hülle, weiche unreife Kokons). Es ergab sich, daß der N-Geh. der Kokonhülle in den verschiedenen Gattungen nur wenig verschieden ist (ca. 17,5%). Es konnte aber eine gewisse Abnahme des N-Geh. von der 1. zur 3. Sorte festgestellt werden. Vf. nimmt an, daß die Schwankungen des Gesamt-N-Geh. vom Geh. der Kokons an *Sericin* u. *Fibroin* abhängen. (U. S. S. R. Scient.-techn. Dpt. Supreme Council National Economy Nr. 350. Transact. Central Res. Inst. Textile Ind. Nr. 1. 28—32. 1930.)

SCHÖNFELD.

H. Wyatt Johnston, *Studien über die Fabrikation von Holzschliff*. (Pulp Paper Magazine Canada 31. 221—32. 5/2. 1931.)

FRIEDEMANN.

E. W. G. Cooper, *Das rationelle Trocknen von Papier*. (Paper Trade Journ. 92. Nr. 8. 110—12. 19/2. 1931.)

FRIEDEMANN.

Korn, *Dauerhaftigkeit von Papier*. Vf. gibt eine Übersicht über die neueren Arbeiten, die in Amerika über die Dauerhaftigkeit von Papier ausgeführt worden sind. Die in den U. S. A. vorgeschlagenen Papiernormen gehen nicht wie in Deutschland von einer vorgeschriebenen Stoffzus., also dem Geh. an Hadern, Zellstoff u. Holzschliff aus, sondern sie ziehen die chem. Eigg. der Papiere, wie Harzgeh., α -Cellulose, Cu-Zahl u. Säuregeh. heran. Der Verzicht auf einen bestimmten Geh. an Hadern für Papiere der höchsten Stoffklassen erscheint bedenklich, da die Erfahrungen mit Zellstoffen zeitlich noch nicht genügen. (Wehbl. Papierfabr. 62. 198—99. Papierfabrikant 29. Verein d. Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. Ingenieure. 155—56. 8/3. 1931.)

FRIEDEMANN.

James Strachan, *Die Haltbarkeit und Lebensdauer modernen Papiers*. IV. *Der Laboratoriumsstandpunkt*. (III. vgl. C. 1931. I. 2138.) Nach Ansicht des Vfs. ist weniger die Stoffmischung, als die Behandlung des Papiers in der Herst. für die Haltbarkeit maßgeblich. Besonders schädlich sind Chemikalienreste im Papier. Gut gemachte Zellstoff- oder Espartopapiere sind geringen Lumpenpapieren überlegen. Die Anwesenheit von z. B. 70% Lumpen in einem Papier bietet keine Gewähr für dessen Haltbarkeit. (Paper-Maker 81. LXXXIX—XC. 2/3. 1931.)

FRIEDEMANN.

Giro Silvio, *Luftdurchlässigkeit von Papieren*. Die Luftdurchlässigkeit von Papieren ist der Dicke u. dem Quadratmetergewicht nicht proportional, vielmehr ist sie stark abhängig vom Preßdruck. Vergleichbare Resultate bekommt man nur bei Anwendung gleichen Druckes. (Le Papier 34. 173—81. 15/2. 1931.)

FRIEDEMANN.

F. Hamilton, *Das Färben und Buntmachen von Papier*. Nach einer allgemeinen Übersicht über Theorie der Farbe u. der Färbung bespricht Vf. die einzelnen Farbstoffklassen in ihrer Anwendung auf Papier. Man färbt Papier fast durchweg in der M. im Holländer. Die sauren Farben haben wenig Affinität zur Zellstoffaser u. geben meist gefärbte Abwässer, doch wirken die Leim- u. Füllstoffe als Beizen. Die bas. Farbstoffe sind sehr brillant u. ausgiebig, aber wenig licht- u. wasserecht. Hierin werden sie von den substantiven Farbstoffen übertroffen, die auch sehr klar ausziehen. Küpenfarben finden nur als Pigmente neben mineral. Pigmenten Anwendung. Löschblätter färbt man mit direkten Farben. (Paper-Maker 81. XCIX—CIII. 2/3. 1931.)

FRIEDEMANN.

Franz Weiß, *Die neuen Arbeiten auf dem Gebiete der Cellulosechemie*. Übersicht über die neuzeitlichen Anschauungen auf dem Gebiet der Cellulosechemie unter Würdigung der Arbeiten von HERZOG, P. v. WEIMARN, HESS, KARRER, STAUDINGER, MEYER u. MARK u. K. H. MEYER. (Ztschr. ges. Textilind. 34. 100—02. 139—41. 152—53. 164—66. 18/3. 1931.)

FRIEDEMANN.

G. P. Genberg, *Die Technik der Zellstoffreinigung*. Durch Kochen von gebleichtem oder halbgebleichtem Sulfitstoff mit höchstens 10% Ätzkalk wird der Geh. an Alphacellulose auf rund 92—93% gebracht; der Gewinn an Alphacellulose tritt zu 70% in den ersten 4 Stdn. ein, auch hat erhöhte Temp. keinen Zweck. Man arbeitet am vorteilhaftesten so, daß man anbleicht, ohne Auswaschen mit Kalk kocht, auswäscht u. fertig bleicht. Die Verwendung von Magnesia statt Kalk bringt keinen Vorteil. Sulfatstoff ist für das Verf. gänzlich ungeeignet. (Pulp Paper Magazine Canada 31. 199—219. 5/2. 1931.)

FRIEDEMANN.

Herbert S. Kimball, *Nutzbarmachung des Heizwertes von Sulfitablauge*. Die

Methoden, um Sulfitablaugung zu trocknen u. in Brennstoff zu verwandeln, werden eingehend besprochen. (Paper Trade Journ. 92. No. 8. 124—27. 19/2. 1931.) FRIEDEMANN.

Katsumoto Atsuki und Masanori Ishiwara, *Viscosität von Celluloseestern*. I. Bericht. *Die Beziehung zwischen Konzentration und Viscosität von Cellulosenitratlösung*. Vff. untersuchen Nitrocellulosen aus Spinnabfällen, Seidenpapier aus Lumpen u. aus Hydrocellulose. Sie finden, daß die Viscosität für die Cellulosen von 0 bis 6⁰/₀, für die Hydrocellulosen von 0,0 bis 1,0⁰/₀ gemäß dem Gesetz von BAKER (Journ. chem. Soc., London 108. 1653. 1903) steil zunimmt. In höheren Konz. folgen die Lsgg. nicht mehr dem EINSTEIN'schen Gesetz $\eta_s/\eta_0 = (1 + 5/2 f)$, wobei η_s u. η_0 die Viscositäten der Lsg. bzw. des Lösungsm. bedeuten u. f das Vol. der dispergierten Phase. In niederen Konz. hat das Gesetz wieder Geltung. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 33. 506 B—08 B. Dez. 1930.) FRIEDEMANN.

Katsumoto Atsuki und Masanori Ishiwara, *Viscosität von Celluloseestern*. II. Bericht. *Die Viscosität gemischter Cellulosenitratlösungen*. (I. vgl. vorst. Ref.) Für Mischungen verschiedener Nitrocellulosen wird die Viscosität der Lsg. gemäß DUCLAUX, KUMICHEL (C. 1928. I. 2063) u. BAKER mathemat. abgeleitet. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 33. 508 B—11 B. Dez. 1930.) FRIEDEMANN.

Katsumoto Atsuki und Hiroshi Sobue, *Die Einwirkung von Alkali auf Cellulose*. IV. Bericht. *Über den Mechanismus der Oxydation von Alkalicellulose beim Reifeprozess*. (III. vgl. C. 1931. I. 1199.) Vff. entwickeln eine Theorie der Oxydation von Alkalicellulose, gemäß der die Celluloseeinheiten negativ aufgeladen werden u. das Oxydationspotential sinkt, so daß die Cellulose leicht zu positiver Ladung oxydiert wird. Vff. belegen ihre Theorie durch Formeln u. Experimente. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 33. 511 B—13 B. Dez. 1930.) FRIEDEMANN.

Kotaro Tanemura, *Quellungsgeschwindigkeit von Celluloseacetat-Film*. *Einfluß der Quellung auf die mechanischen Eigenschaften des Films*. Die stärkste Quellung zeigt Acetatfilm in einem Gemenge von 20⁰/₀ A. u. 80⁰/₀ W. Hierbei ist die Festigkeit am geringsten, die Dehnung am höchsten. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 33. 497 B—99 B. Dez. 1930.) FRIEDEMANN.

Kotaro Tanemura, *Einfluß des Weichmachungsmittels auf die mechanischen Eigenschaften von Celluloseacetatfilm*. Vff. hat das Verh. eines Films aus 7 g Celluloseacetat in 100— a g Aceton mit a (1—5) g Triacetin untersucht. Er fand, daß der Übergangspunkt bei 3,6⁰/₀ Triacetin liegt. Mit 5⁰/₀ Triacetin ist das Gemisch daher eine vollkommen plast. Masse. Ein Film mit 2⁰/₀ Triacetin hatte nach dem Eintauchen in W. genau dieselbe Reißfestigkeit wie vorher. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 33. 499 B—500 B. Dez. 1930.) FRIEDEMANN.

O. Faust, *Die Kunstseidenversuchsanlage der Zellstoffabrik Waldhof*. Genaue Beschreibung mit Abbildungen. (Kunstseide 13. 95—97. März 1931.) SÜVERN.

B. P. Ridge, H. L. Parsons und Mary Corner, *Chemische Analyse von Kunstseide*. *Die chemischen Eigenschaften reiner Kunstseidengarne des Handels*. Folgende Unters.-Methoden werden eingehend besprochen: Kupferzahl, Gewichtsverlust beim Kochen mit Alkali, Absorption von Methylenblau, Viscosität in Kupferoxydammoniak u. Essigsäuregeh. (für Acetatseiden). Ferner für Nichtcelluloseverunreinigungen: Asche, Extrakte, Schwefel, Kupfer, Eisen. Vff. finden, daß in den Kunstseiden die Cellulose schwach angegriffen ist; am kennzeichnendsten hierfür ist die Viscosität. (Journ. Textile Inst. 22. Transact. 117—40. Febr. 1931.) FRIEDEMANN.

Walter Fermazin, *Kochbeständigkeitsprüfungen von Acetatseide*. Das Färben der Acetatseide neben Wolle u. Seide macht Beständigkeit des Acetats gegenüber Kochtemp. nötig. Vff. hat für verschiedene Acetatseiden die Beständigkeit gegen 1-std. Kochen in dest. W. geprüft. Die Festigkeit nimmt dabei stark ab, die Dehnung zu. Durch oberflächliche Verseifung ändern sich auch Anfärbbarkeit u. Glanz. Zusatz von Chlorcalcium zum Kochbad ist der Haltbarkeit des Acetats sehr förderlich. (Chem.-Ztg. 55. 93—94. 4/2. 1931.) FRIEDEMANN.

Geo. B. Haven, *Zukünftige Praxis des Textillaboratoriums*. (Amer. Dyestuff Reporter 19. 757—85. 8/12. 1930. — C. 1931. I. 1543.) FRIEDEMANN.

F. H. Yorston, *Bleichstudien*. I. *Eine wichtige Verwendungsmöglichkeit des Hess-Ives-Tintometers*. Das Hess-Ives-Tintometer, bei dem durch mehrfache Lichtreflexion von der Oberfläche Unterschiede im Weißgeh. vervielfacht u. so leicht meßbar gemacht werden, eignet sich auch sehr zur Verfolgung des Bleichvorganges. (Pulp Paper Magazine Canada 31. 338—60. 5/3. 1931.) FRIEDEMANN.

H. Tatu, *Unterscheidung und Untersuchung von Kunstseide*. Die Anwendung von chem., mkr. Methoden, sowie von ultravioletten Strahlen wird beschrieben. (Rev. univ. Soies et Soies artif. 6. 175—87. Febr. 1931.) H. SCHMIDT.

