

# Chemisches Zentralblatt.

1929 Band I.

Nr. 12.

20. März.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

— *Molekel oder Molekül?* Es wird vorgeschlagen, daß auch die Physiker sich der von Chemikern stets gebrauchten Form „Molekül“ (statt „Molekel“) bedienen sollen, um eine einheitliche Terminologie zu schaffen. (Naturwiss. 17. 87. 1/2.) RABIN.

**N. v. Raschevsky**, *Über Hystereserscheinungen in physikalisch-chemischen Systemen.* (Vgl. C. 1929. I. 599.) Es wird darauf hingewiesen, daß der Zustand eines jeden physikal.-chem. Systems, welches mehrere relativ stabile Gleichgewichtszustände unter vorgeschriebenen konstanten äußeren Bedingungen annehmen kann, von der Vorgeschichte des Systems abhängt. Mit dem Auftreten dieser „Hysteresis“ verknüpft ist, daß der Zustand des Systems nicht nur vom Wege abhängt, sondern auch von der Geschwindigkeit, mit der dieser Weg durchlaufen wird. (Ztschr. Physik 53. 102 bis 106.) LESZYNSKI.

**N. v. Raschevsky**, *Über Gleichgewichte und Reaktionen in Systemen mit sehr großer spezifischer Oberfläche.* (Vgl. vorst. Ref.) Ergänzung der Unterss. über die spontane Teilung mkr. Tropfen. Bei beliebig gestalteten Systemen, bei welchen die Oberflächenenergie nicht zu vernachlässigen ist, besteht die Phasenregel nicht. Es werden allgemeine Eig. solcher Systeme untersucht. (Ztschr. Physik 53. 107—29. 1/2. East Pittsburgh, Pa. Westinghouse Electric and Mfg. Co., Res. Dep.) LESZYNSKI.

**Otto Rüdell**, *Über Phasenregel und Eulerschen Kantensatz.* Die Phasenregel ( $P + F = K + 2$ ) u. der EULERSche Satz von der Zahl der Kanten, Ecken u. Flächen ( $F + E = K + 2$ ) sind mathemat. ident. Darüber wird philosophiert. (Ztschr. Elektrochem. 35. 54. Jan. Rio Grande do Sul.) W. A. ROTH.

**W. Wahl**, *Über eutektische Flächen.* Ref. über einen auf der III. Nord. Chemiker-versammlung gehaltenen Vortrag. — Es wird die Lage der eutekt. Fläche des quaternären Systems *Naphthalin*— $\beta$ -*Naphthol*—*Azobenzol*—*Stilben* festgestellt. Die Unters. solcher Systeme aus verhältnismäßig leichtschm. Komponenten soll die Grundlage für die Erforschung komplizierterer polynärer Systeme, der eruptiven Gesteine, bilden. (III. Nordiska Kemistmötet 1928. 180—83. 1928. Sep.) W. WOLFF.

**Gertrud Kornfeld**, *Beinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit von Gasen durch ein Magnetfeld.* Vorläufige Mitteilung, daß, entgegen früherer Angabe (C. 1925. II. 1831) bei der Rk.  $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ , keine Beeinflussung durch ein magnet. Feld festgestellt werden kann. (Naturwiss. 16. 1029. 30/11. 1928. Berlin, Phys.-chem. Inst. d. Univ.) SCHULZ.

**G. Mayr**, *Über den mesomorphen Zustand.* An Hand der Literatur werden die Eig. des mesomorphen, smegmat. u. nemat. Zustandes besprochen. (Nuovo Cimento 5. XXV—LV.) KRÜGER.

**Kurt Buch**, *Die Löslichkeit des Kohlendioxyds in Wasser.* Vf. bestimmt (unter Mitarbeit von **Ingeborg Laurén**) die Löslichkeit von  $\text{CO}_2$  in W. bei 20,8° u. sehr niedrigen Partialdrucken nach der Societ. Scientiarum Fennica (Commentation. Phys. Math.) II. 16 [1924] beschriebenen, jetzt weiter verbesserten Methode. Der im Mittel gefundene Absorptionskoeffizient 0,83 stimmt gut mit dem aus den Best. von BOHR (Ann. Physik 68 [1899]. 500) durch Extrapolation erhältlichen Wert 0,860 überein. Es ergibt sich also auch für diese niedrigen  $\text{CO}_2$ -Konz. die unbedingte Gültigkeit des HENRYSchen Gesetzes. — Ferner werden (unter Mitarbeit von **Stina Gripenberg**) Verss. mit  $\text{CO}_2$  von Atmosphärendruck ausgeführt, u. festzustellen, ob sich ein Unterschied in der Löslichkeit zeigt, wenn man das  $\text{CO}_2$  in größeren Blasen durch das W. leitet, oder mit demselben umschüttelt. Eine Verschiedenheit wird nicht gefunden. (Vortrag.) (III. Nordiska Kemistmötet 1928. 184—92. 1928. Sep.) W. WOLFF.

**A. G. Hoyem** und **E. P. T. Tyndall**, *Untersuchung des Wachstums von Zinkkrystallen mittels der Czechralski-Gomperzmethode.* Es wurde die von LINDNER (C. 1927. II. 1131) beschriebene App. mit kleinen Abänderungen benutzt, zwecks Feststellung

der für die Erzeugung von Zn-Einkristallen von 2,7 mm Durchmesser u. gewünschter Orientierung erforderlichen Bedingungen. Wird eine konstante Wachstumsgeschwindigkeit benutzt, so ist der Temperaturgradient der ausschlaggebende Faktor für erfolgreiches Wachstum. (Physical Rev. [2] 33. 81—89. Jan. Iowa City, Univ.) K. WOLF.

G. Tammann und A. A. Botschwar, *Über den Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit auf die Struktur des Eutektikums*. Läßt man ein Eutektikum sehr langsam abkühlen, so muß man bei verschiedenen D.D. der beiden Krystallarten eine Trennung erzielen können. Der Ofen wird auf 2—3° unter dem F. eingestellt. In der Tat findet man so bei dem Pb-Bi-Eutektikum im oberen Teil der Schmelze größere Bi-Krystalle, im unteren größere Pb-Dendriten, in der mittleren beide neben feinkörnigem Eutektikum; analog bei anderen Eutektiken. Das Graphit- $\gamma$ -Fe-Mischkrystall-Eutektikum muß während der Krystallisation gerührt werden, da die großen Graphitdendriten sonst nicht nach oben steigen. Rührt man, so reichert sich der Graphit oben an. — In Tiefengesteinen fehlt die typ. feinkörnige eutekt. Struktur, weil sie sehr langsam abgekühlt sind. Grobkörnige Eutektika könnten sich finden, wenn die oberen Schichten als weniger dichte Krystallisationen aus einem fl. Eutektikum emporgestiegen sind. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 178. 325—28. 22/1. Göttingen, Phys.-chem. Inst.) W. A. RO.

J. A. A. Leroux und E. Raub, *Untersuchungen über das Silber-Kupfereutektikum*. Untersucht wurden die Cu-Ag-Legierungen mit 68—75% Cu. Die Schmelzen werden  $\frac{1}{2}$  Stde. auf 1200° erhitzt u. verschieden schnell abgekühlt. Weder beim Abschrecken, noch beim langsamen Abkühlen erhält man bei einer Konz. reine eutekt. Struktur. „Die Schmelze wird leicht unterkühlt, gelangt in ein metastabiles Gebiet, wo sie an beiden Komponenten übersätt. ist u. sich beide Krystallarten gleichzeitig ausscheiden.“ (So die gewöhnliche Erklärung.) Impft man aber gleichzeitig mit Ag- u. Cu-Krystallen, so wird die Unterkühlung aufgehoben, aber Reguli von rein eutekt. Struktur werden trotzdem nicht erhalten; also ist das Auftreten von Strukturlementen, die nach dem Schmelzdiagramm unmöglich scheinen, nicht immer eine Folge von Unterkühlung. Primäre Ag-reiche Krystalle scheiden sich namentlich im unteren, Cu-reiche im oberen Teil aus; doch liegt für eine Entmischung der Schmelze kein Anhalt vor. Die Entmischung muß nach erfolgter Primärkrystallisation erfolgen. Beim Erstarren Ag-reicher Schmelzen entstehen wenig Krystallisationszentren, die Cu-reichen Mischkrystalle krystallisieren leichter; sie haben beim Auskrystallisieren die Führung. Andererseits wächst die Keimzahl der Ag-reichen Legierungen stark mit der Unterkühlung. — Eine genaue Best. des eutekt. Punktes ist durch mikroskop. Unters. nicht möglich, durch therm. Unters. kaum, durch chem. gar nicht. — Die eutekt. Kolonie ist meist mit dem Krystallkorn ident., in anderen Fällen bilden mehrere eutekt. Kolonien einen Krystall. Stets bestimmt die Gestalt der Kolonie die Form des Krystallkorns. Das Auftreten der eutekt. Kolonien in verschiedenen Formen wird durch das große Richtungsvermögen u. Richtungswachstum der Cu-reichen Mischkrystalle erklärt. Den Cu-reichen Mischkrystallen kommt neben einem sehr bedeutenden Richtungswachstum sowohl bei der Erstarrung von Ag-Cu-Schmelzen, als auch beim Tempern der Legierungen ein großes Einfornungsvermögen zu. Der gesamte Krystallisationsvorgang eutekt. Schmelzen wird also durch die hervorragenden Eigg. der Cu-reichen Mischkrystalle bestimmt. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 178. 257—71. 22/1. Schwäbisch-Gmünd, Forsch.-Inst. f. Edelmetalle.) W. A. ROTH.

#### A. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

E. H. Kennard, *Die Quantenmechanik eines Elektrons oder anderen Teilchens*. (Journ. Franklin Inst. 207. 47—78. Jan. Cornell Univ.) K. WOLF.

Gerhard Kirsch und Hans Pettersson, *Die Ausbeutefrage bei Atomzertrümmerungsversuchen*. Eine im wesentlichen gleiche Arbeit ist bereits referiert (C. 1929. I. 347). Vff. glauben, daß eine Zählordnung ohne Stoßionisation, wie sie im Wiener Ra-Inst. von STETTER u. ORTNER jetzt ausgearbeitet wird, dem von BOTHE u. FRÄNZ (C. 1928. I. 2282) verwendeten Spitzenzähler vorzuziehen ist, da diese neue Anordnung Komplikationen seitens Wellen- u. Elektronenstrahlen ausschließt u. außerdem eine weitgehende Unterscheidung zwischen  $\alpha$ - u. H-Teilchen ermöglicht. Ein umfassender Bericht über diese techn. recht schwierige Arbeit soll in kurzer Zeit veröffentlicht werden. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien. Abt. 2a. 137. 563—82. 1928. Wien, Ra-Inst.) WRESCHNER.

Ernst Brüche, *Wirkungsquerschnitt und Molekelbau in der Pseudoedelgasreihe: Ne-HF-H<sub>2</sub>O-NH<sub>3</sub>CH<sub>4</sub>*. Ausführliche Wiedergabe der bereits (C. 1929. I. 473) refe-

rierten Unterss. (Ann. Physik [5] 1. 93—134. Berlin-Reinickendorf, Forsch.-Inst. d. AEG.) LESZYNSKI.

**M. Wolf**, *Die Krystalstruktur des festen Quecksilbers*. Mit Hilfe eines im Original beschriebenen *Thermotröntgenspektrographen* für Krystallunterss. nach der BRAGGSchen Methode wird die Krystalstruktur des Hg bei  $-80^{\circ}$  bestimmt. Die einfach rhomboedr. Struktur (vgl. MACKEEHAN u. CIOFFI, Physical Rev. 19 [1922]. 444) wird bestätigt, für die *D*. des Hg bei  $-80^{\circ}$  ergibt sich 14,12. Es wurden Hg-Emulsionen in Gelatine verwandt, Teilchengröße etwa  $10 \mu$ ; es wurde festgestellt, daß die kleinen Hg-Tröpfchen bei  $-80^{\circ}$  im unterkühlten Zustand verharren u. sehr schwer zum Ausfrieren zu bringen sind. (Ztschr. Physik 53. 72—79. 1/2. Groningen, Naturkund. Lab. d. Rijksuniv.) LESZYNSKI.

**J. Kudar**, *Bemerkungen zur quantenmechanischen Deutung der Radioaktivität*. Es wird darauf hingewiesen, daß die GAMOWSche Ableitung (C. 1928. II. 2702) der radioaktiven Zerfallskonstante eigentlich durch eine mathemat. unrichtige Anwendung des wellenmechan. Erhaltungssatzes möglich war. Dieser Kunstgriff von GAMOW erscheint vom Standpunkte einer exakten Problemstellung aus als eine Näherung für die Berechnung der Zerfallskonstante im Falle vorgegebener Energie. Die quantenmechan. Erklärung des radioaktiven Zerfalls verlangt aber die Diskussion einer nicht-stabadjungierten Wellengleichung. (Ztschr. Physik 53. 61—66. 1/2. Berlin.) WRESCHNER.

**J. Kudar**, *Zur Quantenmechanik der Radioaktivität*. (Vgl. vorst. Ref.) Es wird gezeigt, daß die zeitabhängige unrelativist. SCHRÖDINGER-Gleichung eine quantenmechan. Beschreibung des  $\alpha$ -Zerfalls ermöglicht. Allerdings müssen wir auf die Quadratintegrierbarkeit der Wellenfunktion verzichten, da die Amplitude der weglauenden Welle im Unendlichen exponentiell zunimmt. Aus der Theorie folgt, daß für das  $\alpha$ -Teilchen in dem radioaktiven Kern nur eine endliche Anzahl von diskreten Zuständen möglich ist. Die Eigenwerte sind komplex, der reelle Teil ist die (positive) Energie; die imaginäre Komponente des Eigenwertes bestimmt die Zerfallskonstante. (Ztschr. Physik 53. 95—99. 1/2. Berlin.) WRESCHNER.

**J. Kudar**, *Zur Quantenmechanik der Radioaktivität*. II. (I. vgl. vorst. Ref.) Im Rahmen der vom Vf. vorgeschlagenen Auffassung der Idee von GAMOW (C. 1928. II. 2702) wird die Behandlung des dreidimensionalen Problems durchgeführt (bei der Annahme kugelsymmetr. Potentialsprunges). Die diskreten komplexen Eigenwerte ergeben sich auf ähnliche Weise wie in dem früher behandelten eindimensionalen Falle. Ein bemerkenswertes Resultat ist, daß das  $\alpha$ -Teilchen mit positiver Energie (d. h. im metastabilen Zustand) in dem Atomkern nur dann vorhanden sein kann, wenn der Grenzradius, wo das Coulombgesetz aufhört, nicht allzu klein ist. (Ztschr. Physik 53. 134—37. 1/2. Berlin.) WRESCHNER.

**E. Chalfin**, *Über die  $\gamma$ -Strahlung der Radioelemente*. Von verschiedenen Forschern wird über die Entstehung der  $\gamma$ -Strahlen folgende Annahme gemacht: Nachdem ein Elektron (oder  $\alpha$ -Teilchen) den Atomkern verlassen hat, erfolgt eine Umgruppierung der übrigen Bestandteile des Atomkerns, diese wird von einer elektromagnet. ( $\gamma$ -Strahlung begleitet, deren Energie gleich der Energiedifferenz verschiedener Kernniveaus ist. Man kann vermuten, daß das Endprod. um so stabiler sein wird, je mehr Energie bei der Umgruppierung abgegeben wird, daß also ein Zusammenhang zwischen Härte der  $\gamma$ -Strahlung u. Lebensdauer der Tochtersubstanz besteht. Eine Durchsicht der radioakt. Umwandlungsreihen zeigt, daß für die  $\beta$ -Umwandlungen ein solcher Zusammenhang wirklich existiert. Bei den  $\alpha$ -Strahlern sind die Beziehungen nicht so eindeutig wie bei den  $\beta$ -Strahlern, z. B. bei  $\text{Ra}^{\alpha\gamma} \rightarrow \text{Ra Em}$  u.  $\text{Ac X}^{\alpha\gamma} \rightarrow \text{Ac Em}$  ist die Muttersubstanz viele tausend Male stabiler als die Tochtersubstanz. Unter Zugrundelegung der Umgruppierungshypothese werden einige Schlüsse auf die Entstehung der  $\gamma$ -Strahlen gezogen. Es werden Zwischenelemente angenommen zwischen der  $\alpha$ - oder  $\beta$ -strahlenden Muttersubstanz u. der uns bekannten Tochtersubstanz. Die sehr geringe Lebensdauer dieser Zwischenelemente wäre vielleicht nach der Methode von JACOBSEN (C. 1924. I. 2087) bestimmbar. Ein solches Zwischenelement hätte dieselbe Atomnummer u. dasselbe Atomgewicht wie die Tochtersubstanz, würde sich aber von dieser durch den Energieinhalt des Kernes u. die Lebensdauer unterscheiden u. unter Abgabe von  $\gamma$ -Strahlen in das übliche Tochterelement übergehen. (Ztschr. Physik 53. 130—33. 1/2. Leningrad, Radiolog. Inst.) WRESCHNER.

**Felicitas Weiß-Teßbach**, *Mikrocalorimetrische Messung der Absorption der  $\gamma$ -Strahlung von RaC*. Von J. TISCHLER (ungedruckte Dissertation, Wien) wurde ein

*Ä. Calorimeter* hergestellt für Wärmemessungen an Ra- u. Po-Präparaten. Dieses Calorimeter besteht im wesentlichen aus 2 mit Ä. gefüllten Glaskolben, die durch eine Capillare verbunden sind. Der eine Kolben enthält in einem Reagensglas das Ra-Präparat, der andere Kolben auch in einem Reagensglas eine Heizspirale von bekanntem Widerstand. Der Heizstrom wird solange variiert, bis in beiden Reagensgläsern gleich viel Wärme erzeugt wird. Als Maß für den im Kolben herrschenden Dampfdruck dient die Bewegung der in der Capillare enthaltenen Sperrfl. Mit einem verbesserten Calorimeter dieser Art hat Vf. Wärmemessungen am Ra-Standard I des Wiener Ra-Instituts vorgenommen unter Verwendung verschiedener Absorptionsmaterialien (Pb, Cu, Hg) in Schichtdicken bis zu 13 mm. Es wurden Absorptionskurven aufgestellt, wobei als Abszisse die Schichtdicke u. als Ordinate der gemessene calorimetr. Wert aufgetragen wurde. Die Kurven zeigen einen anderen Verlauf als die von JOVANOVIČSICH u. DORABIALSKA (C. 1926. II. 2873). Aus der Absorptionskurve für Pb wurde näherungsweise das Verhältnis der Intensitäten der 3  $\gamma$ -Strahlenkomponenten bestimmt. Zur Berechnung wurden die von R. W. F. KOHLRAUSCH (C. 1918. I. 999) angegebenen Werte der Absorptionskoeffizienten benutzt. KOHLRAUSCH berechnet für seine Kugelanordnung das Intensitätsverhältnis der 3 Strahlengattungen = 1: 6: 8. Vf. findet für ihre Versuchsanordnung 1: 6,8: 10,8. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien. Abt. 2a. 137. 551—62. 1928. Wien, Ra-Inst.) WRESCHNER.

P. Scherrer und A. Stäger, *Zerstreung von Röntgenstrahlen an Quecksilberdampf*. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 26. Nr. 257. 348—64. Nov. 1928. — C. 1929. I. 1081.) LESZYNSKI.

A. P. R. Wadlund, *Absolute Wellenlängenmessung von Röntgenstrahlung*. (Vgl. C. 1928. II. 1912.) Die Wellenlängenmessung eines Röntgenstrahles durch Reflexion an einem Metallgitter wird als Präzisionsmethode ausgebildet, um eine genaue Absolutmessung zu erzielen. Die Eigenstrahlung der Antikathode wird durch Reflexion an einem Calcitkristall monochromatisiert, u. an dem Gitter abgelenkt (Linienabstand  $2.0000 \cdot 10^{-3}$  cm; 5 mm lang). Die Genauigkeit wird unter Berücksichtigung des wahrscheinlichen Fehlers, der Genauigkeit der Theorie u. der (ausschlaggebenden) systemat. Fehlerquellen der Apparatur ermittelt. Die gefundenen Werte für die Wellenlänge für die  $\text{Cu } K\alpha_1$ ,  $\text{Fe } K\alpha_1$  u.  $\text{Mo } K\alpha_1$ -Strahlung stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den SIEGBAHNSCHEN überein. (Physical Rev. [2] 32. 841—49. Dez. 1928.) EITZ.

Jane M. Dewey, *Spektrale Anregung durch Rekombination in der Bogenentladung*. Messung der D. u. Geschwindigkeit des Elektronenstromes in einer mit verd. Helium gefüllten Glühkathodenröhre ergeben, daß im negativen Glimmlicht nur jeder 10<sup>te</sup> Elektronenstoß genügend Energie zur Anregung des He besitzt, in der positiven Säule dagegen jeder dritte. Es ist daher wahrscheinlich, daß in der positiven Säule die Lichtanregung durch Elektronenstoß vor sich geht, im negativen Glimmlicht durch Rekombination der Elektronen mit positiven Ionen. Diese Annahme wird durch Messung der Linienbreite geprüft. Die Entladungsröhre enthält eine Ni-Kathode, die mit BaO überzogen u. durch Bestrahlung durch einen Wo-Draht auf dunkle Rotglut aufgeheizt ist. Die Linienbreite wird mit einer LUMMER-GEHRCKE-Platte (Auflösungsvermögen ca. 250000) gemessen. Es ergibt sich, daß die Verbreiterung generell mit der Wellenlänge zunimmt; ferner zeigen einige Messungen der Druckabhängigkeit bei abnehmendem Druck Zunahme der Verbreiterung. Daraus schließt Vf., daß die Verbreiterung im wesentlichen als DOPPLER-Effekt zu deuten ist. Die Verbreiterung im negativen Glimmlicht ist hinreichend, groß, um seine Emission als Rekombination zu erklären; die (mittels MAXWELLSCHER Verteilung berechnete) Temp. der Ionen ist etwa  $\frac{1}{10}$  der Elektronentemp. (Physical Rev. [2] 32. 918—21. Dez. 1928.) EISENSCHITZ.

B. Trumphy, *Bemerkungen zur Frage der Verbreiterung von Spektrallinien*. Es wird eine Korrektur für die früher (C. 1926. II. 1124) berechneten Stoßzahlen gegeben, u. es wird eine Theorie vorgeschlagen, die die Verbreiterung von Spektrallinien durch Zusammenwirken von Stoß u. Strahlung (vgl. OLDENBERG, C. 1929. I. 604) erklärt. (Ztschr. Physik 53. 57—60. 1/2. Göttingen, Phys. Inst. d. Univ.) LESZYNSKI.

A. Occhialini, *Der Einfluß des Widerstandes auf das Spektrum eines Funkens*. Während Bogen- u. Hochspannungsfunkenspektren durch einen in den Entladungstromkreis eingeschalteten Widerstand keine Veränderung erleiden, verschwinden bei Niederspannungsfunken (vgl. C. 1929. I. 1239) mit zunehmendem Widerstand einzelne Linien gruppenweise u. treten im umgekehrten Fall ebenso wieder auf. Vf. beobachtet beim Pb-Spektrum drei Liniengruppen, solche die auch bei hohem Widerstand noch bestehen bleiben, solche, die bei 72  $\Omega$  u. solche, die bei 41  $\Omega$  erscheinen;

die ersten werden einfach ionisierten Atomen zugeordnet, die anderen doppelt, bzw. dreifach ionisierten. Auch der Abstand von der Elektrode, in dem die Linien sichtbar sind, hängt von dem Ionisationszustand ab, dem sie entsprechen. Es liegen hier ähnliche Verhältnisse vor wie bei den von KIMURA u. NAKAMURA (C. 1925. I. 1386) beobachteten u. klassifizierten langen u. kurzen Linien. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 8. 579—84. 1928. Siena, Univ., Physik. Inst.) R. K. MÜLLER.

C. C. Kiess und W. F. Meggers, *Tabellen von theoretischen Zeemaneffekten.*

Die LÄNDÉSche Formel  $g = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}$  gestattet, für

jeden Term mit bekannten Quantenzahlen  $j$ ,  $l$  u.  $s$  den  $g$ -Faktor u. dann nach  $\Delta v = g m$  die Termerspaltung  $\Delta v$  im Feld 1 (schwaches Feld, normale Kopplungsverhältnisse!) für jeden Wert der magnet. Quantenzahl  $m$  zu bestimmen. Die Kombination von  $\Delta v$ -Werten zweier Terme ergibt die Aufspaltung der Linien. Vff. geben vollständige Tabellen der  $g$ -Werte für Terme mit der Multiplizität 1 bis 8 u. mit den  $l$ -Werten 0 bis 6 ( $S$ - bis  $J$ -Terme), u. der Linienaufspaltungen für alle erlaubten Termkombinationen (innerhalb der einzelnen Systeme u. bei prakt. möglichen intersystemaren Kombinationen). (Bureau Standards Journ. Res. 1. 641—83. Okt. 1928.) RABIN.

J. C. Mc Lennan, J. H. McLeod und Richard Ruedy, *Über die Zeemanauflösung der Sauerstoffspektrallinie bei  $\lambda = 5577 \text{ \AA}$ , der grünen Nordlichtlinie.* Die Vff. zeigten früher (C. 1927. II. 1930), daß die grüne Nordlichtlinie u. dieselbe Linie des Nachthimmels von atomarem Sauerstoff in der oberen Atmosphäre herrührt. Ungelöst war bisher die Frage, in welchem Elektronenübergang des O-Spektralschemas die Entstehung der Strahlung bei  $\lambda 5577 \text{ \AA}$  ihren Ursprung hat. Die Zeemanauflösung ist ein Mittel zur Beantwortung dieser Frage. In der vorliegenden Arbeit wurde eine exakte Unters. des longitudinalen Zeemaneffekts dieser Linie durchgeführt. Von den apparativen Einzelheiten (s. Original) sei nur erwähnt, daß sich das Gas, als Ar-O<sub>2</sub>-Gemisch in einem Entladungsröhr befand, welches vom magnet. Feld mit ca. 2600 Gauss einer 35 cm langen Spule umgeben war. Die Versuchsergebnisse sind tabellar. u. als Diagramm des Spektralschemas, sowie in Originalphotographie wiedergegeben. Es ergibt sich, daß die grüne Linie  $\lambda 5577,341 \text{ \AA}$  ihren Ursprung in Elektronenübergängen von  $^1S_0$  metastabilen Zuständen von O-Atomen zu  $^1D_2$ -Zuständen hat. (Philos. Magazine [7] 6. 558—67. Sept. 1928. Toronto, Univ.) KYROPOULOS.

E. B. Ludlam, *Bandenspektrum von Chlor oder Chlorwasserstoff.* Mit einer in H<sub>2</sub> brennenden Chlorflamme erhielt Vf. auf einer photograph. Platte ein neues Bandenspektrum mit der ungefähren Lage der mittelsten Bande bei ca. 385  $\mu$ , anscheinend etwas ähnlich dem von L. u. E. BLOCH (C. 1927. I. 2882) beschriebenen Spektrum. Die Flamme wird durch einen zwischen Pt-Drähten überspringenden Funken entzündet, läßt man die Funken auch während der photograph. Aufnahme überspringen, so wird auch das kontinuierliche Emissionsspektrum bei 260  $\mu$  erhalten. (Nature 123. 86 bis 87. 19/1. Edinburgh, Univ.) BEHRLE.