Henry Dreyfus, London, *Verfahren zum Entfernen von Cellulosefasern aus diese enthaltenden Mischgeweben*. Man behandelt Mischgewebe, die neben den Cellulosefasern noch Wolle oder Acetatseide oder beide enthalten, mit einem h. Bade, das *Al-Sulfat*, *Al-Chlorid*, *HCl*, H_2SO_4 , $FeCl_3$ oder andere Mineralsäuren oder mineralisaure Salze oder sauer reagierende Salze enthält u. zwar in schwacher Konz. von 2—3%, ungefähr 1—3 Stdn. Es können auch Lsgg. von 5—40%, besonders von Mineralsalzen, gegebenfalls bei niedrigerer Temp. u. kürzerer Einwirkungsdauer verwendet werden. Die zerstörten Cellulosefasern werden dann durch Waschen oder Bürsten entfernt. Zur Herst. von gemusterten *Effekten* kann das Gewebe auch mustergemäß mit *Reserven* versehen werden, die die bedruckten Stellen vor der Einw. des Carbonisierbades schützen. Will man bei der Behandlung *Acetatseide* enthaltender Mischgewebe eine *Mattierung* der Acetatseide vermeiden, so muß entweder die Temp. des Bades entsprechend niedrig gehalten werden oder es müssen dem Bade Stoffe zugesetzt werden, die die *Mattierung* verhindern, z. B. Na_2SO_4 oder andere Salze oder Zucker usw. (Vgl. die E. PP. 246 879 u. 260 312.) Bei Geweben, die aus Acetatseide bestehen, kann man die Acetatseide stellenweise z. B. nach dem E. P. 302 363 verseifen u. dann nach dem vorliegenden Verf. entfernen. (E. P. 339 300 vom 2/8. 1929, ausg. 1/1. 1931.) SCHMEDES.

Heberlein & Co. A.-G., Wattwil, Schweiz, *Veredlung von pflanzlichen Faserstoffen*. (D. R. P. 516 877 Kl. 8 k vom 29/11. 1927, ausg. 28/1. 1931. — C. 1929. I. 1634 [E. P. 201 392].) FRANZ.

Glenn Davidson, **Hugh F. Rippey**, **Charles N. Cone**, **Irving F. Laucks** und **Harry P. Banks**, Washington, V. St. A., *Schlichte zum Überziehen von Papier und Textilgeweben*, die Sojabohnenmehl oder dessen Protein enthält. (Vgl. A. P. 1 735 506; C. 1930. I. 3133.) Ein Teil Sojabohnenmehl wird mit zwei Teilen W. zu einem Teig geknetet. Dann wird der Teig mit 5—10 Teilen W. verdünnt. Die erhaltene Appretur oder Schlichte wird mit der Cellulosefaser verrührt u. auf Papier verarbeitet. Das Gewebe oder Papier nimmt kein W. an u. besitzt eine hohe Festigkeit. Evtl. setzt man dem Mehl Na_2SO_3 , $NaHSO_3$, $NaCl$, Alaun u. a. Stoffe zu. — 10 Teile Sojabohnenmehl, 1 Teil NaF , 70 Teile Porzellanerde oder Kaolin u. 100 Teile W. werden zu einer gleichmäßigen M. verrührt, in die das Papier getaucht wird. Das Papier dient als Buchdruck- oder Zeitschriftenpapier. (D. R. P. 519 952 Kl. 55c vom 13/4. 1927, ausg. 5/3. 1931. A. Prior. 3/5. 1926.) M. F. MÜLLER.

Brown Co., übert. von: **George A. Richter** und **Roger B. Hill**, New Hampshire, *Imprägnieren von Fasermassen mit Kautschuk*. Man führt die lockere Faserstoffmasse durch eine natürliche oder künstliche Kautschukdispersion, trocknet u. führt sie danach durch ein Bad mit einem Kautschuklösungsm. oder -lösungsm.-Gemisch einschließlich einem Zusatz von A. oder Aceton. Die Fasermasse quillt auf u. wird zur Entfernung des Lösungsm. über h. Rollen u. durch eine Heizkammer geleitet. Vulkanisiermittel, Alterungsschutz u. dgl. gibt man zweckmäßig zu dem Lösungsmittelbad, Füllstoffe, Pigmente, Öle, Wachse, Harze u. Gummi zu der Kautschukmilch. Die Fasermasse kann nach dem Imprägnieren mit Kautschukmilch auch erst auf Walzen gepreßt bzw. auf der Papiermaschine verarbeitet werden, die Kautschukmilch auch vor dem Pressen bereits koaguliert werden. Die fertige lederartige Bahn kann mit einer zweiten mittels Kautschukmilch verklebt werden, worauf lackiert u. weiter verarbeitet wird. Man erhält durch die Nachbehandlung mit den Lösungsmm. festere, stärkere, weniger W. absorbierende Massen. (A. P. 1 787 952 vom 27/11. 1928, ausg. 6/1. 1931.) PANK.

Robert Russel, **Rhodes**, und **Herbert Broomfield**, Stockport, *Verfahren zum Imprägnieren von Filzen mit Latex*. (Vgl. E. P. 215 968; C. 1924. II. 2375.) Bei der Herst. des Filzes, d. h. beim Verfilzungsvorgang erfolgt die Durchtränkung der Filzmasse z. B. durch Aufspritzen der Kautschukmilch, wobei man das Mischgut mit Füll- u. Farbstoffen versetzen u. den Filzstoff während oder nach der Herst. durch ein Koagulationsbad ziehen kann. Vulkanisationsmittel können zugesetzt werden, auch verd. oder mit Bindemitteln versetzte Kautschukmilch verwendet werden; das fertige Mischgut kann durch Rollen, Kneten oder Pressen in gewünschte Form gebracht werden. Es dient zur Herst. von Schuhwerk, Sohlen, Lederersatz, Dampfpackungen, Schiffsfußböden, Mündungsdeckeln für Geschütze, Dichtungen u. a. Man kann die Gegenstände aus mehreren Lagen zusammensetzen, wobei die Fasern der einzelnen

Lagen gekreuzt sein können. (D. R. P. 446 945 Kl. 41d vom 11/4. 1924, ausg. 14/7. 1927. E. Prior. 24/5. 1923.) PANKOW.

E. Brecht und **R. Fugmann** (Firma **Brecht & Fugmann**), Guben, Prov. Brandenburg, *Filz*. (E. P. 253 502 vom 19/5. 1926, Auszug veröff. 18/8. 1926; Prior. 9/6. 1925. — C. 1928. I. 2145 [F. P. 616 466].) M. F. MÜLLER.

Felix Thunert, Leipzig, *Verfahren zur Herstellung von Ausstattungspapieren u. dgl.*, welche aus einer festen Papier- oder Stofflage u. aufgeklebtem Zellstoff bestehen, nach Patent 518 099, dad. gek., daß auf die zunächst nur lose oder stellenweise mit der Papierunterlage vereinigte Zellstoffwatteschicht zwecks Erzielung einer Oberflächenmusterung von oben farblos oder gefärbter Kleister aufgespritzt oder aufgespritzt wird. Eine Zeichnung erläutert die Apparatur u. ihre Wirkungsweise. (D. R. P. 519 867 Kl. 55f vom 20/8. 1925, ausg. 5/3. 1931. Zus. zu D. R. P. 518 099; C. 1931. I. 2414.) M. F. MÜLLER.

Charles Linden Wagner, Boonton, V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zur Wiedergewinnung der Chemikalien aus Ablaugen der Zellstoffherstellung*. (D. R. P. 519 694 Kl. 55b vom 14/12. 1926, ausg. 3/3. 1931. — C. 1930. I. 1350 [E. P. 321 413].) M. F. MÜLLER.

James Holmes, Traisenau, und **Henry Archibald Kingcome**, Glasgow, *Rotierender Ofen für die Gewinnung von Natriumhydrat*. Die Verbindung zwischen dem rotierenden u. dem feststehenden Teil des Ofens ist gegen den Eintritt von Luft in den Ofen u. gegen den Austritt von Gasen aus dem Ofen gesichert. Der Rohstoff, z. B. eingeeengte Lauge der Natroncelluloseherst., tritt an einem Ende des Ofens ein, während die calcinierte M. den Ofen am entgegengesetzten Ende verläßt. Die zum Verbrennen der C-haltigen Prodd. erforderliche vorerhitzte Luft strömt durch den Ofen. Die Beheizung erfolgt durch einen innerhalb des Ofens angeordneten Ölbrenner. (E. P. 342 545 vom 12/2. 1930, ausg. 26/2. 1931.) DREWS.

J. P. Bemberg Akt.-Ges., Deutschland, *Verfahren zur Herstellung von Kupferoxydammoniackelluloselösungen zum Spinnen von Kunstseide*. (Schwz. P. 140 971 vom 13/10. 1928, ausg. 16/9. 1930. D. Prior. 19/11. 1927. — C. 1929. II. 2282 [F. P. 663 169].) ENGEROFF.

Comptoir des Textiles Artificiels, Soc. Anon., Paris, Frankreich, übert. von: **Harold Wade**, London, *Herstellung von Kunstseide*. Der Faden erhält nach dem Austritt aus dem Fällbad eine Streckung dadurch, daß dem Faden während seines Durchganges durch ein 70 cm langes u. 65 cm breites Rohr ein entgegen- oder gleichgerichteter Flüssigkeitsstrom auf dem Wege zum Aufnahmeorgan Widerstand bietet. (E. P. 335 613 vom 28/6. 1929, ausg. 23/10. 1930.) ENGEROFF.

Camille Baillo, Basel, Schweiz, *Verfahren zur Herstellung gefärbter künstlicher Fäden*, dad. gek., daß *Viscose*, *Kupferoxydammoniackellulose*sg. oder *Lsgg. von Celluloseestern* oder *-äthern* mit äußerst feingepulverten Farbstoffen, wie z. B. *Cadmiumsulfid*, *Ultramarin* oder *Küpenfarbstoffen* in einer Superfarbmühle bis zu Teilchen unter 1 μ zerrieben werden. Die erhaltene Suspension wird zentrifugiert u. soll nach dem Dekantieren nur noch Teilchen der gekennzeichneten Größenordnung besitzen. An Stelle des Zentrifugierens kann man die Suspension auch elektroosmot. behandeln, oder einem Sedimentationsprozeß unterwerfen. (Schwz. P. 141 270 vom 3/11. 1928, ausg. 16/9. 1930.) ENGEROFF.

Erste Oesterreichische Glanzstoff-Fabrik A.-G., St. Pölten, *Herstellung von Viscosefäden aus Rohviscose verschiedenster Konsistenz*, dad. gek., daß man die Säurekonz. des Fällbades in bestimmtem Verhältnis zur Fadenstärke wählt u. zwar werden um so höhere Säurekonz. angewendet, je dichter die Viscose u. damit entsprechend je weiter die Öffnung der Spindüsen ist. (Ung. P. 89 641 vom 13/8. 1920, ausg. 1/9. 1930.) G. KÖNIG.