Gerhard Herzberg, *Ein neues Bandensystem des CO.* Vf. untersucht das Spektrum der elektrodenlosen Ringentladung in CO. Von den Ängströmbanden wird  $a$  sehr intensiv erhalten, während  $b$  völlig fehlt. Dafür tritt eine andere Gruppe von Banden auf mit Wellenlängen in der Nähe der Gruppe  $b$ . Obwohl die Feinstruktur der der Ängströmbanden ähnelt, lassen die neuen Banden sich nicht ins System der Ängströmbanden einordnen. Der Endzustand ist derselbe wie der der  $a$ - u.  $b$ -Banden, also auch ident. mit dem Anfangszustand der 4. positiven Gruppe. Der Anfangszustand, für den Vf. die Bezeichnung  $C$  vorschlägt, weicht von dem der Ängströmbanden ab, er liegt bei 91 898  $\text{cm}^{-1}$ . Die Wellenlängen der neuen Banden sind: 3893,1, 4124,7, 4380,2, 4661,4 u. 4972,8. (Naturwiss. 16. 1027—28. 30/11. 1928. Darmstadt, Physikal. Inst. d. T. H.) LESZYNSKI.

K. E. Dorsch und H. Kallmann, *Über die Bildung von Wasserstoffatomen durch Stoß langsamer Elektronen.* (Vgl. C. 1928. I. 154.) Es sind zwei Arten der H-Atomblgd. durch Elektronenstoß in H<sub>2</sub> zu unterscheiden: Die primäre Dissoziation oberhalb 10,8 u. 14,5 V durch Elektronenanregung von H<sub>2</sub>-Moll. u. die sekundäre Atomblgd. durch die Rk.:  $\text{H}_2^+ + \text{H}_2 = \text{H}_3^+ + \text{H}$ . Vff. bestimmen die Atomblgd. durch den Stoß langsamer Elektronen, u. stellen fest, daß sie bei 11—12 V merklich einsetzt u. bei ungefähr 16 V sehr erheblich wird. Auch die sekundäre Atomblgd. durch Ionen kann experimentell nachgewiesen werden. In sehr geringer Ausbeute werden Atome auch unterhalb der Resonanzspannung des Wasserstoffs nachgewiesen; die Verss. sind aber nicht

genau genug, um zu entscheiden, ob diese Atomblgd. auf Anregung von Verunreinigungen oder auf direkter Anregung der Kernschwingungen beruht. Für die Wahrscheinlichkeit der direkten Dissoziation durch Kernschwingungsanregung ergibt sich als obere Grenze eine Dissoziation bei jedem 400 000sten Zusammenstoß.

Die H-Atome wurden mit  $PbCl_2$  nachgewiesen. Es können aber nicht nur H-Atome eine Red. des  $PbCl_2$  u. damit eine Schwärzung bewirken: Treffen Elektronen das  $PbCl_2$ -Plättchen, so tritt schon bei verhältnismäßig geringen Elektronenströmen eine Schwärzung auf. Es handelt sich hierbei um eine Elektrolyse. Zwischen Schwärzung u. auf fallendem Elektronenstrom besteht annähernde Proportionalität. — Es wird ferner eine *Photolyse* des  $PbCl_2$  im ultravioletten Licht beobachtet; wesentlich wirksamer als die Strahlung einer Quarzquecksilberlampe war hierbei kurzwelligeres Licht von etwa 1200 Å (Fluoreszenzlicht des Wasserstoffs). — Gelegentlich wurde eine Red. des  $PbCl_2$  durch das Auftreten von Ionen beobachtet. Dieser Effekt ist nicht eindeutig sichergestellt, doch wird vermutet, daß es sich um eine reduzierende Wrkg. von  $H_2$ -Ionen handeln kann. (Ztschr. Physik 53. 80—91. 1/2. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. physikal. Chem. u. Elektrochem.)

LESZYNSKI.

**D. B. Deodhar**, *Neue Banden im Viellinienspektrum des Wasserstoffs*. Vf. untersucht u. analysiert sieben neue Banden im gelben Gebiet des Viellinienspektrums des Wasserstoffs. Sie haben ihren Ursprung im angeregten  $H_2$ -Molekül. (Philos. Magazine [7] 6. 466—77. Sept. 1928. London, King's Coll.)

KYROPOULOS.

**K. Wurm**, *Über das Bandenspektrum des Lithiums*. Das blaugrüne Absorptionsbandensystem des Li ist mit dem Fluoreszenzspektrum ident., das man bei Einstrahlung mit weißem Licht in Li-Dampf von 600—700° erhält. Das Fluoreszenzspektrum zeichnet sich durch größere Übersichtlichkeit aus. Das System läßt sich in ein Kernschwingungsschema einordnen. Auf Grund der Kantenformel wird die Konvergenzstelle des Energieniveaus des unerregten Mol. bestimmt u. daraus die Dissoziationsarbeit zu 1,69 V berechnet. (Naturwiss. 16. 1028. 30/11. 1928. Potsdam, EINSTEIN-Inst., Astrophysikal. Observ.)

LESZYNSKI.

**Rayleigh**, *Fluoreszenz von Quecksilberdampf bei Anregung mit Strahlung niedriger Frequenz*. (Vgl. C. 1929. I. 723.) Bei Bestrahlung von Hg-Dampf mit einem Ni-Bogen unter Verwendung eines Salicylsäurefilters, das alle Wellen kürzer als  $\lambda$  3360 abschneidet, wurde ein *Fluoreszenzspektrum* beobachtet, das aus den 2 bekannten breiten Maxima besteht, eines in der sichtbaren Region (grüne Fluoreszenz) u. das andere im Ultraviolett von etwa  $\lambda$  3130—3650. Letzteres wurde auch bei Anregung in der Nähe der Mitte der Bande in Verletzung des STOKESSchen Gesetzes als Ganzes angeregt. (Nature 123. 127. 26/1. Chelmsford, Terling Place.)

BEHRLE.

**Paul B. Taylor**, *Beziehungen zwischen Spannung und Intensität von 29 Linien des Quecksilberspektrums*. Unter Anwendung der photograph. Methode von VALASEK (C. 1927. II. 673) wurde die Änderung der Intensitäten von 29 Linien des Hg-Spektrums mit der Spannung gemessen. 3 Tabellen u. 4 graph. Darstg. bringen das Zahlenmaterial. (Journ. Franklin Inst. 207. 95—106. Jan. Philadelphia, Univ.)

**A. Läubli**, *Zur Absorption der ultravioletten Strahlung in Ozon*. Ergänzung der (C. 1929. I. 723) mitgeteilten Ergebnisse. Für den Bereich von etwa 280—335  $m\mu$  lassen sich die Absorptionskoeffizienten durch die empir. Formel:

$$\log \alpha = 16,74 - 0,0536 \lambda$$

( $\lambda$  in  $m\mu$ ) darstellen. (Ztschr. Physik 53. 92—94. 1/2. Zürich, Physikal. Inst. d. Univ.)

LESZYNSKI.

**Willard H. Bennett und Charles F. Meyer**, *Die ultraroten Absorptionsspektren der Methylhalogenide*. Vff. untersuchen das Rotationsschwingungsspektrum der Methanderivv.  $CH_3F$ ,  $CH_2Cl$ ,  $CH_3Br$  u.  $CH_3J$ . Das Fluorid wird aus wasserfreiem KF +  $KCH_3SO_4$  durch Erhitzen dargestellt u. auf Spektroskop. Reinheit geprüft, von den anderen untersuchten Substanzen werden käufliche Präparate verwendet. Die Apparatur besteht aus Nernstbrenner, Vorzerlegungsprisma, Echelettegitter (je eines für die Wellenbereiche um 3, 7 u. von 8 bis 15  $\mu$ ), Thermosäule, Thermorelais u. Galvanometer; Spaltbreite beträgt 40 bis 200 Å; das Absorptionsgefäß ist mit Steinsalzfenstern verschlossen u. evakuierbar. Die Struktur der Banden ist verschieden, je nachdem, ob das oszillierende Moment parallel oder senkrecht zum festen Moment des Moleküls steht. Die „parallelen“ Schwingungen haben einen auflösbaren P- u. R-Zweig u. einen nicht auflösbaren Q-Zweig. Die Feinstruktur wird lediglich durch die Rotation um eine Achse senkrecht zum elektr. Moment bedingt (1 Trägheitsmoment). Die „senkrechten“ Schwingungen sind infolge der zwei Trägheitsmomente komplizierter u. nicht

vollständig auflösbar; doch gelingt eine teilweise Auflösung dadurch, daß sich der *Q*-Zweig in etwa gleichen Abständen als deutliches Maximum wiederholt. Die Spektren bestehen aus 4 „parallelen“ u. 3 „senkrechten“ Schwingungen, die mit Ausnahme der langwelligsten Bromid- u. Jodidbande auch gefunden wurden. Die Frequenzen ändern sich von *J* zu *F* regelmäßig; zwei konvergieren gegen die Bande 7,7, drei gegen die Bande 3,3 des Methan, während den restlichen zwei Schwingungen keine aktive, wahrscheinlich aber eine inaktive Methanschwingung entspricht. Aus den ausführlich diskutierten Messungsergebnissen werden die Serienformeln ermittelt. Die Abstände der Maxima des *P*- u. *R*-Zweiges sind für jede Verb. in den verschiedenen Banden gleich. Dagegen ist der Abstand der *Q*-Zweige in den verschiedenen „senkrechten“ Banden einer Substanz nicht derselbe, wie es nach dem einfachen theoret. Ansatz zu erwarten wäre. Im Einklang mit der stereochem. Erwartung ergibt sich, daß die Methylhalogenide zwei Trägheitsmomente haben. (Physical Rev. [2] 32. 888—905. Dez. 1928.)

EISENSCHITZ.

**Joseph W. Ellis**, *Absorptionsbanden farbloser Flüssigkeiten im Sichtbaren und ihre Beziehungen zu ultravioletten Banden*. Zur Aufnahme des Absorptionsspektrums von Fl. werden Röhren bis zu 6,5 m Länge angewendet. Mit passend sensibilisierten Platten werden photograph. Aufnahmen bis 0,75  $\mu$  durchgeführt. Ferner werden mittels Registrierapparatur die Spektren bis 2,5  $\mu$  aufgenommen; zur Diskussion wird auch die Literatur über Absorption bei größerer Wellenlänge herangezogen. Untersucht werden: *Hexan*, *Cyclohexan*, *Benzol*, *Toluol*, *m-Xylol*, *Chlorbenzol*, *Chloroform*, *Aceton*, *Äthylacetat* u. *Anilin*; das letztere ist vor der Messung 2-mal destilliert; von den übrigen Substanzen werden die käuflichen reinen Präparate ohne weitere Reinigung angewendet. Bei allen Substanzen werden Absorptionsbanden im Sichtbaren gefunden. Vf. stellt eine parabol. Serienformel auf, die ultrarote u. sichtbare Banden umfaßt, deren Struktur analog ist u. die einen regelmäßigen Gang der Intensität aufweisen. Bei den untersuchten Stoffen kann die Serie zum 6. bis 8. Glied verfolgt werden. Als Ursprung des Spektrums werden Schwingungen an der C—H-Bindung vermutet. Diejenigen sichtbaren Banden, die nicht in das Serienschema passen, lassen sich auf die Anwesenheit von Cl oder N im Molekül zurückführen. (Physical Rev. [2] 32. 906—12. Dez. 1928.)

EISENSCHITZ.

**James W. Sappenfield**, *Die Absorptionsspektren einiger organischer Flüssigkeiten im nahen Infraroten*. (Vgl. EASLEY, FENNER, SPENCE, C. 1928. II. 221.) Die Absorptionsspektren wurden zwischen 0,8 u. 2,5  $\mu$  mit einer Genauigkeit von 0,002  $\mu$  von *Methyl-*, *Äthyl-*, *Propyl-*, *Isopropyl-*, *Isobutyl-*, *Isoamyl-*, *sek. Butyl-*, *tert. Butylalkohol*, *Propylpropionat*, *Äthylbutyrat*, *Methyläthylketon*, *Methyl-*, *Äthyl-*, *Propyl-*, *Butylacetat*, *Benzilmethyläther*, *Benziläther*, *Cinnamaldehyd*, *Propylamin*, *Buttersäure*, *Pyridin*, *Cyclohexanon* untersucht. Eine Tabelle bringt das Zahlenmaterial. Die CH-Bindung wird als wahrscheinliche Ursache der Absorption diskutiert. (Physical Rev. [2] 33. 37—47. Jan. Ohio State Univ.)

K. WOLF.

**G. Pokrowski**, *Über einen scheinbaren Mie-Effekt und seine mögliche Rolle in der Atmosphärenoptik*. Es wird eine Theorie der Interferenz des Lichtes, welches von verschiedenen Zentren zerstreut wird, gegeben. Die Theorie wird durch Vergleich mit der Lichtzerstreuung in der Atmosphäre u. mit anderen Beobachtungsergebnissen bestätigt. (Ztschr. Physik 53. 67—71. 1/2. Moskau, Physikal. Inst. d. T. H.)

LE.

**W. Perschke**, *Die Beziehung zwischen der spezifischen Drehung und dem Brechungs-exponenten einer Lösung*. Die früher (1915 OSEEN) aufgestellte Gleichung  $[\alpha] = k(n^2 + 2)$  gilt nicht, wohl aber  $\log [\alpha] = a + b \cdot \log n$ , wie analog für viele physikal. Konstanten einer Fl. gefunden wurde. Die Gleichung wird für Campher in A. u. Bzl. für zwei Wellenlängen, für Weinsäure in W. bei zwei Temp. geprüft. Eine analoge Formel für die Abhängigkeit von *n* oder  $[\alpha]$  mit der Konz. gilt nicht, weil sich die Natur der Solvate mit der Konz. ändert. (Ztschr. Elektrochem. 35. 17—18. Jan. Swerdlowsk, Uraler polytechn. Inst.)

W. A. ROTH.

**St. Reiner**, *Zu „Die chemischen Wirkungen der Röntgenstrahlen“*. Vf. ergänzt die Arbeit von GÜNTHER (C. 1929. I. 1194) durch einen Hinweis auf eigene Verss. über den Basenaustausch von kristallisierten Zeolithen gegen neutrale Salzlgg. Es wurden 2 g feingepulverter *Desmin* von Berufjord mit 50 ccm der  $\frac{1}{10}$ -n. Lsg. verschiedener Salze versetzt u. der Bestrahlung durch Röntgenlicht eine Stde. lang ausgesetzt. Es gelang auf diese Weise Metalle in den *Desmin* einzuführen, mit deren Salzlgg. sonst keine Austauschkr. stattfindet. Die Rk. geht anscheinend ganz plötzlich vor sich u. tritt nach erfolgter Einstellung eines Gleichgewichts zwischen Salzlg. u. *Desmin* ein. Für den Basenaustausch durch Einw. von Röntgenstrahlen kommt das

Massenwirkungsgesetz wahrscheinlich nicht in Betracht. (Ztschr. angew. Chem. 42. 77—78. 19/1. Duisburg.)

K. WOLF.

**Wayne B. Hales**, *Schwellenwert des lichtelektrischen Potentials von reinem Quecksilber und seine Abhängigkeit von anwesenden Gasen und der Bewegung des Quecksilbers*. Die zur Erregung des lichtelektr. Effektes erforderliche Minimalfrequenz von Hg — prinzipiell eine Materialkonstante — erweist sich von der zufälligen Beschaffenheit der Oberfläche stark abhängig. Der bisher am besten reproduzierbare Wert von 2735 Å war an bewegtem Hg gemessen. Vf. führt die Messung in einer Apparatur durch, welche keinen Kitt enthält, sondern nur aus Metall u. Glas besteht. Ergebnisse: Der früher an bewegtem Hg gemessene Wert der Minimalfrequenz bleibt im Vakuum bei sorgfältigem Ausschluß aller verunreinigenden Dämpfe auch für ruhendes Hg konstant; seine Unsicherheit beträgt  $\pm 10$  Å. — H<sub>2</sub> diffundiert durch das Hg u. ist auf das lichtelektr. Potential wirksam, wenn es durch dampfförmige Verunreinigungen beeinflusst wurde. Dagegen wird das lichtelektr. Potential von reinem Hg durch H<sub>2</sub>, He, Ar u. N<sub>2</sub> nicht beeinflusst. H<sub>2</sub>O ist bei Ggw. geringer Verunreinigungen wirksam. O<sub>2</sub> bringt das Schwellpotential auf 2555 Å. (Physical Rev. [2] 32. 950—60. Dez. 1928.) EITZ.

**Margarete Grützmann**, *Das lichtelektrische Verhalten des Quecksilbers beim Übergang vom flüssigen in den festen Aggregatzustand*. In einer der üblichen Hochvakuumanordnungen untersucht Vf. die lichtelektr. Gesamtemission des Hg bei tiefen Temp. Es wird festgestellt, daß im Gegensatz zum sonstigen elektr. Verh. des Hg die lichtelektr. Gesamtemission beim Durchgang durch den Schmelzpunkt konstant bleibt. Beim Schmelzpunkt wird ein elektr. Effekt beobachtet, der von der Belichtung unabhängig ist, u. wahrscheinlich auf das Auftreten von Hg-Dämpfen zurückzuführen ist. (Ann. Physik [5] 1. 49—73. Dresden, Physikal. Inst. d. T. H.) LESZYNSKI.

#### A<sub>3</sub>. Elektrochemie. Thermochemie.

**Johannes Kahra**, *Über Ionenstrahlen*. (Vgl. SCHMIDT, C. 1927. I. 2969.) Vf. untersucht die Ionenemission von PbBr<sub>2</sub>, PbJ<sub>2</sub> u. PbF<sub>3</sub> bei Temp. zwischen 300 u. 440°, u. stellt fest, daß nur negative Ionen emittiert werden. Die Emission nimmt mit der Zeit bis zu einem Grenzwert ab. Bei höheren Temp. (etwa 500°) treten auch positive Ionen auf, diese können aber von der Emission des als Träger verwandten Pt-Drahtes oder von einer Zers. der Pb-Salze herrühren. Auch bei Verss. mit Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> treten nur negative Ionen auf; hier liegen die Verhältnisse aber infolge der Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Zers. unübersichtlich. Durch diese Verss. wird der SCHMIDT'sche Satz (l. c.) verifiziert, daß nur diejenigen Ionen emittiert werden, die bei der Elektrolyse wandern. Verss. einer  $e/m$ -Best. für die Emission der Pb-Salze mißlingen. Ebenso mißlingen Verss., durch irreversible Auflockerung des Gitters die Emission zu erhöhen. Durch Einfuhr von Gasen in das Salz konnte aber die fallende Emissionskurve in eine steigende verwandelt werden, u. damit bewiesen werden, daß das Steigen der Emissionskurve von irreversiblen Vorgängen herrührt. Zur Unters. des Einflusses einer chem. Zers. werden die Emissionen der zersetzlichen Salze KClO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub> mit der des KCl verglichen. Die Zers. ist in beiden Fällen ungefähr gleich groß. Die drei zersetzlichen Salze emittieren unterhalb ihres F. nicht. KClO<sub>3</sub> emittiert positiv u. sehr gering negativ. Die negative Emission beruht wahrscheinlich auf einer Zers. in KCl u. O<sub>2</sub>. KNO<sub>3</sub> u. NaNO<sub>3</sub> emittieren nur positiv. Die Ergebnisse für KCl decken sich mit denen von SCHMIDT (C. 1926. II. 1613). — Für Verss., die reversible Emission durch Temp.-Erhöhung zu steigern, kommen nur Salze in Betracht, bei denen auch bei hoher Temp. ausschließlich das eine Ion wandert. Dies ist bei den Gläsern der Fall, die bis zu Temp. über 900° untersucht werden. Die Gläser senden im allgemeinen nur positive Ionen aus. Nur vereinzelt wurde bei den höchsten Temp. negative Emission beobachtet. Hier ergibt sich also wieder eine Bestätigung des SCHMIDT'schen Satzes vom Parallelismus zwischen Ionenemission u. Elektrolyse. Durch Temp.-Steigerung ließen sich verhältnismäßig große Emissionen erzielen (bei einem Glasrohr von 2 cm Länge bis zu 10<sup>-7</sup> Amp.). Die Ströme nehmen mit der Zeit bis zu einem konstanten Grenzwert zu. Diese zeitliche Zunahme erklärt sich entsprechend der Theorie von SMEKAL (C. 1926. I. 3303) u. v. HEVESY (C. 1923. I. 877) durch eine Auflockerung der Gläser infolge eines irreversiblen Prozesses. (Ann. Physik [5] 1. 135—56. Münster i. W., Physikal. Inst.)

LESZYNSKI.

**O. Birkenberg**, *Über die zeitliche Änderung der Emission bei den Ionenstrahlen*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. berichtet von Ionenstrahlverss. an CdJ<sub>2</sub>, TIJ<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, AgCl u. PbCl<sub>2</sub>. Ergebnisse: Gel. u. geschmolzene Salze, die auf einen Draht gebracht

u. bis zu einem konstanten Endwert erhitzt worden sind, behalten dieses Gleichgewicht im Vakuum oder in Berührung mit trockenen Gasen unbegrenzt lange bei. Die Emission von in W. l. Salzen wird durch W.-Dampf erhöht, während die in W. unl. Salze unbeeinflusst bleibt. Salze, die durch Sublimation in Luft auf den Heizdraht gebracht u. bis zu einem konstanten Endwert der Emission erhitzt worden sind, erholen sich im Vakuum oder in Berührung mit trockenen u. feuchten Gasen, während sich durch Erhitzung im Vakuum auf den Heizdraht gebrachte Salze nicht erholen. Alle beobachteten Erscheinungen lassen sich darauf zurückführen, daß die Salze Fremdkörper okkludieren, welche Lockerionen bilden. (Ann. Physik [5] 1. 157—68. Münster i. W., Physikal. Inst.)

LESZYNSKI.

**John Thomson**, *Über die bei Spitzenentladungen emittierten Ultraviolettstrahlungen*. In einer früheren Arbeit (Philos. Magazine [7] 5 [1928]. 513) wurde gezeigt, daß in der Nähe metall., zu hohem Potential aufgeladener Spitzen vom umgebenden Gas ionisierende elektromagnet. Strahlungen ausgesandt werden. Mit Hinblick auf die Rolle, die solche Strahlungen bei der Funkenentladung spielen können, wurden weitere Vorvers. zur Aufklärung ihrer Natur angestellt u. in vorliegender Arbeit ausführlich beschrieben. Die Vers. betreffen insbesondere die Variation der Strahlung mit dem Druck in H<sub>2</sub> u. N<sub>2</sub> u. die Variation der Intensität bei konstantem Druck u. variiert Entladungsstromstärke. (Philos. Magazine [7] 6. 526—46. Sept. 1928. Glasgow, Univ.)

KYROPOULOS.

**Samuel R. Parsons**, *Der Einfluß des Koronastromes auf die Kühlung eines heißen Drahtes*. Vf. untersuchte die Kühlung eines h. Drahtes in Luft, wenn die Luft durch eine Koronaentladung zum Draht gestört wird. Bei einem Cu-Draht zeigt sich kein Einfluß mit einem Koronastrom < 3 Mikroamp./cm; aber von diesem Werte ab nimmt die Kühlung zunächst rasch zu, dann langsamer. Bei 12 Mikroamp./cm wird ein Maximum erreicht. Die Zahl der für merkbare Kühlung erforderlichen Ionen beträgt weniger als 1 Ion auf 10<sup>6</sup> Moll. Gas. (Physical Rev. [2] 33. 75—80. Jan. Univ. of Arkansas.)

K. WOLF.

**Mieczyslaw Jezewski**, *Über die dielektrischen Eigenschaften der nematischen Flüssigkeiten in gleichzeitigen magneto- und elektrostat. Felde*. (Vgl. C. 1928. II. 2618; 1929. I. 975.) Die früheren Messungen der DE. von *p*-Azoxyanisol u. *p*-Azoxyphenetol im elektr. Feld werden unter gleichzeitiger Einw. eines Magnetfeldes von 4000 Gauß durchgeführt. Infolge Vergrößerung der Kapazität des Flüssigkeitskondensators, erhöht sich die Meßgenauigkeit, doch fällt auch die Leitfähigkeit mehr ins Gewicht. Ein zum elektr. Feld paralleles Magnetfeld bewirkt eine Verkleinerung, ein senkrechtes eine Vergrößerung der DE. Die unter Variation der elektr. Feldstärke von 0—1500 V/cm, u. der Temp. erhaltenen Werte sind in Diagrammen mitgeteilt. (Ztschr. Physik 52. 378—81. 9/1. Krakau.)

EISENSCHITZ.

**Louise S. McDowell** und **Hilda L. Begeman**, *Das Verhalten von Glas als Dielektrikum in Wechselstromkreisen*. II. *Der Einfluß der Frequenz und der Temperatur auf den Kraftverlust*. (I. vgl. C. 1928. I. 2786.) Es wurden sin  $\varphi$ , Kraftverlust pro angewandtes Volt u. Kapazität von 6 Gläser bei verschiedenen konst. Temp. bestimmt, mit Frequenzen von 800—4000 Perioden/Sek. u. für ein Glas mit Frequenzen von 100·10<sup>3</sup> bis 1500·10<sup>3</sup> Perioden/Sek. Ferner sin  $\varphi$  von einem Glas bei konst. Frequenz von 1000 Perioden/Sek. bei einer Temp. zwischen 30—160° u. bei —186°. Das Zahlenmaterial ist in 5 Tabellen geordnet. Vergleich der Ergebnisse mit denen früherer Forscher. Im Bereich der Hörfrequenz besteht Übereinstimmung mit den SCHWEIDLERschen Gleichungen. Der nach den Theorien von WAGNER u. JOFFE zu erwartende maximale Wert von tang  $\varphi$  tritt nicht auf. (Physical Rev. [2] 33. 55—65. Jan. Wellesley College.)

K. WOLF.

**M. C. Month**, *Über die Ursache der thermo-triboelektrischen Anomalie des Quecksilbers*. Mechan. Beanspruchung verändert die triboelektr. Eigg. des Glases nicht; getempertes Glas verhielt sich wie gewöhnliches erwärmtes Glas nur eine gewisse Zeit hindurch anormal, zwischen verschiedenen Punkten des getemperten Glases besteht kein Unterschied. Vf. schließt, daß ein mechan. Spannungszustand der Oberfläche nicht die einzige u. hauptsächlichste Ursache der Anomalie des Glases ist. (Nuovo Cimento 5. 347—51. Nov. 1928. Turin, R. Scuola d'Ingegneria.)

KRÜGER.

**Virgilio Polara**, *Einfluß der Erwärmung des Quecksilbers beim Phänomen der Triboelektrizität mit Glas*. (Vgl. C. 1928. I. 2237.) 8—24 Stdn. alte Hg-Oberflächen werden bei 40—50° durch triboelektr. Kontakt mit Glas positiv erregt; bei langsamem Abkühlen an der Luft behalten sie die positive Erregbarkeit eine gewisse Zeit (15 bis

50 Min.) bei, während sie bei plötzlichem Abkühlen sofort wieder negative Erregbarkeit annehmen. Aus der Reversibilität mit der Temp. wird geschlossen, daß das Phänomen mit der Abnahme der Oberflächenspannung durch Erwärmen zusammenhängt. (Nuovo Cimento 5. 352—60. Nov. 1928. Messina.) KRÜGER.

**Niels Bjerrum**, *Ionenverteilungskoeffizienten, ihre Bestimmung, Theorie und Anwendung*. Der Inhalt der Arbeit deckt sich mit C. 1927. II. 2035 (Vortrag). (III. Nordiska Kemistmötet 1926. 92—105. 1928. Sep.) W. WOLFF.