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken Akt.-Ges., Wuppertal-Elberfeld, *Verfahren zur Herstellung feinfädiger Viscose* unter 6 den. aus Rohviscose unter Verwendung von säurehaltigen Spinnbädern mit höherer Säurekonz., als zur Erzeugung üblicher grobfädiger Seide bei gleicher Düsenöffnung nötig wäre, u. einer Spinnstrecke von n. Länge (10 bis 30 cm), wobei man die Viscosezufuhr entsprechend dem zu erspinnenden Fadentiter regelt u. die Säurekonz. um so höher wählt, je feiner die Fäden werden sollen, dad. gek., daß man bei Verwendung von Düsen größeren oder kleineren als des n. Durchmessers von 0,1 mm die Mindestsäurekonz. höher bzw. geringer wählt, als dies bei Anwendung der n. Düsenöffnung nach der in D. R. PP. 438 460 u. 444 113 (C. 1927. I. 963; II. 521) gegebenen Regel für den jeweils zu erspinnenden Fadentiter

erforderlich wäre. — Als Fällbad wird warme, verd. Schwefelsäure verwendet, der, wesentlich zur Erhöhung von Glanz u. Weichheit, ein oder mehrere der zu diesem Zweck bekannten Zusätze (Glucose, Sulfate, Oxysäuren usw.) gemacht worden sind. (D. R. P. 519 233 Kl. 29b vom 13/1. 1920, ausg. 25/2. 1931.) ENGEROFF.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, übert. von: Gerhard Steimmig, Ludwigshafen a. Rh., Lösungsmittel für organische Substanzen. (A. P. 1 788 781 vom 22/4. 1926, ausg. 13/1. 1931. D. Prior. 24/4. 1925. — C. 1928. I. 1824 [E. P. 251 303].) ENGEROFF.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Werner Müller, Karl Holzach, Ludwigshafen a. Rh., und Hans Krzikalla, Mannheim), Herstellung von gefärbten Massen oder Lösungen solcher aus Celluloid usw. (D. R. P. 517 491 Kl. 39b vom 26/5. 1926, ausg. 4/2. 1931. — C. 1928. I. 2679 [F. P. 634 457].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Kunststoffen. Fasern oder Faserstoffe, wie z. B. Asbestpappe, Baumwollgewebe, Vulkanfiber, Papier oder Pappe werden mit Kondensationsprodd. von Dicarbonsäureestern oder -thioestern u. mehrwertigen Alkoholen oder deren Lsgg. getränkt u. einem Härtingsprozeß vorzugsweise unter Druck unterworfen. Man trinkt z. B. Asbestpappe mit einer 20%ig. Lsg. des Kondensationsprod. von Diglykolsäure u. Glycerin u. Aceton u. erhitzt längere Zeit unter wiederholtem Tränken mit der obigen Lsg. Man erhält eine glatte hornartige M. von hoher Elastizität u. Isolierfähigkeit. (F. P. 694 944 vom 3/5. 1930, ausg. 9/12. 1930. D. Prior. 15/5. 1929.) GEISZLER.

S. N. Uschakow und W. W. Malischew, U. S. S. R., Herstellung plastischer Massen. Die getrockneten u. gepulverten Schalen oder die bei der Ölgewinnung verbleibenden Rückstände von Hülsenfrüchten werden mit mehrwertigen Alkoholen oder Phenolen oder deren Mischung vermischt u. h. gepreßt. Gegebenenfalls setzt man bei der Pressung Formaldehyd zu. (Russ. P. 10 702 vom 15/3. 1927, ausg. 31/7. 1929.) RI.

Emil Teltschik & Co., Jogsdorf, Tschechoslowakei, Verfahren zur Herstellung plastischer Massen aus zerkleinertem Steinnußmaterial mit Hilfe eines oder mehrerer Bindemittel, 1. dad. gek., daß das Material zur leichteren Durchdringung mit dem Bindemittel mit organ. Lösungsmm. vorbehandelt wird, die einerseits den Zellsaft aus den Steinnußsporen u. Zellhohlräumen herauslösen, u. in denen andererseits das Bindemittel löslich ist. — 2. dad. gek., daß die Vorbehandlung des Materials mit einer Bindemittellsg. erfolgt, deren Konz. geringer ist als die der eigentlichen Bindemittellsg. — 3. dad. gek., daß zur Steigerung der Wrkg. der Vorbehandlung eine Erhitzung des Steinnußmaterials auf 70 bis 110° erfolgt. — Z. B. werden 7 Teile Steinnußmehl mit 3 Teilen Aceton getränkt u. nach Zugabe von 1/2 Teil S mit 10 Teilen einer 20%ig. Lsg. von Celluloidabfällen vermischt. Die noch feuchte M. wird hierauf mit 4 Teilen einer 20%ig. Kautschuklsg. innig durchgeknetet u. in Formen gepreßt. (D. R. P. 516 587 Kl. 39 b vom 11/12. 1927, ausg. 24/1. 1931.) SARRE.

H. V. Costenoble, Manilahanf. — *Musa textilis*. Kultur u. Aufbereitg. Hamburg: Thaden 1931. (18 S.) 8°. = Die Tropenreihe. Nr. 39. M. 2.—

Sonderausg. von: Neues Handbuch d. trop. Agrikultur, I. 38.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

N. A. Orlow, Verflüssigung der Kohle und ihrer Produkte. Bericht über den Chemismus der destruktiven Druckhydrierung u. die techn. erreichten Resultate. Die Teeröle der Steinkohlen des Moskauer Kohledistrikts haben sich als gut geeignet für die Berginisierung erwiesen. (Beitr. Wärmewirtsch. Gase u. Chemie Moskauer Kohlen 1930. 29 Seiten [russ.] Sep.) SCHÖNFELD.

Fleury, Die synthetische Herstellung von Methylalkohol durch Katalyse unter Druck. Ein eingehender Überblick über die das Gebiet betreffenden Arbeiten u. Patente. Sodann folgen Angaben über die Aufstellung einer Versuchsanlage, die eingehaltene Arbeitsweise u. über benutzte Katalysatoren. Die besten Ergebnisse wurden mit Cr₂O₃-ZnO (1 + 2) als Katalysator erzielt, welcher bei etwa 350° seine maximale Wirksamkeit zeigt u. bei den eingehaltenen Arbeitsbedingungen stündlich ungefähr ein dem Katalysatorvolumen gleiches Vol. Fl. (200 ccm) lieferte. (Memorial Poudres 24. 10—48. 1930/31. Sevran.) F. BECKER.

Wilbert Huff und John C. Holtz, Ursprung und Zersetzung von Schwefelkohlenstoff bei der Gaserzeugung. III. Einige chemische und thermodynamische Ergebnisse bei

Bildung organischer Schwefelverbindungen. (I. vgl. C. 1928. I. 610; II. vgl. Proc. Amer. Gas Assocn. 9 [1927]. 1431.) Vff. studieren die Bldg. organ. S-Verbb. bei Einw. niedriger Konz. von H₂S in verschiedenen Gasen auf erhitzten C. Neben CS₂ (I) trat unter den Vers.-Bedingungen (Apparaturskizze) der S stets in anderer organ. Bindung auf. Doch konnte mangels geeigneter qualitativer Methoden die Konst. dieser nur in geringen Mengen auftretenden Verbb. nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Es wird angenommen, daß es sich bei Überwiegen von N₂ im Gasstrom um Kohlenmonosulfid oder Kohlen-subsulfid oder um beide Verbb. handelt. Auch COS kann auftreten, wenn der Gasstrom W.-Dampf, Kohlenoxyde oder O₂ enthält. Erhöhte Bldg. des Gesamt-S organ. Natur u. von I wurde beobachtet bei steigenden Temp. u. H₂S-Konz., während diese Bldg. zurücktrat u. sogar ausblieb bei steigenden H₂-Konz. Die thermodynam. Schlüsse bzgl. der Bldg. von I bestätigen die Beobachtungen von LEWIS u. LACEY (Journ. Amer. chem. Soc. 37 [1915]. 1976) u. das experimentell ermittelte Gleichgewicht steht in allgemeiner Übereinstimmung mit der aus calorimetr. Daten abgeleiteten Rk.-Wärme. Der Zusatz gewisser Metalle (Cu- oder Zn-Oleat) zu einem S-haltigen Öl vor dem Cracken bewirkt eine Verminderung der gasförmigen S-Verbb. Diese Änderungen mit fortschreitender Pyrolyse beim Arbeiten mit u. ohne Metall stehen in Übereinstimmung mit der seinerzeit (l. c.) aufgestellten Hypothese der intermediären Bldg. eines C—S-Komplexes. (Tabellen u. Kurven.) (Ind. engin. Chem. 22. 639—45. 1930. Baltimore [Md.], Johns Hopkins Univ.) HERZOG.

P. Deutsch, *Naphthalinabscheidung durch Tetralin.* Bedingungen für Lösungsmm. zur Beseitigung u. Verhinderung von Naphthalinverstopfungen im Gasrohrnetz in physikal. Hinsicht. Vergleich der Wrkg. von Xylol u. Naphthalin. Beschreibung der Apparatur, Bauart G, zur Verwendung von Tetralin. (Gas- u. Wasserfach 74. 245—47. 14/3. 1931. Bremerhaven.) WOLFFRAM.

A. Thau, *Gasrohrnetzprüfung mit Hilfe von Athylmercaptan.* Verwendung von C₂H₅SH in Amerika zur Prüfung der Dichtigkeit von Gas-, insbesondere Erdgasleitungen. (Gas- u. Wasserfach 74. 247—50. 14/3. 1931. Berlin-Grünwald.) WOLFFRAM.

K. L. Maljarow, *Chemische Zusammensetzung der Bohrwässer des Grosnyjdistrikts.* Unters. der Naturwässer des Grosnyjer Erdölgebiets nach dem Verf. STABLER-PALMER. (U. S. S. R. Scient.-techn. Dpt. Supreme Council National Economy Nr. 288. Transact. State Petrol. Res. Inst. Nr. 5. 3—159. 1929.) SCHÖNFELD.

S. S. Smith, *Die Beziehung der bei 140° F überdestillierten Menge zum spezifischen Gewicht des Naturgasolins.* Die am 1/1. 1932 in Kraft tretenden neuen Lieferungsbedingungen für Naturgasolin (1931 bereits wahlweise gültig) enthalten als wesentliche Bedingungen den Dampfdruck (REID) u. die bei 140° F bei der Probedest. (A. S. T. M.) übergegangene Destillatmenge, berücksichtigen aber nicht mehr die D. Vf. gibt drei Diagramme, von denen das erste die Beziehung zwischen D. (A. P. I. Gravity) u. der bei 140° F überdest. Menge von MID-CONTINENT Naturgasolinen, das zweite die gleichen Verhältnisse bei normalen Gasolinen u. das dritte die Beziehungen zwischen Dampfdruck u. Destillationsergebnis zeigt u. diskutiert daran Bedeutung u. Nutzen der neuen Bedingungen, z. B. für die Mischung von Sommer- u. Wintergasolin. (National Petroleum News 23. Nr. 4. 31—32. 28/1. 1931. Shell Petrol. Corpor.) NAPHTALI.

B. K. Tarassow und W. W. Rudenko, *Über wiederholte Pyrolyse.* II. (I. vgl. C. 1930. II. 1809.) Es wurde die wiederholte Pyrolyse von Solaröl untersucht. Die Methodik entsprach der bei Kerosin angewandten (l. c.): Nach jedesmaliger Pyrolyse wurde die Bzn.-Fraktion abdestilliert (bis 150°) u. die Fraktion 150—320° unter Ergänzung des Gewichtes durch frisches Solaröl der wiederholten (18-maligen) Pyrolyse unterworfen. Im Bzn. konnten die aromat. KW-stoffe infolge zu stürmischer (durch die Ggw. von Olefinen verursachten) Rk. nicht nach der Nitriermethode bestimmt werden. Zur Entfernung der Olefine wurde die AlCl₃-Methode verwendet, von N. W. Popowa in folgender Weise modifiziert: 30 ccm Crackbzn. werden mit 2 Voll. gewöhnlichem Bzn. verd. u. dreimal mit je 3—4 g AlCl₃ erwärmt. Das ausgewaschene Filtrat wird zwecks Best. der aromat. KW-stoffe mit Nitriergemisch nitriert. Für die Best. der Ungesättigtheit von Bzn. wurde folgende Bromzahl-Methode ausgearbeitet: Das Bzn. wird in CCl₄ mit Br-Lsg. titriert, hierauf ein Überschuß an Br-Lsg. zugesetzt u. nach 15 Min. alkoh. KJ zugesetzt u. das überschüssige Br mit Thiosulfat, das HBr mit Alkali zurücktitriert. Nach Abzug des zur Substitution verbrauchten Br wird die wahre Bromzahl berechnet. Die mit paraffinfreiem u. paraffin. Solaröl ausgeführten Pyrolysen führten zur folgenden Ergebnissen: Die wiederholte Solarölpyrolyse ist bei Entfernung der über 320° sd. Teeranteile durchaus möglich, u. zwar ohne Beeinflussung der Koks-

hldg. Der Zusatz der schwereren Anteile der vorangehenden Pyrolyse führt zu einer Zunahme der arom. KW-stoffe im Bzn. Auch die Schweröle, die nach wiederholter Pyrolyse zurückbleiben, sind sehr reich an arom. KW-stoffen. Die Rückstände über 320° sind ein sehr gutes Rohmaterial für Asphalt emulsionen. (Petroleumind. [russ.: Neftjanoe Chosjaistwo] 19. 599—603. 1930. Grosnyj, Grosneft-Forschungsinst.) SCHÖ.