**Austin Raymond Martin**, *Die elektrischen Leitfähigkeiten einiger einwertiger Salze in Benzonitril. Beweis für die unvollständige Dissoziation starker Elektrolyte und die Anwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes auf ihre Dissoziation*. Gemessen wurden die elektr. Leitfähigkeiten des Lithium-, Natrium- u. Kaliumjodids, Lithiumbromids u. Silbernitrats in Benzonitril bei Verdünnungen von  $\frac{1}{500}$ -n. bis  $\frac{1}{10000}$ -n. oder  $\frac{1}{60000}$ -n. u. Temp. von 0—70°, desgleichen im selben Temperaturintervall die Viscosität des Benzonitrils. Die durch Extrapolation gefundenen Werte für  $\Lambda_0$  sind der Leichtflüssigkeit des Lösungsm. direkt proportional. Die Neigungen der  $\Lambda - \sqrt{c}$ -Geraden sind annähernd doppelt so groß als nach der DEBYE-HÜCKEL-ONSAGER-Theorie berechnet. Die gesamte Leitfähigkeits-Konzentrationskurve läßt sich durch eine vom Massenwirkungsgesetz beherrschte Dissoziation beschreiben. Die Beweglichkeit der resultierenden Ionen ändert sich mit ihrer Konz. nach dem COULOMBSchen Gesetz in Übereinstimmung mit der DEBYE-HÜCKEL-ONSAGER-Theorie. In extrem verd. Lsg. ist die Dissoziation vollständig. (Journ. chem. Soc., London 1928. 3270—93. Dez. London, Imp. Coll.) TAUBE.

**Wolf Johannes Müller** und **K. Konopicky**, *Zur Theorie der Passivitätsercheinungen*. III. *Die Stromdichte-Zeitkurve im Falle von Bedeckungspassivität*. (II. vgl. C. 1928. II. 1188.) In Fortführung der Unterss. über den Zusammenhang zwischen Stromdichte u. Zeit in Fällen reiner Bedeckungspassivität, wurde gefunden, daß nur bis zu etwa 99% die Bedeckung einer solchen Elektrode nach dem früher abgeleiteten Gesetz der Flächenbedeckung:

$$t = C + A \left[ -1/(i_0 - i) + 2,3/i_0 \cdot \log(i_0 - i)/i \right]$$

vor sich geht. Von diesem Zeitpunkt an erfolgt das weitere Wachstum der Schichte in die Tiefe. Die Gültigkeit der für ein Tiefenwachstum abgeleiteten Formel:

$$t - t_0 = B(1/i^2 - 1/i_0^2) \quad B = \text{Konstante}$$

wurde in vollem Umfange an den Beispielen Cu u. Pb, teilweise beim Al erwiesen. Ein Beweis für die Richtigkeit der Theorie ergab sich daraus, daß für den Wert der Abdeckung  $F_0 - F = F_0'$  für den Übergangspunkt von einem Gesetz zum anderen aus beiden Formulierungen in den Fehlergrenzen übereinstimmende Werte erhalten wurden (Ableitungen, Tabellen u. Kurven). (Monatsh. Chem. 50. 385—91. Dez. 1928. Wien, Techn. Hochsch.) HERZOG.

**J. Dorfman** und **R. Jaanus**, *Die Rolle der Leitungselektronen beim Ferromagnetismus*. Das anomale Verh. ferromagnet. Substanzen bei den magnetomechan. Erscheinungen läßt vermuten, daß nicht das Bahnmoment, sondern das „Spin“-Moment des Elektrons für den Ferromagnetismus verantwortlich ist. Vff. suchen nun experimentell zu entscheiden, ob das Leitungselektron oder das im positiven Ion des Metalles gebundene Elektron die Rolle des Elementarmagneten spielt. Aus Messungen des thermoelektr. Verh. des Ni gegenüber Cu u. Pt folgt, daß die spezif. Wärme der Leitungselektronen des metall. Ni beim Curiepunkt eine sprunghafte Veränderung erleidet, die sowohl der Richtung nach, als auch der Größe nach (pro Elektron) mit dem calorimetr. gemessenen Sprung der spezif. Wärme des Ni-Metalles (pro Atom) ident. ist. Daraus ergibt sich, daß die Leitungselektronen beim Ni die Rolle der Elementarmagnete spielen, u. daß ihre Anzahl der Anzahl der Atome gleich ist. Analoge Ergebnisse liegen (wenigstens quantitativ) für Fe u. Co vor. (Naturwiss. 16. 1026. 30/11. 1928. Leningrad-Sosnovka, Physikal.-Techn. Lab.) LESZYNSKI.

**K. K. Smith** und **H. M. O'Bryan**, *Vergleichung des Corbino- und Halleffektes in Silber und Messing*. Es wurden für den Corbinokoeffizienten  $c$  für Silber  $-5,9 \cdot 10^{-7}$  u.  $-5,8 \cdot 10^{-7}$  in Felder von 8880 bzw. 10100 Gauss gefunden. Unter Anwendung einer rechteckigen Platte aus Silber u. der HEAPSSchen Methode ergab sich:  $c = -5,0 \cdot 10^{-7}$ ; Hallkoeffizient  $R = -8,6 \cdot 10^{-4}$ , Widerstand  $\rho = 1,72 \cdot 10^3$ . Für Navy Brass (Messing) sind die entsprechenden Werte:  $c = -0,14 \cdot 10^{-7}$ ;  $R = -0,96 \cdot 10^{-4}$ ;  $\rho = 6,7 \cdot 10^3$ . — 4 Tabellen bringen das Zahlenmaterial. (Physical Rev. [2] 33. 66—74. Jan. Evanston, Northwestern Univ.) K. WOLF.

**L. Lecornu**, *Über den Kreisprozeß nach Clapeyron*. Der Kreisprozeß nach CARNOT (Koordinaten = Entropie u. absol. Temp.) u. der nach CLAPEYRON (Koordinaten = Vol. u. Druck) werden für ideale Gase mathemat. diskutiert u. verglichen. Einzelheiten s. im Original. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 209—12. 14/1. Paris.)

W. A. ROTH.

**A. Carrelli**, *Über die Formulierung des Nernstschen Prinzips*. Die bisher vorgeschlagenen Formulierungen, bei denen das NERNSTSche Prinzip in Form einer Unmöglichkeit ausgesprochen wird, beziehen sich auf eine bestimmte Temp. Vf. leitet eine Formulierung als Unmöglichkeit ab, die sich nicht auf eine bestimmte Temp. bezieht. (Nuovo Cimento 5. 341—46. Nov. 1988.)

KRÜGER.

**W. Herz**, *Entropie und Schwingungszahl von Elementen*. Nicht nur bei Salzen (vgl. C. 1929. I. 362), sondern auch bei Elementen erweist sich die Entropie  $S$  innerhalb einer Gruppe im period. System als umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der charakterist. Schwingungsfrequenz  $\nu$ . Die  $\nu$ -Werte werden teils einer älteren Arbeit (C. 1927. II. 1116) entnommen, teils nach der LINDEMANNschen Formel neu berechnet; die Entropien werden nach LATIMER (C. 1921. III. 269) berechnet. Das Prod.  $S \cdot \nu$  schwankt bei Li bis Cs zwischen 1,50 u. 1,32, bei Be bis Ba zwischen 2,61 u. 2,11 usw. Stärkere Abweichungen zeigen Hg u. Cr. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 177. 116—18. 3/12. 1928. Breslau, Univ., Phys.-chem. Abt.)

RABIN.

**V. Fischer**, *Beiträge zur Thermodynamik der Gemische*. (Vgl. C. 1928. II. 1862.) Vf. behandelt Schmelz- u. Verdampfungswärmen binärer Gemische u. ihre Beziehungen zu den Schmelz- u. Verdampfungswärmen der Komponenten. Es werden die Gleichgewichtsbedingungen für ein binäres Gemisch in allgemeiner Form abgeleitet. Die Ableitungen werden auf die Spannungsgleichung für Hg angewandt. (Ztschr. Physik 53. 138—47. 1/2. Frankfurt a. M.)

LESZYNSKI.

**W. Perschke**, *Die Beziehungen zwischen den physikalischen Konstanten einer Flüssigkeit*. Vf. führt verschiedene von anderer Seite u. von ihm selbst angegebene lineare Beziehungen zwischen den Logg. der verschiedenen Fl.-Konstanten u. dem Log. der Temp. auf eine allgemeine Formel (I):  $\log X = a + b \cdot \log(T_k - T)$  zurück, wo  $X$  die Fl.-Konstante,  $T_k$  die krit. Temp., u.  $a$  u.  $b$  zwei Konstanten sind, die für die betreffende Eig. u. für die Fl. charakterist. sind. Die Formel (I) wird an folgende Konstanten angewandt: Dichte  $D$  (genauer  $D_{fl.} - D_{Dampf}$ ), Oberflächenspannung  $\gamma$ , Viscosität  $\eta$ , Verdampfungswärme  $\lambda$ , spezif. Wärme  $c$ , Brechungsexponent  $n$  u. Schallgeschwindigkeit  $s$ . Von den im Original angeführten Gleichungen stimmt als einzige die für  $\eta$  nicht gut, indem die für verschiedene Temp. (10—80°) berechneten  $a$ -Werte bedeutende Schwankungen zeigen. Aus je zwei Gleichungen von der Form (1) kann man eine lineare logarithm. Beziehung zwischen zwei verschiedenen Eigg.  $X_1$  u.  $X_2$  einer Fl. ableiten: (2)  $\log X_1 = p + q \log X_2$ , wobei sich  $p$  u.  $q$  aus  $a_1, a_2, b_1$  u.  $b_2$  berechnen lassen. Solche Beziehungen werden zwischen  $D$  u.  $\gamma$ ,  $D$  u.  $\lambda$ ,  $D$  u.  $\eta$ ,  $D$  u.  $c$ ,  $D$  u.  $n$ ,  $D$  u.  $s$ ,  $\eta$  u.  $\gamma$ ,  $\lambda$  u.  $\gamma$ ,  $\lambda$  u.  $\eta$ ,  $s$  u.  $\lambda$ ,  $s$  u.  $\eta$  aufgestellt u. an experimentellen Daten bestätigt; viele von ihnen sind schon früher angegeben worden. Auch Beziehungen zwischen  $X_1, X_2$  u.  $t$  (nach Art der Formel von RAMSAY u. SCHIELDS) lassen sich durch Kombination von zwei Formeln (1) gewinnen. (Ztschr. Elektrochem. 35. 13—17. Jan. Swerdlowsk, Ural, Polytechn. Inst., Lab. für physikal. Chemie.)

RABINOWITSCH.

**A. Maior**, *Über den Artikel von Bărbulescu: „Versuch einer Quantentheorie der Gase und Lösungen.“* Der Aufsatz von BĂRBULESCU (C. 1928. II. 2334) benutzt eine einzige Frequenz statt eines Bandenspektrums. Das hat NERNST schon früher gemacht, hat aber die einfache Formel später erweitert, während BĂRBULESCU die einfache Formel verwendet, ebenso ist das  $\nu$  durch NERNSTS präziseren Ausdruck zu ersetzen. (Bulet. Soc. Ştiinţe Cluj 4. 166—67. Nov. 1928. Clausenburg, Univ.)

W. A. ROTH.

**G. Polvani**, *Allgemeine Form der charakteristischen Gleichung des idealen einatomigen Gases*. (Nuovo Cimento 5. 331—40. Nov. 1928. Pisa, Ist. di Fisica Tec.)

KRÜ.

**Franz Simon und Gunther Glatzel**, *Bemerkungen zur Schmelzdruckkurve*. Es gibt noch keine theoret. begründete Formel für die Schmelzdruckkurven.  $T_p = T_0 + a \cdot p - b \cdot p^2$  (TAMMANN) ist eine empir. Interpolationsformel; besser gibt die Formel  $\log p = -c/T + K$  die Verss. bei hohen Drucken wieder:  $\log p$  u.  $1/T$  als Koordinaten gezeichnet, geben fast stets eine Gerade, die Steigungen der Kurven sind etwa doppelt so groß wie die bei den entsprechenden Dampfdruckkurven; für kleine u. große Drucke gilt  $\log(a' + p) = c'/T + b'$  oder  $\log(a + p) = c \log T + b$ . Die Konstanten  $a, b, c$  u.  $a', b', c'$  werden für 19 Schmelzdruckkurven tabelliert u. für

Kalium gezeigt, wie gut die letzte Formel die Verss. wiedergibt.  $a$  bzw.  $a'$  sind von der Größenordnung der bekannten Binnendrucke. — Die Existenz eines *krit. Punktes krystallin-fl.* wird diskutiert; ein solcher Punkt wird als wahrscheinlich hingestellt. Entscheidung sollen Verss. an niedrig sd. Substanzen wie Helium bringen, wo nur verhältnismäßig kleine Drucksteigerungen notwendig sind. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **178**. 309—16. 22/1. Berlin, Phys.-chem. Inst. Univ.) W. A. ROTH.

O. G. Wilson, jr., *Dampfdrucktafel für Paraffinkohlenwasserstoffe.* An Hand der Arbeiten von COX, CALINGAERT u. DAVIS, LIPKA u. anderer wird eine Gleichung abgeleitet u. aus dieser ein Nomogramm, das gestattet, den Dampfdruck eines n. Paraffin-KW-stoffs von bekanntem Kp. bei n. atmosphär. Druck bei einer gegebenen Temp. abzulesen oder auch den Kp. eines n. KW-stoffs unter n. atmosphär. Druck zu ermitteln, wenn sein Dampfdruck bei einer gegebenen Temp. bekannt ist. (Ind. engin. Chem. **20**. 1363—66. Dez. 1928. Port Arthur, Texas, Gulf Refining Co.) NAPIR.