Emil J. Fischer, *Technische Pecharten und ähnliche Produkte.* (Vgl. C. 1931. I. 1208.) Eingehender Bericht über die Gewinnung, Eiggg. u. Verwendung von Stein- u. Braunkohlenteerpech, Holzteepechen, Knochenteerpech, Harzpechen, Stearinpech, Mineralölpechen usw. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 28. 46—48. 81—84. 10/3. 1931.) SCHÖNF.

Baldassarre Saladini, *Raffination von Mineralölen mit absorbierenden Substanzen.* (Vgl. C. 1928. II. 2691; 1930. II. 172; 1931. I. 2293.) Raffinationsverss. mit Kohle, Bleicherden, Silicagel u. Bauxit wurden an Schieferölen vorgenommen, die Resultate sind aber auch für andere Öle mit hohem S-Geh. gültig. Kohle entfärbt wenig u. entschwefelt fast gar nicht. Bleicherden verursachen starke Entfärbung u. beträchtliche Entschwefelung, Silicagel entschwefelt stärker, entfärbt weniger als Bleicherden. Die besten Resultate wurden mit Bauxit erhalten. (Atti III^o Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Firenze e Toscana 1929. 584—606. 1930. Turin, Techn.-chem. Inst. des Polytechnikums.) WEISS.

Th. Hoffmann, *Statt Filtration, statt Destillation — das „Kletterverfahren“?* Kurze Schilderung des im D. R. P. 472 439 (C. 1929. I. 2501) beschriebenen Ölreinigungsvf. von F. C. ANDERSEN. (Chem. Apparatur 18. 52. 10/3. 1931.) SCHÖNF.

E. Hubendick, *Über Erfahrungen mit Spirituskraftstoffen in Schweden.* Die Verwendung von Alkohol zu Treibstoffzwecken wird in ihren prakt. Grundlagen eingehend beschrieben. Ein Gemisch von 20—30% Alkohol absol. u. 70—80% Benzin wird als unbedingt betriebssicher empfohlen, ein Unterschied in der motor. Behandlung gegenüber Benzin besteht nicht. Anlaßschwierigkeiten wurden nicht festgestellt; die hohe Klopfestigkeit solcher Gemische wird besonders erwähnt. Nähere Angaben u. Kurven im Original. (Petroleum 26. Nr. 50. Motorenbetrieb u. Maschinenschmier. 3. 3. 10/12. 1930.) CONRAD.

M. R. Fenske, *Die Beziehung der Klopfestigkeit von pennsylvanischem straight-run-Benzin zur Siedekurve, Dichte und Refraktionszahl.* Ein Benzin, dessen Siedegrenzen zwischen 46—206° liegen, wurde in 165 Fraktionen unterteilt, u. diese auf Klopfestigkeit, Dichte u. Refraktionszahl untersucht. Mit steigender Siedekurve wird ein Abfall der Klopfestigkeit festgestellt. (Ind. engin. Chem. 22. 913. Aug. 1930.) CONR.

Lloyd Withrow, W. G. Lovell und T. A. Boyd, *Kontrolle des Verbrennungsverlaufs im Benzinmotor durch chemische Analyse.* Durch eine besondere Vorr. wird die Entnahme von Gasproben aus dem Verbrennungsraum möglich gemacht. Die an verschiedenen Stellen u. zu verschiedenen Zeiten entnommenen Proben wurden auf O₂ u. CO₂ geprüft. Es zeigt sich, daß die Verbrennung in der Mitte des Zylinders schneller fortschreitet, als an der Zylinderwand, wo die Kühlwrkg. den Ablauf verlangsamt. Die Explosionsgeschwindigkeit wächst mit der Tourenzahl, da eine bessere Durchwirbelung des Brennstoff-Luftgemisches stattfindet, sie ist jedoch von dem Zündzeitpunkt unabhängig. Die Klopferscheinungen treten erst im letzten Stadium der Verbrennung auf. (Ind. engin. Chem. 22. 945—51. Sept. 1930.) CONRAD.

G. Bantle, *Ein Überblick über die Analytik der Autobenzine.* (Vgl. C. 1930. II. 2207.) Vf. unterwirft die für Leichtkraftstoffe geltenden Untersuchungsmethoden einer krit. Betrachtung. (Automobiltechn. Ztschr. 33. 470. 10/7. 1930.) CONRAD.

H. J. Tormey, *Dampfdruckbestimmung von Gasolin.* Vf. beschreibt die Best. des Dampfdruckes von Gasolin mit dem ROBINSONSchen App. u. fügt eine Abb. des App. bei. (Journ. chem. Education 8. 539—40. März 1931. New York, St. Bonaventure College.) ASCHERMANN.

J. J. C. Brand und B. Laing, London, *Lagern von Brennstoff, insbesondere Beladen von Schiffsraum mit Kohle*, unter Zuführen von indifferenten, nicht brennbaren Gasen, wie Auspuffgasen von Verbrennungsmaschinen, durch die zunächst die Luft aus dem Lagerraum verdrängt u. beim Beschicken ferngehalten wird. (E. P. 301 413 vom 25/6. 1927, ausg. 27/12. 1928.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Hans Adolf von Staden und Anton Hoehn**, Neurössen, *Entwässerung feuchter Brennstoffe.* (A. P. 1 783 757 vom 23/10. 1928, ausg. 2/12. 1930. D. Prior. 14/12. 1927. — C. 1930. I. 2831 [E. P. 317 771].) DERSIN.

N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Haag, *Herstellung von Dispersionen*. (E. P. 341 443 vom 9/10. 1929, ausg. 12/2. 1931. — C. 1930. II. 668 [A. P. 1 733 497].) RICHTER.

Flintkote Co., Boston, übert. von: **Jacob Mitchell Fain**, Brooklyn, New York, *Verfahren zur Herstellung von Dispersionen*. 50 Teile eines H₂O-unl. Stoffes, z. B. Asphalt, werden mit 1 Teil eines Dispergierungsmittels vermischt, welches aus einer wss. Paste kolloidaler Stoffe, z. B. Bentonit, in Mischung mit die Oberflächenspannung vermindernenden Stoffen, wie Seife, Gelatine u. Saponin, besteht. (A. P. 1 793 918 vom 21/11. 1928, ausg. 24/2. 1931.) RICHTER.

N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Haag, übert. von: **Lester Kirschbraun**, New Jersey, *Herstellung wäßriger Bitumendispersionen*. Die Bitumina werden unter Zusatz von Asbest, Lampenruß, Portlandzement o. dgl. mit Alkali-hydroxyden oder Trialkaliphosphaten dispergiert. (E. P. 341 914 vom 21/10. 1929, ausg. 19/2. 1931. A. Prior. 20/10. 1928.) RICHTER.

Maurice Dénos, Frankreich, *Verbesserung der Verbrennung von Kohle*. 200 kg Kohle werden mit 10 l einer wss. Lsg. von 200 g eines Gemisches befeuchtet, das aus 2,5 kg Na₂CO₃, 2 kg Schwefelblume, 1 kg rotem Ocker u. 0,5 kg CaC₂ besteht. (F. P. 694 979 vom 5/5. 1930, ausg. 10/12. 1930.) DERSIN.

Delaware, Lackawanna & Western Coal Comp., übert. von: **Ernest Victor Collins jr.**, New York, *Beseitigung oberflächiger Verfärbungen von Steinkohle oder Anthracit*. Die durch Lagern an der Luft bewirkten Verfärbungen sollen durch Waschen der Kohle mit Lsg. von *Ammoniumpersulfat* oder mit HCl u. TiCl₃ beseitigt werden. (A. P. 1 781 102 u. 1 781 103 vom 14/2. 1930, ausg. 11/11. 1930.) DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Mathias Pier**, Heidelberg, **Karl Winkler** und **Kurt Wissell**, Ludwigshafen a. Rh., *Hydrierung von Kohle u. dergl.* (Can. P. 278 742 vom 2/6. 1927, ausg. 20/3. 1928. — C. 1928. I. 2893 [F. P. 634 821].) DERSIN.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, **William Ronald Tate**, **Harold Park Stephenson** und **Julius Ferdinand Lehmann**, Norton-on-Tees, *Druckhydrierung von Kohlesuspensionen, Ölen u. dgl.* Der Flüssigkeitsstand im Rk.-Gefäß oder einem als Abstreifer für hochsd. Anteile ausgebildeten ringförmigen Raum wird durch eine selbsttätige Anzeigevorr. gemessen (2 Zeichnungen). (E. P. 339 479 vom 29/11. 1929, ausg. 1/1. 1931.) DERSIN.

Comp. des Mines de Vicoigne, Noeux et Drocourt, Frankreich, *Druckhydrierung von Teeren oder Pech*. Vor der Druckhydrierung sollen Asphaltstoffe oder O₂-haltige Stoffe, wie Phenole, aus dem Rohstoff entfernt werden, z. B. durch Ausfällen mit Bzn. oder Gasöl, oder sie sollen durch Überführung in Phenolate durch Zusatz von NaOH unschädlich gemacht werden. (F. P. 696 245 vom 7/9. 1929, ausg. 27/12. 1930.) DERS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Mathias Pier**, Heidelberg, und **Gustav Wietzel**, Ludwigshafen, *Herstellung von sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen*. CO u. H₂ werden mit einem an der Rk. nicht teilnehmenden Gase, wie N₂, über einen geeigneten, methanolbildenden Katalysator bei ca. 200—500° u. einem Drucke von über 50 at geleitet, wobei das Gasgemisch im Kreislauf durch den Kontaktraum geführt wird u. nach Abtrennung des gebildeten *Methanols*, zum Teil durch Frischgas in der Weise ersetzt wird, daß die Zus. der zirkulierenden Gas-mischung konstant bleibt u. etwa 12% CO u. etwa 24% H₂ enthält. Der Geh. des Gasgemisches an indifferentem Gas soll mehr als 25% betragen. Z. B. wird ein Kraftgas, enthaltend 5,5% CO₂, 27,8% CO, 15,6% H₂, 2,6% CH₄ u. 48,5% N₂ mit W.-Dampf, zunächst über einen Katalysator, wie Fe-Oxyd, bei erhöhter Temp. geleitet, um soviel CO in CO₂ überzuführen, bis das Gasgemisch CO u. H₂ etwa im Verhältnis 1:2 enthält. Das CO₂ wird durch W. unter Druck ausgewaschen. Das so erhaltene Gasgemisch enthält 15,3% CO, 30,6% H₂, 2,8% CH₄ u. 51,3% N₂ u. wird bei 400° u. einem Druck von 1000 at über einen geeigneten Katalysator geführt. Aus den Rk.-Gasen wird durch Abkühlen das Methanol abgeschieden, worauf von den Restgasen vor der erneuten Behandlung 12650 Teile durch 15000 Teile Frischgas ersetzt werden. (A. P. 1 788 170 vom 27/10. 1925, ausg. 6/1. 1931.) R. HERBST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Paul Herold** und **Helmut Langheinrich**), *Herstellung sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen*. (Russ. P. 10 025 vom 1/11. 1927, ausg. 29/6. 1929. D. Prior. 15/11. 1926. — C. 1929. II. 519 [E. P. 280 522].) RICHTER.

Yves Cornic, Frankreich, *Herstellung von Kohlenwasserstoffen*. Man leitet CH₄

gegebenenfalls unter Zusatz von W.-Dampf bei n. oder erhöhtem Druck über CO_2 abspaltende Carbonate, z. B. CaCO_3 , bei Temp. von 350—700°. Man erhält fl. KW-stoffe von Petroleumcharakter. (F. P. 696 163 vom 27/5. 1930, ausg. 27/12. 1930.) DERSIN.

Soc. Internationale des Procédés Prudhomme, Paris, *Flüssige Kohlenwasserstoffe*. (Holl. P. 18 756 vom 9/1. 1925, ausg. 15/10. 1928. F. Prior. 19/5. 1924. — C. 1926. I. 2861 [F. P. 599 826].) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: Fritz Winkler, Rudolf Wietzel und Eduard Linckh, Ludwigshafen a. Rh., *Herstellung flüssiger Kohlenwasserstoffe*. (Can. P. 276 832 vom 28/2. 1927, ausg. 3/1. 1928. — C. 1928. I. 2224 [F. P. 632 850].) DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: Carl Krauch, Ludwigshafen und Mathias Pier, Heidelberg, *Herstellung flüssiger Kohlenwasserstoffe*. (Can. P. 276 834 vom 30/5. 1927, ausg. 3/1. 1928. — C. 1928. I. 2224 [F. P. 632 850].) DERSIN.

Soc. d'Études et Realisation „Ereal“, Malines, *Thermische Zersetzung von Kohlenwasserstoffen*. Bei gewöhnlicher oder unterhalb gewöhnlicher Temp. gasförmige KW-stoffe werden, gegebenenfalls in Mischung mit permanenten Gasen, bei 800—1200° durch eine weißglühende Brennstoffmasse geleitet. Es werden solche Bedingungen eingehalten, daß der gesamte entstandene C mit den Gasen fortgeführt u. außerhalb der Rk.-Kammer von ihnen getrennt wird. Nach diesem Verf. kann Koksofengas behandelt werden. (E. P. 342 034 vom 18/11. 1929, ausg. 19/2. 1931. Belg. Prior. 23/11. 1928.) DREWS.

Melanit A.-G., Schweiz, *Spaltung von hochsiedenden Kohlenwasserstoffen*. Man versprüht hochsd. KW-stoffe, wie Mineralöle, mit H_2 u. einem kolloidalen Metallkatalysator, z. B. Zn, unter Druck in eine beheizte Rk.-Kammer. (F. P. 694 682 vom 29/4. 1930, ausg. 6/12. 1930. D. Prior. 29/4. 1929.) DERSIN.

Benjamin Fixman, Bartlesville, V. St. A., *Herstellung von niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen*. Rohes Mineralöl wird in fl. Phase unter Druck auf Cracktemp. erhitzt u. unter dem gleichen Druck in eine Kammer versprüht, in die ein anderes Kohlenwasserstofföl, das bei höherem Druck gecrackt ist, von unten eingeführt wird. Das gebildete Öldampfgemisch wird unter Druckentspannung in eine Vorr. geleitet, in der der nun trockene Öldampf durch Einw. eines elektr. Feldes von festen Verunreinigungen, wie C, befreit wird, worauf die Dämpfe in einer Kolonne fraktioniert werden. Das hier erhaltene Rückstandsöl dient als Cracköl für die Crackung unter höherem Druck. (A. P. 1 781 872 vom 18/11. 1926, ausg. 18/11. 1930.) DERSIN.

General Technical Co., Ltd., Fürstentum Liechtenstein, *Herstellung leichter Kohlenwasserstoffe*. Man unterwirft Asphalte, Petroleumrückstände u. andere paraffinhaltige oder bituminöse Stoffe, wie Pech, bei Temp. von 360—440° u. gewöhnlichem Druck in einer mit Rückflußkondensation versehenen Retorte der spaltenden Dest., indem man so arbeitet, daß je Stde. etwa 10% des Öles abdest. u. die Kondensation des Rückflusses so erfolgt, daß die Destillate mit einer Temp. von 170—250° abziehen. (F. P. 695 185 vom 20/8. 1929, ausg. 12/12. 1930.) DERSIN.

Henry Clay Wade, V. St. A., *Spalten von Kohlenwasserstoffölen*. Man leitet die Dämpfe des Öles mit Wasserdampf durch eine erhitzte Metallrohrschlange, in der sich ein Katalysator, z. B. NiCr-Draht, befindet, bei etwa 760° C. (F. P. 694 924 vom 29/3. 1930, ausg. 9/12. 1930. A. Prior. 22/5. 1929.) DERSIN.

Simplex Refining Co., San Francisco, übert. von: Daniel Pycel, Oakland, V. St. A., *Crackung von Mineralölen*. Das Öl wird unter Druck auf Cracktemp. erhitzt, worauf die verdampften Anteile zur Weiterverarbeitung abgeleitet werden. Das unverdampfte Öl wird unter Druckentspannung in einen anderen Behälter überführt u. dadurch teilweise in Dampfform überführt. Auch diese Dämpfe werden der Weiterverarbeitung zugeführt. (Can. P. 277 056 vom 2/6. 1924, ausg. 10/1. 1928.) DERSIN.

Standard Oil Comp., Whiting, übert. von: Clarke C. Miller, V. St. A., *Crackung von Mineralölen*. Rohöl wird in einer Rohrschlange unter hohem Druck auf Cracktemp. erhitzt u. darauf durch ein Ventil unter Druckentspannung in eine mit einem Kolonnenaufsatz versehene Verdampfungskammer unter den Ölspiegel eingespritzt. (A. P. 1 786 357 vom 15/6. 1927, ausg. 23/12. 1930.) DERSIN.

Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: Carbon P. Dubbs, Wilmette, V. St. A., *Crackanlage*, bestehend aus einer, in einem Heizofen liegenden Rohrschlange, einer Verdampfungskammer für das Öl u. einer zwischen beiden liegenden Rohrleitung zur Aufheizung der Verbrennungsluft für die Ölbrenner des Ofens, ferner Dephleg-

matoren, Kondensatoren u. Regeleinrichtungen für den in der Anlage herrschenden Druck. (A. P. 1 783 185 vom 4/11. 1928, ausg. 2/12. 1930.) DERSIN.

Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: **Carbon P. Dubbs**, Wilmette, V. St. A., *Crackverfahren*. Das Öl wird durch eine Reihe von Crackblasen mit steigender Temp. geleitet, die so mit Rückflußkondensatoren verbunden sind, daß das Dephlegmat von dem Kondensator einer Blase immer in die nächstfolgende, höher erhaltete geleitet wird. (A. P. 1 783 228 vom 8/10. 1920, ausg. 2/12. 1930.) DERSIN.

Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: **Carbon P. Dubbs**, Wilmette, V. St. A., *Crackverfahren*. Zur Cracking des Öles dient eine doppelwandige Crackblase, die in einen Ofen eingesetzt ist u. deren äußerer Raum mit dem inneren durch Röhre in Verb. steht. Das Rohöl u. das Rückflußkondensat tritt zunächst in den Mantelraum u. von dort in den inneren Raum ein, in dem Verdampfung stattfindet u. der abgeschiedene C sich ablagert. Durch eine besondere Leitung kann er von hier abgezogen werden. Die Blase ist mit einem Dephlegmator u. Kondensator verbunden. (A. P. 1 783 229 vom 11/2. 1922, ausg. 2/12. 1930.) DERSIN.

Universal Oil Products Co., übert. von: **Gustav Egloff** und **Jacque C. Morrell**, Chicago, V. St. A., *Crackverfahren*. *Rohpetroleum* wird in einer Rohrschlange auf Spalttemp. erhitzt, tritt in einen Verdampfer u. wird hier verdampft. Die Dämpfe durchstreichen einen Dephlegmat u. werden danach kondensiert. Die Restgase werden zur Gewinnung von darin noch enthaltenen leichtsiedenden *KW-stoffen* durch Türme mit absorbierenden Stoffen geleitet, aus denen nach erfolgter Sättigung die *Gasolin-KW-stoffe* mit h. Feuerungsabgasen ausgetrieben u. einer Kondensationsanlage zugeführt werden. (A. P. 1 783 231 vom 1/12. 1922, ausg. 2/12. 1930.) DERSIN.

Universal Oil Products Co., übert. von: **Jacque C. Morrell** und **Harry P. Benner**, Chicago, *Crackverfahren*. Bei der aus Crackschlange, Verdampfungskammer, Dephlegmat u. Kondensator bestehenden Anlage wird die Ansammlung von Kohle in der zylindr., senkrecht stehenden Verdampfungskammer dadurch verhindert, daß eine Petroleumfraktion, z. B. Gasöl oder ein Rückflußkondensat, in tangentialer Richtung in die Kammer eingespritzt wird, wodurch das hochsd. Rückstandsöl u. der abgeschiedene C herausgespült wird. (A. P. 1 783 257 vom 17/7. 1924, ausg. 2/12. 1930.) DERSIN.

Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: **Robert T. Pollock**, New York, V. St. A., *Crackverfahren*. Die Spaltung erfolgt in 3 verschiedenen Crackschlangen u. zweckmäßig bei steigenden Temp. u. Drucken. Das Dephlegmat aus dem 1. Teil der Anlage wird in einer 2. Crackschlange, u. das Dephlegmat aus dem 2. Teil der Anlage in einer 3. Crackschlange erneut gespalten. (A. P. 1 783 259 vom 9/3. 1927, ausg. 2/12. 1930.) DERSIN.

Standard Oil Development Co., übert. von: **Nathaniel E. Loomis**, **Albert H. Tomlinson** und **Frank A. Howard**, Elizabeth, New Jersey, V. St. A., *Crackverfahren*. Vorgewärmtes Rohöl wird unter solchen Druck- u. Temp.-Bedingungen, daß es größtenteils dampfförmig wird, in einer Crackschlange erhitzt u. tritt dann in 2 hintereinander angeordnete Verdampfer, die wärmeisoliert sind, in denen die Cracking beendet wird u. in die gleichzeitig Dephlegmat einer nachgeordneten Destillierkolonne miteingeführt wird, das dadurch zur Verdampfung kommt. Die Zerlegung der Dämpfe in verschiedene Destillate erfolgt in der angeschlossenen Kolonne, in deren oberem Teil in einer Rohrschlange das Rohöl vorgewärmt wird. (A. P. 1 785 274 vom 31/5. 1923, ausg. 16/12. 1930.) DERSIN.

Paul Verola, Frankreich, *Crackverfahren*. Man leitet eine Emulsion von hochsd. *KW-stoffölen* u. den beim Crackprozeß erhaltenen permanenten Restgasen durch Röhre, die auf Temp. > 400° erhitzt sind, mit einer Geschwindigkeit von > 1 m je Sek. u. einem Druck von > 20 at. Man kann dabei Katalysatoren, wie Metalloxyde, Metallchloride oder Metalle, anwenden, z. B. Al_2O_3 , SiO_2 , NiO , Cu , Ni , $ZnCl_2$, $AlCl_3$. Dadurch wird eine Hydrierung u. Spaltung ohne Kohleabscheidung bewirkt. (F. P. 694 495 vom 31/7. 1929, ausg. 4/12. 1930.) DERSIN.

Standard Oil Development Co., übert. von: **Edward B. Hunn**, Roselle, V. St. A., *Raffination von leichten Petroleumölen*. Man behandelt rohe Crackbenzine mit Doktorlg. u. anschließend mit Alkyldisulfiden, z. B. Methyl-, Äthyl- oder Propyldisulfid. (A. P. 1 786 246 vom 1/7. 1927, ausg. 23/12. 1930.) DERSIN.

Raymond C. Wheeler und **Paul W. Prutzman**, Los Angeles, V. St. A., *Raffination von Mineralölen*. Ein Gemisch von Öldampf u. W.-Dampf wird kontinuierlich

durch NaOH-Lsg. von solcher Konz. geführt, daß Dampf weder absorbiert, noch in Freiheit gesetzt wird. (A. P. 1784 262 vom 24/6. 1927, ausg. 9/12. 1930.) DERSIN.