J. Maydel, *Die allgemeinen Formeln zur Berechnung der Atom- oder Molekularwärme sowie der spezifischen Wärme der Elemente im festen Zustande.* Vf. benutzt bei seinen Rechnungen nicht die Quantentheorie, sondern geht empir. vor. Er sucht prakt. Formeln, die die beobachteten Werte auf etwa  $\pm 0,1$  cal wiedergeben, ohne bei den tiefsten Temp. zu stimmen. Die Formeln haben die Gestalt: wahre At.-Wärme  $\mu = \gamma - \alpha/(t + \beta)$ , wobei er  $t + \beta$  die „Eigentemp.“ nennt. Die Kurven sind Hyperbeln.  $\alpha$  ist für alle festen Elemente konstant, 939,8 cal, wodurch alle Kurven ähnlich werden. Die Berechnungsart wird ausführlich dargestellt. Die Formel wird diskutiert. Elemente mit allotropen Umwandlungen werden betrachtet; bei diesen muß man die wahre u. die scheinbare mittlere spezif. Wärme unterscheiden; die entsprechenden Formeln werden gegeben, für Eisen werden die Umwandlungswärmen berechnet. Die erste allotrope Umwandlung fängt bei 200° an u. ist bei 950° beendet. Die zweite setzt bei 1000° ein u. ist zwischen 1250 u. 1300° beendet, die dritte ist bei 1500° noch nicht zu Ende; die vom Vf. berechneten Werte sind 33,00, 4,41 u. 4,85 cal pro g.-Atom, die Umwandlungswärme von Mangan ist 49,6 cal, für Kobalt wahrscheinlich ca. 24 cal, für Zink 1,64 cal. Die durch  $\alpha/\gamma - \beta$  charakterisierte Temp. nennt der Vf. den „Eigennullpunkt“. Diese sind ebenso wie die Atomvoll., die FF. u. die Parameter  $\beta$  u.  $\gamma$  eine period. Funktion der Ordnungszahl. Für Temp. unter dem Eigennullpunkt bleibt die At.-Wärme Null, weil die eine Art von Wärmeschwingungen aufhört u. eine neue, unbekannt einsetzt. Der Eigennullpunkt ist für Graphit —116,8°, für andere Elemente liegt er weit unter dem absoluten Nullpunkt. Liegt er innerhalb des Temp.-Gebiets, in dem man mißt, so erhält man nicht mittlere, sondern „pseudo-mittlere“ At.-Wärmen.

Zeichnet man die  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Werte für alle Elemente als Koordinaten, so erhält man zwei sich schneidende Hyperbeläste, einige Elemente fallen heraus, aber im ganzen ist die Unterscheidung in Elemente der „ersten Klasse“ u. der „zweiten Klasse“ regelmäßig nach ihrer Stellung im period. System. GOLDSCHMIDTS lithophile u. atmophile Elemente gehören in die erste, die chalkophilen u. siderophilen in die zweite Klasse. Da die Kurven regelmäßig sind, ist  $\beta$  u.  $\gamma$  für die Elemente der zweiten Klasse miteinander durch eine einfache Gleichung verknüpft. Für alle Elemente der zweiten Klasse ist die wahre At.-Wärme bei 0° = 6,050 cal (DULONG u. PETIT), bei allen anderen Temp. sind sie verschieden. — Die Elemente der ersten Klasse (C, B, Be, Li, Ti, Si, P, Al, Ca, Ne, Kr etc.) gehören dem DULONG-PETITSchen Gesetz bei keiner Temp. streng, nur die, welche in die Nähe der Kreuzung mit der anderen Kurve fallen, ungefähr. Es gibt für diese Elemente keine Temp., wo die wahren At.-Wärmen gleich werden. Die Parameter  $\beta$  u.  $\gamma$  sind period. Funktionen der Ordnungszahl. Nach dem vom Vf. gegebenen Diagramm lassen sich  $\beta$  u.  $\gamma$  für nicht untersuchte Elemente interpolieren. Das benutzte Zahlenmaterial, für das die berechneten u. beobachteten Zahlen nur um etwa 0,1 cal differieren, wird ausführlich zusammengestellt. Weitere Unters. sind erwünscht; zwei oder drei gute Bestst. genügen für jedes Element zur Prüfung der Formeln. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **178**. 113—45. 22/1. Laibach, Chem. Inst. Univ.) W. A. ROTH.

C. Zwicker, *Messungen der spezifischen Wärme von Wolfram zwischen 90 und 2600° abs.* (Ztschr. Physik **52**. 668—77. 31/12. 1928. Eindhoven, Naturk. Labor. Philips' Glühl.-Fabr. — C. 1929. I. 1313.) W. A. ROTH.

Russell W. Millar, *Die Wärmehalte der Oxyde von Zinn und Blei bei niedrigen Temperaturen.* (Vgl. C. 1928. I. 738 u. folg. Ref.) Messungen von 70° abs. bis Zimmertemp. Das schwarzblaue SnO war 98,00/oig., das auf 400° erhitzte SnO<sub>2</sub> etwa 99,80/oig.,

das elektrolyt. dargestellte  $\text{PbO}_2$  99,5%ig., die daraus durch Erhitzen dargestellte Mennige enthielt etwas  $\text{PbO}$ . 1 Joule = 4,185 cal.<sub>15</sub>. Die Kurven für  $C_p$  gegen  $T$  verlaufen kontinuierlich:  $\text{SnO}$  69,6° abs. 4,07, 292,5° abs. 10,52;  $\text{SnO}_2$  71,8° abs. 3,09, 289,4° abs. 12,41;  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  71,5° abs. 16,65, 292,6° abs. 34,46,  $\text{PbO}_2$  69,9° abs. 5,43, 297,2° abs. 15,43. *Entropien* bei 25°:  $\text{SnO}$  13,56,  $\text{SnO}_2$  12,51,  $\text{PbO}_{\text{rot}}$  15,62,  $\text{PbO}_{\text{gelb}}$  16,41,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  60,53,  $\text{PbO}_2$  18,27,  $\text{Sn}_{\text{weiß}}$  11,17,  $\text{Pb}$  15,53,  $\text{O}_2$  49,2. Die *Bildungswärme* von  $\text{SnO}$  ist nicht genau bekannt, für  $\text{SnO}_2$  wird -137,80 kcal angenommen, für  $\text{PbO}_{\text{rot}}$  -52,36, für  $\text{PbO}_{\text{gelb}}$  -51,96, für  $\text{PbO}_2$  -65,96, für  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  -172,44 kcal. Alle in der Literatur vorhandenen calorimetr. u. nichtcalorimetr. bestimmten Werte werden aufgeführt u. diskutiert! Freie Energien der Bldg. bei 25°:  $\text{SnO}_2$  -123,54,  $\text{PbO}_{\text{rot}}$  -45,05,  $\text{PbO}_{\text{gelb}}$  -44,89,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  -147,27,  $\text{PbO}_2$  -52,01 kcal. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 207-14. Jan. Berkeley, Calif., U. S. A., Bureau of Mines, Pacific Experiment Station.)

W. A. ROTH.

**Russell W. Millar**, *Die Wärmeinhalte von „Ferrooxyd“, Magnetit, Kupferoxydul und Kupferoxyd bei tiefen Temperaturen.* (Vgl. vorst. Ref.) Das „ $\text{FeO}$ “ enthielt 80,0%  $\text{Fe}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  16,15%,  $\text{FeO}$  83,05%; oberhalb von 570° geht die Rk.  $4\text{FeO} = \text{Fe} + \text{Fe}_3\text{O}_4$  vor sich. Der Magnetit enthielt 99,0%  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 0,63%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0,37%  $\text{SiO}_2$ , das  $\text{CuO}$  enthielt Spuren  $\text{Cu}$ , das  $\text{Cu}_2\text{O}$  war rein. Da  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  bei 114° abs. ein scharfes Maximum der Molarwärme besitzt (37,1 cal/Mol.), das  $\text{FeO}$  nicht, waren sowohl das  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  wie das  $\text{Fe}$  in fester Lsg. vorhanden, auch war das Präparat nicht magnet. (Reinigungsmethode!). Die Daten für höhere Temp. scheinen zu hoch (25° 12,5, nach dem für  $\text{MnO}$  gut geltenden Korpschen Gesetz 10,21). Die Molarwärme von  $\text{CuO}$  ist von der Vorgesichte abhängig. Folgende extremen Werte wurden gefunden: „ $\text{FeO}$ “ 70,7° abs. 3,30, 129,5° abs. 8,32,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  60,5° abs. 5,50, 299,7° abs. 34,39,  $\text{Cu}_2\text{O}$  75,9° abs. 8,37, 291,0° abs. 14,66,  $\text{CuO}$  71,3° abs. 2,58, 301,6° abs. 10,27. *Entropie* bei 25°:  $\text{FeO}$   $12,7 \pm 2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$   $34,69 \pm 0,2$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$   $21,7 \pm 1,0$ ,  $\text{CuO}$   $9,75 \pm 0,05$  E. E. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 215-22. Jan. Berkeley, Calif., U. S. A. Bureau of Mines, Pacific Experiment Station.)

W. A. ROTH.

**Kenneth K. Kelley**, *Die Wärmekapazität von Methylalkohol von 16-198° absol. und die entsprechende Entropie und freie Energie.* (Vgl. C. 1928. I. 1508 [HCl] u. 1928. II. 2713 [HBr].) Das Cu-Calorimeter enthält viele Cu-Böden zum raschen Temp.-Ausgleich; Temp.-Messung mit einem Au-Widerstandsthermometer, das zugleich als Heizdraht dient; außen Au-Folie; das Calorimeter hängt in einem elektr. heizbaren, mit Thermolementen versehenen Cu-Pb-Block, dieser in einem mit Pb beschwerten Messingzylinder. Temp.-Bäder fl.  $\text{H}_2$  u. fl. Luft in einem Dewargefäß. Messungen im Hochvakuum. Das Widerstandsthermometer wird mit Hilfe einer geeichten Thermosäule auf 0,05° genau kalibriert.

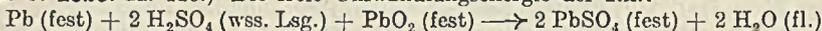
Der Methylalkohol ging innerhalb 0,01° über,  $D_{25}^4$  0,78675. Die Molarwärme ( $C_p$ ) steigt von 1,109 bei 18,80° abs. bis 19,11 bei 292,01° abs.; (4,185 Joule = 1 cal.<sub>15</sub>). Umwandlungstemp. der beiden kristallinen Modifikationen 157,4° abs.; nicht ganz scharf. Eine Unterkühlung der bei höherer Temp. stabilen Form ist schwierig. Die Molarwärmen sind etwas kleiner als die von PARKS gefundenen (C. 1925. I. 2059); die Unsicherheit bei den Verss. des Vfs. schwankt in den verschiedenen Temp.-Gebieten zwischen 0,2 u. 3%. *Umwandlungswärme* 154,3 cal/Mol., *Schmelzwärme* (157,22° abs.) 757 cal/Mol. *Entropie* bei 298,1° abs.  $30,3 \pm 0,2$  E. E. (PARKS 32,6). Zur Berechnung der freien Energie wird die [zu kleine! Der Ref.] Verbrennungswärme von RICHARDS u. DAVIS benutzt. *Bildungswärme* aus Graphit u.  $\text{H}_2$  bei 298,1° abs. -60,26 kcal, *Entropie* -54,6 E. E., *freie Energie* der Bldg. von fl. Methylalkohol -44,00 kcal pro Mol. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 180-87. Jan. Palo Alto, Calif.) W. A. ROTH.

**J. E. Verschaffelt**, *Über den Grenzwert der latenten Verdampfungswärme.* Polemik gegen v. KOLOSSOWSKY (C. 1928. II. 1750), der es so dargestellt hat, als hätten VAN LAAR u. der Vf. behauptet, daß der Grenzwert der latenten Verdampfungswärme ( $T = 0$ ) Null wäre. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 140. 64. Jan. Gent.) W. A. ROTH.

**E. Lange** und **J. Monheim**, *Berechnung der integralen und differentialen Lösungs- und Verdünnungswärmen des KCl und der Molarwärmen von KCl-Lösungen in großer Verdünnung.* Nachdem LANGE u. LEIGHTON (C. 1928. II. 1749) die integralen Verdünnungswärmen  $V_m$  in großen Verdünnungen studiert haben, kann man mit zwei Anschlußwerten für 12,5 u. 25° die integralen Lösungswärmen  $L_m$  berechnen, unter der Voraussetzung, daß  $V_m$  unterhalb 0,01-n.  $\sqrt{m}$  proportional ist. Bei 12,5° werden einige neue Messungen von  $L_m$  vorgenommen. Die ersten Lösungswärmen sind danach

bei 12,5° —4632,5 cal./Mol., bei 25° —4157 cal./Mol. Die integralen u. die differentialen Lösungswärmen, die Verdünnungswärmen u. die Temp.-Koeffizienten werden für 0 bis 0,70 Mol. im Liter tabelliert u. graph. dargestellt. Der Temp.-Koeffizient der integralen Verdünnungswärmen (für die Mitteltemp. 18,75°) ist fast  $\sqrt{m}$  proportional. Aus dem Temp.-Koeffizient der integralen Lösungswärme wird die *scheinbare Molarwärme des gelösten KCl* bei 18,75° berechnet; die Werte sind sämtlich negativ (in unendlich kleiner Konz. —26,02). Die *spezif. Wärmen der Lsgg.* werden berechnet; sie ändern sich in großen Verdünnungen nicht proportional der Konz. Die Genauigkeit der tabellierten Werte wird diskutiert, ferner werden die Resultate mit denen von NERNST u. seinen Mitarbeitern (C. 1928. II. 1748—49) verglichen. Die von RICHARDS u. ROWE 1921 bestimmte spezif. Wärme einer Lsg. von 0,25 KCl + 100 H<sub>2</sub>O bei 18° stimmt mit dem von den Vf. berechneten Wert auf 0,0006 überein. (Ztschr. Elektrochem. 35. 29—33. Jan. München, Chem. Inst. Akad.) W. A. ROTH.