Texas Co., New York, übert. von: **John M. Goodwin**, Port Arthur, V. St. A., *Raffination von Mineralölen*. Rohes Crackbenzin wird stabilisiert, indem man es zuerst mit H₂S behandelt, so daß geringe Mengen darin gel. werden, u. anschließend mit konz. H₂SO₄ u. Alkali, gegebenenfalls mit Alkaliplumbitslg. wäscht. (A. P. 1786 650 vom 16/3. 1928, ausg. 30/12. 1930.) DERSIN.

Standard Oil Co., Whiting, übert. von: **George W. Watts**, **Philip L. Krauel** und **Thomas E. Stockdale**, V. St. A., *Destillation von Mineralölen*. Das zu dest. Öl wird mit hochgespanntem Dampf unter gleichzeitiger Entspannung in ein weites Rohr gegen eine Prallvorr. versprüht u. dadurch größtenteils verdampft. In einem nachfolgenden Scheider wird das nicht verdampfte Öl abgetrennt, während die Dämpfe kondensiert werden. (A. P. 1784 561 vom 3/4. 1925, ausg. 9/12. 1930.) DERSIN.

Standard Oil Development Co., übert. von: **Harry C. Wiess**, Houston, V. St. A., *Vakuumdestillation von Mineralölen*. Bei der Dest. schwerer Mineralöle wird eine leicht sd. Mineralölfraction mit engem Siedebereich in Dampfform in die Dest.-Blase eingeführt u. bei der Dest. ein Vakuum von < 50 mm Hg aufrecht erhalten. (A. P. 1786 639 vom 25/9. 1925, ausg. 30/12. 1930.) DERSIN.

Standard Oil Co. of Indiana, übert. von: **George W. Watts**, Whiting, Indiana, V. St. A., *Abscheidung von unverdampftem Öl aus dem Dampfstrom bei der Vakuumdestillation von Mineralölen*. Der Öldampf wird in tangentialer Richtung in einen zylindr., mit einem ebensolchen Einsatz versehenen Behälter eingeleitet, an dessen Innenwandungen sich die Öltröpfchen niederschlagen (2 Zeichnungen). (A. P. 1781 618 vom 24/6. 1925, ausg. 11/11. 1930.) DERSIN.

Standard Oil Development Co., New York, übert. von: **Nathaniel E. Loomis**, **Elizabeth**, und **Warren K. Lewis**, Newton, *Destillation von Petroleum*. Das Petroleum wird in 2 Fraktionen, eine leichtsd. u. eine hochsd., zerlegt, indem man es aus Blasen, die mit Fraktionierkolonnen versehen sind, dest. Das Rohöl wird in mittlerer Höhe in die Fraktionierkolonne als Dephlegmiermittel eingeführt. (Can. P. 277 577 vom 11/6. 1924, ausg. 31/1. 1928.) DERSIN.

Standard Oil Comp. of California, San Francisco, übert. von: **George J. Ziser**, Los Angeles, und **James H. Osmer**, El Segundo, V. St. A., *Entschwefelung von Petroleumdestillaten*. Man behandelt die Destillate mit wss. Lsgg. von *Kupfer-Ammoniumsulfaten*, die freien O₂ gel. enthalten. (A. P. 1784 215 vom 9/1. 1926, ausg. 9/12. 1930.) DERSIN.

Standard Oil Development Co., übert. von: **Arman E. Becker**, Newark, und **Reginald G. Sloane**, Elizabeth, V. St. A., *Aufarbeitung von Petroleumrückständen*, die bei der Behandlung der Öle mit NaOH erhalten wurden. Man verd. mit *Bzn.*, wäscht mit W. u. trennt die *Naphthenate*, z. B. durch Aussalzen, ab. Das restliche Öl wird mit konz. H₂SO₄ gewaschen u. nach Abtrennen des Säureschlammes mit Natronlauge u. W. nachbehandelt. Nach Abdest. des *Bzn.* erhält man wertvolle Öle. (A. P. 1785 242 vom 28/11. 1923, ausg. 16/12. 1930.) DERSIN.

Thompson Brothers (Bilston), Ltd., **Frederick Stephen Thompson**, **Howard James Thompson** und **John William Meredith**, Bilston, Stafford, England, *Verfahren und Einrichtung zum Entfernen von Wasser aus Petroleum, Benzin etc.* unter Durchleiten der Fl. durch ein feines Metallsieb, durch das das W. zurückgehalten wird. Das W. sammelt sich am Boden des Gefäßes an u. sobald eine gewisse Schichthöhe erreicht ist, tritt eine automat. Schwimmerentleerung in Tätigkeit, so daß das W. in ununterbrochenem Betriebe sich von selbst entleert. Mehrere Abb. erläutern die Einrichtung. (E. P. 341 070 vom 4/10. 1929, ausg. 5/2. 1931.) M. F. MÜLLER.

Frederick T. Snyder, New Canaan, V. St. A., *Erzeugung von Leichtölen bei der Destillation fester Brennstoffe*. In den unteren Teil eines mit Kohle gefüllten Generators wird Luft eingeblasen u. dadurch die Kohle zum Glühen erhitzt. Die gebildeten Gase durchdringen die Kohle u. bewirken im oberen Teil eine Verkokung. Die abziehenden Gase durchstreichen einen Kondensator, in dem Teer kondensiert wird, u. noch einen 2. Kondensator für die Leichtöle. Der Teer wird in die h. Kohlen-M. wieder eingespritzt u. gcrackt, auch das Gas wird in die Kohlen-M. oberhalb der Teereinführung wieder eingeleitet. Dadurch soll eine besonders hohe Ausbeute an Leichtölen erhalten werden. (A. P. 1781 934 vom 9/6. 1925, ausg. 18/11. 1930.) DERSIN.

Imperial Chemical Industries Ltd., England, *Herstellung von aromatischen Kohlenwasserstoffen*. Man leitet Gase, die Homologe des CH_4 mit wenigstens 2 C-Atomen enthalten, wie *Ölgas*, *Druckhydrierungsabgas*, *Naturgas*, *Crackgas*, bei 1000—1200° durch eine Vorr. mit einer volumetr. Geschwindigkeit von > 50. Unter letzterer wird das Verhältnis des Vol. h. Gas je Min. zu der Vol.-Einheit der Rk.-Kammer verstanden. Man arbeitet zweckmäßig in mehreren Stufen u. entfernt zwischen diesen die gebildeten *aromat. KW-stoffe* aus dem Gas. Die Rk.-Kammer besteht aus SiC, Graphit, einer temperaturbeständigen Legierung oder aus Sillimanit. Beispiel: Man leitet reines *Propan* bei 1150° durch ein Rohr mit einer Vol.-Geschwindigkeit von 300. Man erhält 2,095 l Leichtöl aus 2,8 cbm Gas u. ein Restgas, das 24% ungesätt. KW-stoffe, 30% H_2 u. 46% KW-stoffe enthält. (F. P. 694 350 vom 23/4. 1930, ausg. 2/12. 1930. E. Priorr. 24/4., 7/5., 4/6., 21/8. 1929, 7/1. u. 29/3. 1930.) DERSIN.

Governors of the University of Alberta, übert. von: **Karl Adolf Clark**, Edmonton, Kanada, *Gewinnung von Bitumen aus bituminösen Sanden, Tonen u. dgl.* Die Rohstoffe werden mit einem Stoff, wie Natriumsilicat, gemischt, welcher mit alkal. Rk. in W. l. ist u. die Mischung mittels h. W. in ein großes Gefäß gespült, welches h. W. enthält, in dem ein Koagulationsmittel, besonders $CaCl_2$ gel. ist. Das vorhandene Bitumen steigt an die Oberfläche des W. u. wird dort abgeschöpft, der Sand usw. sinkt zu Boden. (A. P. 1 791 797 vom 5/5. 1928, ausg. 10/2. 1931.) KÜHLING.

Standard Oil Development Co., V. St. A., übert. von: **François Lavirotte**, Lyon, Frankreich, *Herstellung von Vaseline*. (A. P. 1 785 270 vom 30/9. 1925, ausg. 16/12. 1930. — C. 1926. I. 1343 [E. P. 240 803].) DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Gewinnung eines hell gefärbten Produktes aus mit Glykol verestertem Montanwachs* durch Behandeln mit einem oxydierenden Mittel bei erhöhter Temp., dad. gek., daß man in Ggw. geringer Mengen eines Wasserstoffionen liefernden Stoffes arbeitet. Man setzt z. B. H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , H_3PO_4 , $HClO_4$ oder deren saure Salze in Mengen von etwa 0,1% zu. (Schwz. P. 143 403 vom 28/6. 1929, ausg. 16/1. 1931. D. Prior. 12/6. 1928.) DERSIN.

Ernest Gustav Edwin Meyer, London, *Verfahren zur Herstellung von Motortreibmitteln aus Kohlenwasserstoffdestillaten u. Ae. sowie einem leicht flüchtigen bas. Stoff*, dad. gek., daß dem Treibmittel außer dem die Verflüchtigung des Aethers verhindernden leicht flüchtigen bas. Stoff keine weiteren organ. oder anorgan. Stoffe zugesetzt werden. — Es sollen KW-stoffe, die von 70—300° sdd., angewendet werden, ferner etwa 3—5% Ae. zugesetzt werden, worauf man die Mischung mit gasförmigem NH_3 behandelt. (D. R. P. 520 011 Kl. 23 b vom 13/6. 1926, ausg. 6/3. 1931. E. Priorr. 12/6., 12/11. u. 3/12. 1925.) DERSIN.

Carbide and Carbon Chemicals Corp., übert. von: **J. G. Davidson**, New York, *Motortreibmittel aus Benzin und alkyliertem Benzol*. (E. P. 303 505 vom 13/12. 1928, Auszug veröff. 27/2. 1929. A. Prior. 6/1. 1928. — C. 1930. I. 3390 [F. P. 665 647].) M. F. MÜLLER.

Albert Jean Ducamp, Frankreich, *Antiklopfmittel*. Bei dem Verf. des Hauptpatents sollen auch andere Cyanide, z. B. $Zn(CN)_2$ oder Ferriferrocyanid, als Zusätze verwendet werden. (F. P. 37 332 vom 17/6. 1929, ausg. 15/11. 1930. Zus. zu F. P. 666 777; C. 1931. I. 2426.) DERSIN.

Albert Jean Ducamp, Frankreich, *Verhindern des Klopfens von Motoren*. Man löst in dem Schmieröl ein das Klopfen verhinderndes Mittel, z. B. *Glycerin*, mit 20% *Quecksilbercyanür*, oder oxydierte fette Öle oder fettsaure Salze der Alkalien oder Erdalkalien, z. B. *Mg-* oder *Ca-Oleat*, mit oder ohne Zusatz von *Phenol*. (F. P. 36 893 vom 16/2. 1929, ausg. 25/8. 1930. Zus. zu F. P. 666 777; C. 1931. I. 2426.) DERSIN.

General Motors Research Corp., übert. von: **Wheeler G. Lovell** und **Thomas A. Boyd**, Detroit, Michigan, *Entfernung von Koksabscheidungen auf Metalloberflächen, insbesondere an den Zylinderwandungen von Verbrennungsmaschinen* unter Verwendung von alphet. Aminen mit einem Kp. oberhalb 150° F. — Z. B. wird ein Automotormotor h. laufen gelassen u. nach dem Stillsetzen wird in jeden Zylinder 1 Teelöffel *Oxäthylamin* hineingegeben. Nach 1-std. Stehen wird der Motor wieder angelassen, dabei werden die Kohleabscheidungen durch die Auspuffgase fortgeführt. Es empfiehlt sich in den Zylinder mit dem Amin gleichzeitig A. u. Bzl. hineinzugeben, wodurch das Anspringen des Motors erleichtert wird. (A. P. 1 787 789 vom 24/8. 1928, ausg. 6/1. 1931.) M. F. MÜLLER.

XX. Schieß- und Sprengstoffe; Zündwaren.

A. Breyre, *Die Frage der Sicherheitssprengstoffe bei Gegenwart von Schlagwettern und Kohlenstaub*. Überblick unter besonderer Berücksichtigung der Forschung an den Versuchsstrecken der einzelnen Länder. (Rev. universelle Mines, Metallurgie, Travaux publics etc. [8] 5. 129—35. 1/3. 1931.) F. BECKER.