**Naoto Kameyama**, *Über die zugrundeliegende Reaktion des Bleiakкумуляtors.* (Vgl. C. 1928. II. 129.) Die freie Umwandlungsenergie der Rk.:



ergibt sich aus vorliegenden thermochem. Daten zu  $\Delta F_{298^\circ} = -93\,416$  cal. Dieser Wert entspricht 2,0243 V u. stimmt bis auf 3% mit der Gleichung:

$$E = 2,0184 \text{ V} + 0,059\,15 \log(a_{\text{H}_2\text{SO}_4} a_{\text{H}_2\text{O}})$$

(vgl. l. c.) überein u. bildet so eine neue Stütze für die Doppelsulfattheorie. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 31. 163 B—64 B. Tokyo, Imp. Univ., Dep. of appl. Chem., Fac. of Engin.) LESZYNSKI.

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

**Jifi Baborovský**, *Die Bedeutung der Kolloidchemie für die Industrie und für das tägliche Leben.* (Chemické Listy 22. 193—98. 1928.) GÜNTHER.

**J. Errera**, *Das elektrische Moment kolloidaler Teilchen von Vanadinsäureanhydrid.* Vf. bestimmt das elektr. Moment von Vanadinsäureanhydridstäbchen zu  $415 \times 10^{-18}$  gegenüber dem der Moll. von Äther ( $1,4 \times 10^{-18}$ ), W. ( $1,9 \times 10^{-18}$ ) oder Nitrobenzol ( $3,9 \times 10^{-18}$ ). Gewisse Kolloide bildeten also allmählich nicht nur größere Stäbchen, sondern ordneten gleichzeitig ihre Atome u. Moll. im Innern, u. zwar im Sinne der Zunahme des elektr. Moments. (Journ. Physique Radium [6] 9. 307—09.) REINICKE.

**Shumpei Oka**, *Herstellung von reiner Kieselsäurelösung mittels Elektrodialyse.* I. Die Elektrodialyse. Durch Elektrodialyse (Pergamentpapiermembranen) wurden aus 10-, 23- oder 33%ig. Lsgg. von Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> · 9 H<sub>2</sub>O 1,4—4,5%ig. reine SiO<sub>2</sub>-Lsgg. gewonnen. Gesamtverlust an SiO<sub>2</sub> während der Elektrodialyse 5—60%, hauptsächlich infolge Koagulation an der Anodenoberfläche, weniger infolge Diffusion durch das Diaphragma. Der Verlust durch Koagulation kann durch geeignete Kontrolle der anod. Stromdichte, gute Rührung u. stärkere Verdünnung herabgesetzt werden. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 31. 306 B—07 B. Chem. News. 138. 67. Dez. 1928. Tokyo, Imp. Univ.) KRÜGER.

**Shumpei Oka**, *Herstellung reiner Kieselsäurelösung durch Elektrodialyse.* II. Einige Eigenschaften der erhaltenen Kieselsäure. (I. vgl. vorst. Ref.) Best. von D., Viscosität, spezif. elektr. Leitfähigkeit u. chem. Zus. der durch Elektrodialyse gewonnenen SiO<sub>2</sub>-Lsgg. Die Lsgg. scheinen höher dispers zu sein als die nach anderen Methoden erhaltenen, sind aber nicht molekulardispers. Beim Aufbewahren nimmt die Viscosität allmählich zu, die Leitfähigkeit ab; Koagulation war nach 8—13 Monaten nicht eingetreten. Mol.-Gew. kryoskop. 9150 unter der Annahme, daß SiO<sub>2</sub> ganz in Form undissoziierter Moll. vorliegt. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 31. 307 B—08 B. Dez. 1928. Tokyo, Imp. Univ.) KRÜGER.

**Kyosuke Nishizawa**, *Untersuchungen über das Twitchellreagens.* I. Der Einfluß von Zusätzen auf das Emulgierungsvermögen des Reagens. Vf. mißt das Emulgierungsvermögen von Twitchell-Reagentien (Idrapid, Pfeilring, Kontakt) in Ggw. von Zusätzen, indem er mittels der DONNANSchen Pipette (Ztschr. physikal. Chem. 31 [1899]. 42) das Verhältnis der Tropfenzahlen von Olivenöl in der Lsg. des TWITCHELL-Reagens u. in W. ermittelt. Der Einfluß der Konz. des Reagens ist nicht sehr groß. Die Wrkg. von Zusätzen (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, Oxalsäure, Essigsäure, Ameisensäure, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaHSO<sub>4</sub> u. NaCl) auf 1%ig. Lsgg. des Reagens hängt hauptsächlich davon ab, ob das Reagens leicht ausgesalzen wird oder nicht. Das schwer aussalzbare „Idrapid“ zeigt beträchtliche Zunahme des Emulgierungsvermögens in Ggw. steigender Mengen starker Elek-

trolyte. Auch bei dem am leichtesten aussalzbaren „Kontakt“ steigt im Gebiet kleiner Elektrolytkonz. das Emulgierungsvermögen stark. Schwache Säuren salzen nicht aus u. beeinflussen auch das Emulgierungsvermögen wenig. Ggw. der Na-Salze der TWITCHELL-Reagentien u. von *Glycerin* erhöht das Emulgierungsvermögen etwas. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 31. 291 B—94 B. Dez. 1928. Sendai, Tohoku Imp. Univ.)

KRÜGER.

**Jack Reginald Irons Hepburn**, *Die Bildung Liesegangscher Ringe als periodisches Koagulationsphänomen*. Gegenüber HEDGES u. HENLEY (C 1929. I. 729) wird darauf verwiesen, daß die von diesen Autoren geäußerte Theorie der LIESEGANGSchen Ringe schon von FREUNDLICH in seinem kolloidchem. Lehrbuch aufgestellt worden ist. — Im Zusammenhang mit seiner Unters. über die Bldg. des Malachits (C. 1925. II. 907) hat Vf. bei der Bldg. von bas. Kupfercarbonat durch Vermischen von 0,1-n.  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. u. 10% Gelatine mit dem gleichen Vol. 0,1-n.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  u. 10% Gelatine u. Überschichten des entstandenen Gels mit n.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. LIESEGANGSche Ringe beobachtet.  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. als Koagulationsmittel zeigte diese Erscheinung nicht. (Journ. chem. Soc., London 1929. 213. Jan. London N 7, Northern Polytechnic.) OSTERTAG.

**A. Boutaric und G. Perreau**, *Untersuchung der  $p_H$ -Koeffizienten, für welche Ausflockung eines Arsensulfür- und eines Eisenhydratsoles auftritt*. Vf. wiederholen die Verss. von BOUTARIC u. MANIÈRE (C. 1926. I. 1125), indem als Variable der  $p_H$ -Wert gewählt wird, der das Gemisch von Säure u. Kolloid nach der Ausflockung charakterisiert. Der Ausflockungsvorgang wird spektrophotometr. verfolgt u. seine Dauer bestimmt. Nach beendeter Ausflockung wird der  $p_H$ -Wert mit der Chinhydronelektrode gemessen. Für  $\text{As}_2\text{S}_3$ -Sol mit 1,55 g  $\text{As}_2\text{S}_3$  im Liter ergibt sich für  $p_H$  ein in der Nähe von 1,22 liegender Grenzwert für HBr, HCl,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Oxal- u. Trichloressigsäure. Die zur Ausflockung erforderliche H-Ionenkonz. ändert sich mit der Konz. des Sols. Es zeigt sich, daß konz. oder stark verd.  $\text{As}_2\text{S}_3$ -Sole bei einem  $p_H$  ausflocken, das dem schwachen Säuren entspricht. — Für ein *Eisenhydratsol* mit 2,18 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  im Liter erfolgt Ausflockung, gleichgültig welche Base man benutzt, weil der Wert von  $p_H$  in der Nähe von 5,11 liegt. (Bull. Acad. Roy. Belg., Classe Sciences [5] 14. 666—70. 23/1. Dijon, Univ.)

K. WOLF.

**N. Barbolescu**, *Über die Beziehung zwischen der Oberflächenenergie der Flüssigkeiten und dem Sättigungsdruck*. Die Oberflächenenergie  $a \cdot V^{2/3}$  ist proportional der molekularen Verdampfungswärme  $R T \log p_{\text{krit.}}/p$  oder dem Ausdruck  $(T_{\text{krit.}} - T)$ . Für nicht assoziierte Fl. ist in der Tat  $\alpha \cdot V^{2/3} = R T \log p_{\text{krit.}}/p$ , wobei Vf. die Oberflächenspannung nach BOGDAN auf vereinfachtem Wege berechnet. — Für „assoziierte“ Fl. ist das hervorsteckende nicht die molekulare Assoziation, sondern die starke Änderung der molekularen Verdampfungswärme mit der Temp., während die obige vereinfachte Formel Temp.-Konstant innerhalb eines größeren Gebiets voraussetzt. Setzt man nach NERNST  $\lambda = (a + b T + c T^2) (1 - p/p_{\text{krit.}})$  u. setzt diese Größe gleich  $\alpha \cdot V^{2/3}$ , so erhält man für Methylalkohol, A., Eg. gute Übereinstimmung. (Bulet. Soc. Stiinte Cluj 4. 251—62. Nov. 1928. Clausenburg, Univ.)

W. A. ROTH.

**J.-E. Verschaffelt**, *Praktische Bestimmung von Oberflächenspannungen durch die Plattentrennungsmethode*. (Vgl. C. 1929. I. 855.) Vf. ergänzt seine frühere Mitteilung durch eine noch einfachere Berechnungsmethode. (Bull. Acad. Roy. Belg., Classe Sciences [5] 14. 663—65. 23/1.)

K. WOLF.

**P. Clausing**, *Messung der Haftdauer aus Mitführungsversuchen*. Vf. ergänzt die früheren Verss. von HOLST u. CLAUSING (C. 1926. I. 1919), dahingehend, daß für Cd auf Unterlagen von Picein, Glimmer u. Cu die Haftdauer bei Temp. von ca. 200° K. zwischen  $10^{-12}$  u.  $10^{-6}$  Sek. beträgt. Ferner wird der Begriff der Anpassungskoeffizienten von Metaldämpfen an einer Wand entwickelt. Diese Koeffizienten stellen die Fraktionen dar, die angeben, in welchem Maße die während kurzer Zeit auf einer Wand weilenden Moll. ihre Geschwindigkeit u. Energie der Geschwindigkeit u. Temp. der Wand angepaßt haben. Für Cd auf Picein, Glimmer u. Cu beträgt der Anpassungskoeffizient angenähert 1. (Physica 8. 289—304. 1928. Eindhoven, N. V. Philips' Glühlampenfabriken.)

K. WOLF.

**A. Pinkus und L. de Brouckère**, *Über die Adsorption der Elektrolyte durch Kristallflächen*. (Vgl. C. 1928. I. 661.) Unters. der Adsorption von HCl, LiCl, NaCl u. KCl an  $\text{BaSO}_4$  aus wss. Lsgg. der Konz. 3 oder 5 Äquivalente/l bis  $10^{-4}$  Äquivalente/l bei 25°. Die Adsorption ist vollkommen reversibel, Anionen u. Kationen werden in äquivalenter Menge adsorbiert. Die FREUNDLICHsche Adsorptionsisotherme gilt nur bei schwachen Konz., während die von den Vf. abgeleitete Isotherme  $z =$

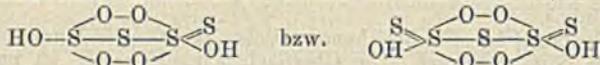
$c\gamma/(A x^v + B c\gamma)$  ( $x$  adsorbierte Elektrolytmenge,  $c\gamma$  mittlere Aktivität der beiden Ionen,  $A$ ,  $B$  u.  $v$  Parameter) im ganzen Bereich erfüllt ist. Unter sonst gleichen Bedingungen nimmt die adsorbierte Elektrolytmenge mit wachsendem Kationendurchmesser ab.  $B = 4N\delta/mnS$  ( $N =$  AVOGADROSche Zahl,  $S =$  Oberfläche von 1 g Adsorbens,  $mn =$  Zahl elektrochem. Äquivalente pro Elektrolytmol,  $\delta =$  von jedem adsorbierten Teilchen eingenommene scheinbare Oberfläche. Berechnung von  $\delta$  aus bekannten Werten von  $B$  u.  $S$  führt zu sehr annehmbaren Werten von der Größenordnung der nach anderen Methoden für Li, Na u. K gefundenen Ionen- oder Atomdimensionen. (Journ. Chim. physique 25. 605—40. 25/11. 1928. Brüssel, Univ.) KRÜ.

J. H. Frazer, *Eine optische Untersuchung adsorbierter Filme*. Vf. untersucht die Adsorption auf Glas, unter Abänderung der opt. Methode von RAYLEIGH u. DRUDE für Übergangsschichten. Nur *W.* u. *Methylalkohol* zeigen ausgesprochene Adsorption. Sieht man von der wahrscheinlich vorhandenen ersten monomolekularen Schicht ab, so findet bis zu 5 oder 6 mm Druck keine Adsorption von Wasserdampf statt. Von diesem Druck ab bedeckt sich die Oberfläche allmählich, bis bei 12,5 mm eine andere monomolekulare Schicht vorhanden ist. Über 13 mm erfolgt starke Kondensation. Ähnliche Ergebnisse liegen für Methylalkohol vor: die Adsorption beginnt bei 30% u. nimmt linear zu bis 90% Sättigungsdruck, worauf starke Kondensation einsetzt. (Physical Rev. [2] 33. 97—104. Jan. The Johns Hopkins Univ.) K. WOLF.

## B. Anorganische Chemie.

Paul Mondain-Monval und Paul Schneider, *Untersuchungen über die Umwandlungen des flüssigen Schwefels*. (Bull. Soc. chim. France [4] 43. 1302—22. Dez. 1928. Mülhausen, Ecole Sup. — C. 1926. I. 1774; 1928. I. 3044.) BLOCH.

J. A. Christiansen, *Die Konstitution der Polythionsäuren*. Ref. eines während der III. Nord. Chemikerversammlung gehaltenen Vortrages, dessen Inhalt sich im wesentlichen mit der C. 1928. II. 2110 referierten Arbeit deckt. Nachzutragen ist, daß Vf. auf Grund seiner Unterss. für *Tetrathionsäure* bzw. *Pentathionsäure* die Formeln:



vorschlägt. (III. Nordiska Kemistmötet 1926. 177—79. 1928. Sep.) W. WOLFF.