Michele Giua und Giovanni Racciu, *Experimentelle Untersuchungen über einige Bestandteile der rauchlosen Pulver*. (Vgl. C. 1930. II. 181.) Untersucht wurden Substanzen, die stabilisierend oder gelatinierend auf die Nitroester einwirken, u. zwar besonders Vaseline u. Petrolatum in ihrem Verh. gegen nitrierte Prodd. (Atti R. Accad. Scienze Torino 65. 205—12. 1930. Turin, Organ.-chem. Lab. der kgl. Ingenieur-schule.) WEISS.

Haid, Goetze, Selle, Koenen, Schmidt und Becker, *Calciumnitrat als Bestandteil von Sprengstoffen*. Vergleichende Sprengkraftvers. zwischen Sprengsalpeter u. einem getrockneten Gemisch aus $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ u. Pflanzenmehl. Die Sprengkraft ist in hohem Maße von dem W.-Geh. abhängig. Bei 120° getrocknete $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Mischung wirkte etwas stärker als Sprengsalpeter. (Jahresbericht Chem.-techn. Reichsanstalt 8. 118—19. 1930.) GRIMME.

—, *Vergleichende Untersuchungen von Nitrocellulose- und Nitroglycerinpulvern*. Von 4 Arten rauchlosen Pulvers (1 Nitrocellulosepulver, 3 Nitroglycerinpulver verschiedener Zus.) wurden größere Mengen bei 60° gelagert. Die Dauer der Lagerung erstreckte sich bis zu 32 Monaten. In bestimmten Zeitabständen wurden Proben entnommen u. diese in geschlossener Bombe u. beim Schuß in der Kanone auf Verbrennungsgeschwindigkeit bzw. erzielte Anfangsgeschwindigkeit u. Gasdruck geprüft. Die Ergebnisse der Prüfung in der Bombe sind nicht ohne weiteres mit denen beim Schuß in Übereinstimmung zu bringen. Beim Schuß zeigte sich im ganzen bei allen Pulverarten ein deutliches Absinken der Anfangsgeschwindigkeit u. dementsprechend des Gasdruckes in Abhängigkeit von der Lagerdauer. Die ballistische Beständigkeit wurde durch die Lagerung offensichtlich stärker beeinflußt als die chem. Beständigkeit. (Memorial Poudres 24. 1—5. 1930/31.) F. BECKER.

Haid, Goetze, Selle, Koenen, Schmidt und Becker, *Über die Beständigkeit von Nitropentaerythrit und Hexogen*. Die Verss. zeigten, daß die Beständigkeit des Nitropentaerythrits geringer ist als die von Sprengstoffen, die der Gruppe der Nitrokörper angehören, wie Pikrinsäure u. Trinitrotoluol. Ebenso ist es auch Hexogen unterlegen. Dies liegt begründet in der Esternatur des Nitropentaerythrits, dessen O—NO₂-Gruppen leichter angreifbar sind als die Nitrogruppen der Nitrokörper. Eine Verminderung der Beständigkeit von Nitropentaerythrit u. Hexogen durch die Ggw. von Metallpulvern konnte nicht festgestellt werden. Die Entzündungstemp. der Sprengstoffe erfahren durch Zumischung von Zn- u. Fe-Pulver keine Verminderung. (Jahresber. Chem.-techn. Reichsanstalt 8. 132—36. 1930.) GRIMME.

Haid, Goetze, Selle, Koenen, Schmidt und Becker, *Prüfung von Sprengkapseln*. Als Sprengstoff diente ein mit 30 oder 40% Talkum phlegmatierter Trinitrotoluolkörper von angegebenen Abmessungen im Normalbleizylinder. Aus der jeweils erhaltenen Ausbauchung wird auf die Zündwrkg. der untersuchten Sprengkapsel geschlossen. (Tabelle im Original.) Es stellte sich als sehr wichtig heraus, stets mit Trinitrotoluol gleicher physikal. Beschaffenheit zu arbeiten, um richtige Vergleichswerte zu erhalten. (Jahresber. Chem.-techn. Reichsanstalt 8. 141—45. 1930.) GRIMME.

Haid, Goetze, Selle, Koenen, Schmidt und Becker, *Vorrichtung zum Aufschneiden von Sprengkapseln*. An Hand einer Figur wird ein prakt. App. beschrieben, der es gestattet, die Ladesäule ohne Gefahr u. in unversehrtem Zustande als Vollkörper freizulegen. (Jahresber. Chem.-techn. Reichsanstalt 8. 145—47. 1930.) GRI.

Canadian Explosives, Ltd., Montreal, Canada, **E. I. du Pont de Nemours and Co.**, Wilmington, **Earle C. Pitman**, Princeton und **George F. Hunter**, Woodbridge, V. St. A., *Entfärben von rauchlosem Schießpulver*. Man behandelt das Pulver zunächst mit verd. Säure, z. B. mit 0,05—15%ig. HCl, um die färbenden Bestandteile zu zersetzen, u. dann mit einem Lösungsm., z. B. A., um die Zersetzungsprodd. zu entfernen. (Can. P. 275 877 vom 28/3. 1927, ausg. 29/11. 1927.) SARRE.

Dynamit-Act.-Ges. vormalis Alfred Nobel & Co., Hamburg, Köln (Erfinder: **Ph. Naoum**, Schlebusch-Manfort und **K. F. Meyer**, Kieselbach), *Verfahren zur Herstellung gießbarer Sprengladungen* nach D. R. P. 499 403, dad. gek., daß den Gemischen

aus *Pentaerythritetranitrat* u. *Nitroalkylaminen* oder *Nitroalkylamiden Dimethyloxalat* oder *Campher* zugesetzt wird. — Z. B. läßt sich ein Gemisch aus 65% *Pentaerythritetranitrat*, 30% *Dinitrodimethyloxamid* u. 5% *Dimethyloxalat* bei 92° bequem gießen. (D. R. P. 505 852 Kl. 78 c vom 17/4. 1929, ausg. 25/8. 1930. Zus. zu D. R. P. 499 403; C. 1930. II. 2217.)

SARRE.

Dynamit-Act.-Ges. vormals **Alfred Nobel & Co., Hamburg, Köln a. Rh.** (Erfinder: **Phokion Naoum** und **R. v. Sommerfeld, Schlebusch-Manfort**), *Herstellung von Monoäthanolamindinitrat*, dad. gek., daß eine Lsg. von *Monoäthanolamin* (I) oder dessen *Mononitrat* (II) in hochkonz. HNO₃ unter Kühlung in A. oder ätherhaltigen A. eingetragen wird. — Z. B. wird eine Lsg. von 100 Teilen I in 400 Teilen 96—98%ig. HNO₃ bei —5° bis +5° gel. u. die Lsg. unmittelbar in 600 Vol.-Teile 96%ig. A., der 120 Vol.-Teile Ae. enthält, eingetragen. Das entstandene Prod., Zus. O₂N·O·CH₂·CH₂·NH₂·HNO₃, Ausbeute 76% d. Th., ist in W. ll., weniger l. in k. A., F. 103°, verpufft bei 192—193°. — Löst man 100 Teile II (II. in W., weniger l. in k. A., F. 52 bis 53°, zers. sich bei 265° unter Schäumen) in 300 Teilen 96—98%ig. HNO₃ u. trägt in 400 Vol.-Teile 96%ig. A. bei 0° bis —10° ein, so erhält man 90% Ausbeute an Endprod. — Hierzu vgl. D. R. P. 500 407; C. 1930. II. 1937. (D. R. P. 514 955 Kl. 12 q vom 6/12. 1929, ausg. 16/2. 1931.)

ALTPETER.

Dynamit-Act.-Ges. vormals **Alfred Nobel & Co., Hamburg, Köln a. Rh.** (Erfinder: **Phokion Naoum** und **Robert v. Sommerfeld, Schlebusch-Manfort**), *Herstellung von Monoäthanolamindinitrat*, dad. gek., daß man in weiterer Ausblg. des Verf. des Hauptpat. eine Lsg. von *Monoäthanolamin* oder dessen *Mononitrat* (I) in hochkonz. HNO₃ unter Kühlung statt in A. u. Ae. hier nur in reinen Ae. einträgt. — Z. B. trägt man eine Lsg. von 100 Teilen I in 300 Teilen HNO₃ (96—98%ig.) in 500 Vol.-Teile reinen Ae. ein, wobei etwa 97% Ausbeute erhalten werden. Das Verf. bietet den Vorteil, daß das Fällungsmittel nach Waschen mit W. u. Trocknen wieder verwendet werden kann. (D. R. P. 516 284 Kl. 12 q vom 29/12. 1929, ausg. 16/2. 1931. Zus. zu D. R. P. 514 955; vorst. Ref.)

ALTPETER.

Dynamit-Act.-Ges. vormals **Alfred Nobel & Co., Hamburg, Köln a. Rh.** (Erfinder: **Phokion Naoum** und **Robert v. Sommerfeld, Schlebusch-Manfort**), *Herstellung von Monoäthanolamindinitrat*, dad. gek., daß man in Weiterblg. des Hauptpat. hier aus dem Nitriergemisch, erhalten durch Auflösen von *Monoäthanolamin* bzw. dessen *Nitrat* in hochkonz. HNO₃ den überwiegenden Teil der überschüssigen HNO₃ im Vakuum abdest. u. den Rückstand unter Kühlung in A. oder A.-Ae.-Gemisch einträgt. — Die Dest. erfolgt bei etwa 50° Außen- u. 35° Siedetemp. unter 11—12 mm, wobei eine etwa 94—95%ig. HNO₃ wiedergewonnen wird. Die Ausbeute an Endprod. beträgt bis 97% der Theorie. (D. R. P. 517 832 Kl. 12 q vom 12/4. 1930, ausg. 20/2. 1931. Zus. zu D. R. P. 514 955; vorst. Ref.)

ALTPETER.

Rheinisch-Westfälische Sprengstoff Akt.-Ges., Troisdorf (Erfinder: **Wilhelm Eschbach** und **Walter Friederich, Troisdorf**), *Verfahren zur Herstellung von Bleiazid- oder Knallquecksilbersprengkapseln*, 1. dad. gek., daß für die Hülsen eine Legierung aus Cu (bis zu etwa 90—95%) u. Al (etwa 5—10%), das zum Teil durch Magnesium ersetzt sein kann, verwendet wird. — 2. dad. gek., daß die Hülsen aus einer Legierung aus Cu, Zn u. Al bestehen. (D. R. P. 519 707 Kl. 78e vom 4/10. 1929, ausg. 3/3. 1931.)

ENGEROFF.

XXIV. Photographie.

F. C. Toy und **G. B. Harrison**, *Das latente photographische Bild*. (Vgl. C. 1930. II. 1813; vgl. auch TRIVELLI, C. 1930. II. 2602.) Vff. halten daran fest, daß ihre Vers.-Ergebnisse der TRIVELLISCHEN Theorie widersprechen. (Nature 127. 129. 24/1. 1931. Didsbury, Manchester, The Shirley Inst.)

LESZYNSKI.

Marietta Blau, *Quantitative Untersuchung der photographischen Wirkung von α - und H-Partikeln*. (Vgl. C. 1930. II. 192.) Die Partikelzahl u. Reichweitenverteilung von α -Partikeln aus ThC u. von in Paraffin aufgelösten H-Partikeln wurden photograph. bei schräger Inzidenz bestimmt u. mit entsprechenden Werten aus Registrierungen mit dem Röhrenelektrometer verglichen. Die Reichweitenverteilung, die aus der Länge der Punktfolgen ermittelt wurde, zeigte im allgemeinen eine Verschiebung nach zu kleinen Werten, was vermutlich auf Streuung in der Emulsion zurückzuführen ist. Während die Zahl der α -Teilchen bei den verwendeten Plattensorten mit den Werten des Röhrenelektrometers übereinstimmt, erhält man bei Verss. mit H-Teilchen auf dem Agfa-Röntgenzahnfilm nur die Hälfte, auf der Imperial-Prozeßplatte aber (innerhalb der

Vers.-Fehler) die volle Zahl der mit dem Röhrenelektrometer registrierten Teilchen. Die Verss. zeigten, daß beim Röntgenzahnfilm die Bromsilberkörner in einer H-Bahn nicht so dicht liegen wie bei α -Bahnen, sondern nur ca. jedes zweite Korn geschwärzt wird. Bei den Prozeßplatten ist dieser Unterschied nicht vorhanden. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien Abt. IIa. 139. 327—47. 1930. Wien, Ra-Inst.) WRESCHNER.

—, *Der Russelleffekt und seine Auswirkungen.* Ozon u. Dämpfe von Wasserstoff-superoxyd wirken verschleiend auf photograph. Platten. Ebenso wirken Dämpfe von Terpentin, harzigem Holz, Firnis usw., bei deren Oxydation an der Luft sich Ozon bildet. Für die Praxis ergibt sich deshalb die Notwendigkeit, photograph. Materialien in mit Wasserfarben gestrichenen Räumen aufzubewahren, da die Wrkg. von Firnisanstrichen selbst durch die Verpackung hindurchgehen kann. (Rev. Française Photographie 12. 77—78. 1/3. 1931.) FRIESER.

G. Kögel, *Die Desensibilisierung als Oxydationsfolge der Wasserstoffaktivierung bei den HS-Systemen.* Die Desensibilisierung wird in dem Sinne gedeutet, daß der Farbstoff oxydierend wirkt. Vf. macht die Annahme, daß am Licht zuerst eine Wasserstoffaktivierung eintritt, was hierauf zu einer Oxydation führt. Die Annahme wird durch Verss. gestützt. (Photogr. Industrie 29. 126—27. Febr. 1931.) FRIESER.

Kurt Jacobsohn, *Beeinflusst die Desensibilisierung das latente Bild?* Nach einer kurzen Übersicht über das bisher vorliegende Material berichtet Vf. von neuen Verss. mit Pinakrytolgrün u. verschiedenen Entwicklern. Es wird unterschieden zwischen dem „normalen Schwellenwert“, der bei der n. sensitometr. Entw.-Zeit erhalten wird, u. dem „maximalen Schwellenwert“, der sich bei Überentw. ergibt. Es wird gezeigt, daß desensibilisiertes Aufnahmematerial den n. Schwellenwert erreicht, wenn man die Entw.-Zeit verlängert, u. zwar im Durchschnitt um etwa 50%. Hingegen konnten die desensibilisierten Sensitometerproben innerhalb der in der Praxis in Betracht kommenden Hervorrufungszeiten nicht zu dem maximalen Schwellenwert entwickelt werden. Die Differenz zwischen den beiden Schwellenwerten beläuft sich maximal auf 4^o EDER-HECHT. In dem Ausnahmefall, in dem es darauf ankommt, durch „Quälen“ des Aufnahmematerials im Entwickler möglichst viel „herauszuholen“, könnte also die Desensibilisierung einen Nachteil bedeuten. Ferner wird vom Vf. gezeigt, daß die Desensibilisierung eine steilere Gradation bewirkt, doch ist in dieser Eig. des Desensibilisierungsverf. kein Nachteil zu erblicken. (Photogr. Industrie 29. 9—13. 7/1. 1931. Redakt.-Lab. d. Phot. Ind.) LESZYNSKI.

K. Jacobsohn, *Sensitometrie und Praxis.* An Hand von Beispielen klärt Vf. den scheinbaren Widerspruch auf, der zwischen dem Empfindlichkeitsvergleich zweier Platten nach sensitometr. Methoden u. durch einfache Vergleichsaufnahmen besteht. Bei Vergleichsaufnahmen zeigt sich erst bei knapper Belichtung der Empfindlichkeitsunterschied zweier Platten, während bei reichlicher Belichtung wegen des flacheren Verlaufs der Gradationskurve der empfindlicheren Platte mit verschiedenen empfindlichen Platten oft ident. Resultate erhalten werden. (Photogr. Industrie 29. 168—69. 18/2. 1931.) FRIESER.

—, *Das neue Universalsensitometer nach Dr. K. Kieser.* Kurze Beschreibung des für die Praxis bestimmten Instrumentes. Die Lichtschwächung geschieht durch Intermitenz. Um mehrere Proben (8) gleichzeitig belichten zu können, steht der mit 20 Stufen (Helligkeitsumfang 1:100) versehene Sektor fest u. die Proben rotieren um ihn. Durch eine Blende kann weiterhin das Licht im Verhältnis von 1:3600 verändert werden. (Photogr. Industrie 29. 172—74. 18/2. 1931.) FRIESER.

Felix Formstecher, *Die photographische Eichung von Graukeilen.* Wegen der selektiven Absorption der mit Farbstoffen hergestellten Graukeile ist die photograph. wirksame Keilkonstante von der visuell zu bestimmenden verschieden. Vf. beschreibt eine einfache Methode, mit Hilfe einer visuell geeichten neutralgrauen Stufenplatte die photograph. Keilkonstante zu bestimmen, u. bringt einige Meßresultate von käuflichen Graukeilen. (Photogr. Industrie 29. 274. 11/3. 1931. Wiss. Lab. d. Mimosa A.-G.) FRIESER.

Leopold Kutzeb, *Prüftafel für Farbenempfindlichkeit.* Beschreibung der Farbtafel von v. LAGORIO u. ihre Anwendungen (C. 1931. I. 2010). (Brit. Journ. Photography 78. 88—90. 13/2. 1931.) FRIESER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Konrad Hebbel), *Herstellung lighthoffreier photographischer Platten und Filme.* (Russ. P. 10 665 vom 3/5. 1928, ausg. 31/7. 1929. D. Prior. 16/6. 1927. — C. 1929. II. 122 [D. R. P. 472 115].) RICHTER.

J. E. Thornton, England, *Entwickeln und Fertigstellen von Kinofilmen*. Der das Bild als gehärtete Kolloidstellen tragende Film wird über Rollen durch eine Einrichtung geführt, in der zunächst die ungehärteten Kolloidstellen gel. werden, worauf der Film mit Härte- u. Weichmachungsmitteln behandelt wird. Die Einrichtung besteht aus mehreren hintereinander geschalteten, die Behandlungsfl. enthaltenden Tanks u. Warmwasserbrausen. (E. P. 303262 vom 6/12. 1927, ausg. 24/1. 1929.) GROTE.

John W. Ippers und Joseph Deutsch, Chicago, Amerika, *Herstellung unregelmäßiger Raster für Photographie*. Ein mit Dichromat lichtempfindlich gemachter Kolloidträger, z. B. Gelatine, wird zunächst unter einem Raster u. dann im ganzen belichtet, hierauf mit w. W. entwickelt, wobei die verschieden belichteten Gelatinestellen verschieden stark quellen, gewaschen, getrocknet u. schließlich mit einem Lacküberzug versehen. (A. P. 1 794 693 vom 11/7. 1929, ausg. 3/3. 1931.) GROTE.

Soc. Lumière, Paris, *Herstellung von Farbkörnchen für die Farbenraster der Farbenphotographie*. (E. P. 301516 vom 1/12. 1928, Auszug veröff. 23/1. 1929. F. Prior. 2/12. 1927. — C. 1929. II. 2630 [F. P. 657 902].) M. F. MÜLLER.

John Edward Thornton, London, *Herstellung von mehrfarbigen kinematographischen Filmen, bei welchen zwei kopierte Filmbänder vereinigt werden*, 1. dad. gek., daß die eine Hälfte eines jeden Bildes aus zwei Farben auf dem einen Film u. die andere Hälfte des gleichen Bildes in einer oder zwei Farben auf dem anderen Film hergestellt wird. — Nach den Unteransprüchen wird ein Film von doppelt normaler Breite u. halbnormaler Dicke auf jeder Hälfte mit zwei Teilfarbenbildern versehen, die von vier oder drei Teilnegativen kopiert sind. (D. R. P. 436 043 Kl. 57 b vom 28/5. 1924, ausg. 23/10. 1926. E. P. 224 573 vom 18/5. 1923, ausg. 7/1. 1925. Zus. zu E. P. 224 569; C. 1928. II. 1644. F. P. 582 276 vom 27/5. 1924, ausg. 15/12. 1924. A. P. 1 679 695 vom 5/5. 1924, ausg. 7/8. 1928. E. Prior. 18/5. 1923.) GROTE.

J. E. Thornton, London, *Kinematographischer Vierfarbigenfilm*. Auf einen Film von doppelt normaler Breite u. halbnormaler Dicke, der mit einer auswaschbaren, lichtabsorbierenden Farbe eingefärbt ist, sind auf jeder Seite durch gleichzeitiges Kopieren von vier Teilnegativen nebeneinander zwei Teilpositive hergestellt, die entsprechend eingefärbt werden. Die Farben können auch schon vorher in die Emulsionen eingebracht sein. Durch Zusammenfalten des Films entsteht das Vierfarbigenbild. Statt der vier Teilnegative können auch nur drei, davon das eine auf jeder Seite, kopiert werden. (E. P. 233 985 vom 3/11. 1924, ausg. 11/6. 1925. Zus. zu E. P. 224 569; C. 1928. II. 1644 u. zu E. P. 224 573; vorst. Ref. F. P. 29 847 vom 3/12. 1924, ausg. 9/11. 1925. Zus. zu F. P. 582 276; vorst. Ref. A. P. 1 679 694 vom 3/10. 1925, ausg. 7/8. 1928. E. Prior. 3/11. 1924.) GROTE.

Wilhelm Witte, Bad Rehburg, Hannover, *Herstellung mehrfarbiger Bilder durch gleichzeitiges Belichten zweier verschieden farbenempfindlicher Platten*. (D. R. P. 465 460 Kl. 57 b vom 29/10. 1926, ausg. 21/9. 1928. F. P. 642 612 vom 20/10. 1927, ausg. 31/8. 1928. D. Prior. 28/10. 1926. E. P. 279 882 vom 27/10. 1927, ausg. 9/8. 1928. D. Prior. 28/10. 1926. Oe. P. 119 484 vom 17/10. 1927, ausg. 25/10. 1930. D. Prior. 28/10. 1926. — C. 1929. II. 2140 [Schwz. P. 129 323].) GROTE.

A. W. Saikowski, A. A. Chakin und G. W. Blagowetschenski, U. S. S. R., *Verfahren zur Herstellung bzw. Wiederherstellung von kinematographischen Filmen*. Der Cellulosefilm wird mit einer Gelatineschicht überzogen u. darauf nacheinander 1. mit einer Silbersalzlsg., wie AgNO₃, Ag₂SO₄, 2. mit einer Lsg. eines sauren Salzes oder eines Eisen- oder Eisensulfatsalzes von Metallen, die eine höhere D. als Ag besitzen, u. 3. zwecks Erhaltung der lichtempfindlichen Ag-Halogenide mit KBr oder NaCl behandelt. (Russ. P. 11 049 vom 28/10. 1926, ausg. 30/9. 1929.) RICHTER.

J. E. Pallemarts, London, *Herstellung eines Projektionschirmes* durch Auftragen eines Bindemittels auf die Leinwand, die dann mit tetraedr. Glaspfyrampen besetzt wird, deren Zwischenraum mit einem zweiten Überzugs- u. Bindemittel ausgefüllt wird. (E. P. 304 913 vom 21/1. 1928, ausg. 21/2. 1929.) M. F. MÜLLER.

Reinhold Kupfer, Deutschland, *Metallfilm*. Auf der Metallfläche des Films sind linien- oder kreisförmige Rillen angebracht. Hierdurch soll eine plast. Wrkg. des projizierten Bildes hervorgerufen werden. Der Film kann auch als Projektionschirm dienen. (F. P. 698 811 vom 10/7. 1930, ausg. 5/2. 1931.) GROTE.