Anton Kailan und Eugen Leisek, *Die Zersetzung von Persulfaten in wässriger Lösung*. Vf. beschreiben die Verss. über die Zers.-Geschwindigkeit von *Na-Persulfat I* teils allein, teils mit Zusätzen von  $\text{NaHSO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , sowie von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  u.  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , weiter Verss. mit *K-Persulfat II* unter Zusatz von  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KOH}$ . Die Vers.-Anordnung der bei 99,4° durchgeführten Verss. war dieselbe wie bei KAILAN u. OLBRICH (C. 1927. I. 1653). In Übereinstimmung mit diesen Autoren wurde der bei steigender Anfangskonz. des Persulfats beobachtete absteigende Gang der monomolekularen Geschwindigkeitskonstanten ( $k$ ) bestätigt, ebenso der raschere Zerfall von I gegenüber II. Weiter stellen Vf. die Mittelwerte der Geschwindigkeitskonstanten betreffend den Zerfall von I bei 99,4° durch eine Interpolationsformel als Funktionen der Konz. der Ionen  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  u. der Differenz der  $\text{H}^+$  u.  $\text{SO}_4^{2-}$  dar. Es wurde die beschleunigende Wrkg. von  $\text{H}^+$  u.  $\text{NO}_3^-$  (bereits bekannt), von  $\text{OH}^-$  (bisher strittig) u. von  $\text{HPO}_4^{2-}$  festgestellt. Dagegen wirken die  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  u.  $\text{SO}_4^{2-}$  verzögernd u. zwar die  $\text{K}^+$  stärker als die  $\text{Na}^+$ , woraus sich erklärt, daß II langsamer zerfällt als I. Auffallend ist das Fehlen eines mit fortschreitender Umsetzung absteigenden Ganges der monomolekularen Koeffizienten in alkal. Persulfatlsgg. trotz Abnahme der Konz. der beschleunigenden  $\text{OH}^-$  u. Zunahme der Konz. der verzögernden  $\text{SO}_4^{2-}$ , was teilweise zu erklären versucht wird. Hingegen kommt bei vorliegenden Konz. weder der ungespaltenen  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , noch dem  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  eine merklich beschleunigende oder verzögernde Wrkg. zu. Die Vers.-Reihen betreffend den Zerfall der *Perschwefelsäure* bei 25° in Lsgg., die 0,1 Äquivalent II u. 0,6—14 Äquivalent  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Liter enthalten, zeigen mit wachsender Konz. an letzterer die Verschiebung des Zerfalles immer mehr zugunsten des über die CAROSche Säure erfolgenden ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O} = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_5$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ ), so daß in 14-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  prakt. nur mehr dieser Zerfall in Frage kommt. In 0,1-n. Lsgg. von II, die an  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,35-n. sind, kann CAROSche Säure eben noch nachgewiesen werden. Bei den  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konz. 2,7 bzw. 14-n. beträgt die Menge an  $\text{H}_2\text{O}_2$  1—2 bzw. 6—12% der jeweilig vorhandenen CAROSchen Säure. Vf. stellen auch noch Formeln auf, welche die monomolekularen Geschwindigkeits-

koeffizienten für den Zerfall von  $H_2S_2O_8$  mit u. ohne Bldg. von CAROScher Säure als Funktionen der  $H_2SO_4$ -Konz. darstellen. (Tabellen.) (Monatsh. Chem. 50. 403—28. Dez. 1928. Wien, Univ.)

HERZOG.

**J. A. Pierce.** *Eine Untersuchung über die Reaktion zwischen Stickoxyd und Schwefelwasserstoff.* Durch qualitative Verss. wird zunächst festgestellt, daß überhaupt Rk. zwischen NO u.  $H_2S$  eintritt. Aus thermodynam. Überlegungen wird für diese Rk. die allgemeine Gleichung  $2NO + 2H_2S = 2H_2O + N_2 + 2S$  vorgeschlagen. Die Rk. wird mit Hilfe eines abgeänderten KLEMENCSECHEN Manometers quantitativ untersucht. Die Verss. werden bei Temp. zwischen 28 u.  $100^\circ$  z. T. ohne Katalysator, z. T. mit Glaswolle oder Silicagel als Katalysatoren ausgeführt. Da die Vergrößerung der Oberfläche stark beschleunigend wirkt, ist anzunehmen, daß die Rk. heterogen ist. Durch den entstehenden Schwefel, der bei der niedrigen Temp. kolloidal ist, wird die Oberfläche unwirksam, die Rk. kommt zum Stillstand. Wird nun aber über die Sublimationstemp. des Schwefels erhitzt, dann verläuft die Rk. zu Ende. Diese Beendigung der Rk. ist nur bedingt durch das Wiederaktivwerden der Oberflächen. Der Temp.-Koeffizient der Rk. ist negativ. Um diesen Temp.-Koeffizienten zu erklären, nimmt Vf. an, daß 2 NO-Moleküle zu einem  $N_2O_2$ -Molekül zusammentreten. Der gesamte Reaktionsmechanismus läßt sich dann folgendermaßen erklären:

1. Unvollständige, aber fortschreitende Assoziation zweier NO zu  $N_2O_2$ .
2. Adsorption von  $N_2O_2$  an den Oberflächen.
3. Rk. zwischen  $H_2S$  u. adsorbiertem  $N_2O_2$ .
4. Adsorption von kolloidalem S.
5. Gerichtete Adsorption von  $H_2S$  am adsorbierten Schwefel, so daß der S des  $H_2S$  vom adsorbierten kolloiden Schwefel gebunden ist, die Wasserstoffatome des  $H_2S$  aber in das Innere des Reaktionsgefäßes gerichtet sind.

Zwischen dem adsorbierten  $H_2S$  u. dem NO kann dann bei der Versuchstemp. keine Rk. eintreten. Die Rk.-Geschwindigkeit wurde nach der empir. Formel:

$$dx/dt = k(p - x)^n - x/N$$

berechnet, wo  $x$ ,  $t$  u.  $n$  die übliche Bedeutung haben,  $p$  den gemessenen Druck u.  $N$  eine große Zahl, gewöhnlich 25 oder 50, bedeutet. Die Größe von  $N$  ist ein Maß für die Größe der Reaktionsbehinderung durch den S u. ein Maß für die Bedingungen im Reaktionsgefäß zu Beginn der Rk., d. h. ein Maß für die Menge Schwefel, die vom vorhergehenden Vers. im Reaktionsgefäß geblieben war. Aus den Fällen, wo  $N$  bei mehreren Verss. zahlenmäßig gleich war, wo also vergleichbare Bedingungen angenommen werden konnten, wurde der Temperaturkoeffizient bestimmt. (Journ. physical Chem. 33. 22—36. Jan. Baltimore, John Hopkins Univ.)

LORENZ.

**J. Schtscherbakow** und **D. Libina**, *Die elektrolytische Darstellung von Hydroxylamin.* Über die Produkte der elektrolytischen Reduktion der Salpetersäure an Quecksilber-, Blei- und Kupferkathoden. Bei der elektrolyt. Red. von  $HNO_3$  in schwefelsaurer Lsg. an Hg-Kathoden wurde die neue Verb., *schwefelsaures Isomonosulfhydroxylamin* ( $H_2N \cdot OSO_2H$ ) $_2H_2SO_4$  aufgefunden, welche aber nur in Ggw. von Hydroxylamin, besonders bei niedriger  $HNO_3$ -Konz. entsteht. Diese Isoverb. wird durch Erwärmen, oder durch Einw. von HCl, oder Chloriden schnell zerstört. Durch ständige analyt. Kontrolle wurden diejenigen Konz.-Grenzen bestimmt, innerhalb welchen die beste Stromausbeute an  $NH_3OH$  erhalten werden kann. Zuzufolge der Verunreinigungen der Ausgangsstoffe bzw. durch Zusätze findet zuweilen keine Red. statt; es entwickelt sich vielmehr quantitativ  $H_2$ . Bei höheren  $HNO_3$ -Konz. entstehen hierbei Stickoxyde. In allen diesen Fällen ist die Zurückdrängung der Red. einer oberflächlichen Kathodenschicht zuzuschreiben. Zur Isolierung des gebildeten Hydroxylamins u. schwefelsauren Isomonosulfhydroxylamins kann die überschüssige Salpetersäure durch Elektrolyse mit einer Cu-Kathode nach TAFEL zu  $NH_3$  reduziert werden. Die Anwendung von Pb-Kathoden ergab im großen ganzen analoge Resultate, wie sie TAFEL erhielt. (Ztschr. Elektrochem. 35. 70—83. Febr.)

HANDEL.

**Karl Fredenhagen** und **Hermann Suck**, *Über die Bindung der Alkalimetalle durch Kohlenstoff.* II. (I. vgl. FREDENHAGEN u. CADENBACH, C. 1927. I. 2526.) Die früher angewandte Untersuchungsmethode wurde, besonders auch in Hinsicht auf eine genauere Art der K-Best., verbessert u. auf aschefreien Ruß aus Teerölen der Steinkohlendest. u. auf durch Erhitzen auf  $500^\circ$  von Gasen befreiten Graphit (mit 0,3% Asche) bei  $400^\circ$  u.  $450^\circ$  angewandt. Ruß u. Graphit, hinsichtlich ihres Adsorptionsvermögens sonst sehr voneinander verschieden, verhalten sich dem K gegenüber

gleich; unter den gleichen Druck- u. Temperaturbedingungen nehmen beide dieselben K-Mengen auf. Na wirkt wohl auf Ruß, nicht aber auf Graphit ein. *Diamant* reagiert weder mit K noch mit Na. Die Aufnahme des K durch den Graphit vollzieht sich nach einem Sprung in der Dampfdruckkurve des K in zwei deutlichen Stufen. Beim Sprung tritt auch eine Farbenänderung des Graphits von Bronzefarben in Blau auf, für die außer der K-Menge auch die Korngröße des Graphit-C eine Rolle spielt. Beim Ruß dauert die Einstellung des Gleichgewichts viel länger als beim Graphit u. ist von der Vorbehandlung abhängig. Eine Bldg. von  $K_2C_2$  kommt nicht in Frage. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 178. 353—65. 1/2. Greifswald, Univ.-Inst. f. physik. Chem.) Bl.

**E. Cornee** und **H. Krombach**, *Die Krystallisationsoberfläche des ternären Systems: Wasser, Kaliumsulfat, Natriumsulfat*. Gegenüber älteren Bestst. weisen die Löslichkeiten für Sättigung an  $K_2SO_4$  u. Glaserit besonders bei höheren Temp. sehr abweichende, unter sich sehr gut übereinstimmende Werte auf. Die übrigen Zahlen zeigen leidliche bis gute Übereinstimmung. Neu wurden bestimmt die Umwandlungstemp. für  $Na_2SO_4$ , Glaubersalz, Glaserit (30,9°) u. für Glaubersalz, Glaserit,  $K_2SO_4$  (+1,8°). Interessant an der Arbeit sind außer den starken Abweichungen gegenüber älterem Zahlenmaterial auch die z. T. von denen anderer Autoren abweichenden Arbeitsweisen und deren Abänderung zwecks Sicherstellung der Resultate, insbesondere auch gegenüber ganz abweichenden früheren Angaben. Direkte Bestst. liegen nur für die Zweisalzpunkte bei 100, 75, 50, 28, 20, 10 u. 0° vor. Sie ergeben bei der graph. polythermalen Darst. einen glatten Kurvenverlauf. Die wechselnde Zus. des Glaserits ist nicht in den Kreis der Unters. einbezogen. (Caliche 10. 59—62. 1928.) FRIEDRICH.

**E. Cornee** und **H. Krombach**, *Das ternäre System: Wasser, Natriumnitrat, Kaliumnitrat*. Vff. geben die Löslichkeitszahlen für Sättigung an  $KNO_3$  u.  $NaNO_3$  bei Abwesenheit des anderen Nitrats u. an beiden Nitraten bei 0, 25, 50, 62,5, 75, 87,5, 100 u. 111,7° u. für Sättigung an einem Nitrat bei zunehmenden Mengen des anderen in der Lsg. für 50, 75, 100 u. 111,7°. Von 105° ab treten Mischkrystalle auf, deren Existenzgebiet sich von dieser Temp. ab zwischen das der beiden Nitratschiebt u. bei 111,7° beobachtet ist, wobei festgestellt wurde, daß ihre Zus. mit dem Wechsel der Konz. der Lsgg. kaum Schwankungen aufweist. Es wurde ferner gefunden, daß jedenfalls bei 100° Mischkrystalle noch nicht auftreten. Kryohydrate für  $KNO_3$  bei -2,9, für  $NaNO_3$  bei -17,8 u. für beide Nitratschiebt u. bei -19,1°. Siedepunkte für  $KNO_3$  bei 115,2, für  $NaNO_3$  bei 119,8 u. für beide Nitratschiebt u. bei 159°. Mit den älteren Bestst. weisen die erhaltenen bis auf einen für 100° von REINDERS (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 93 [1915]. 202) bestimmten Zweisalzpunkt, der zweifellos unrichtig ist, gute bis leidliche Übereinstimmung auf u. zeigen einen glatten Kurvenverlauf. Aus den Resultaten heraus wird die techn. Frage erörtert, wie man aus einem Gemisch beider Salze eine nur das Kaliumsalz bei der Krystallisation ergebende Lsg. erhalten kann. (Caliche 10. 5—15. 1928.) FRIEDRICH.

**Rudolf Schenck** und **Karl Jordan**, *Gleichgewichtstudien an dem System Calcium-Schwefel-Sauerstoff*. I. Für die Umsetzung von Calciumoxyd mit Schwefeldioxyd kamen BIRNBAUM u. WITTICH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 13 [1880]. 651) zur Anschauung, daß erst oberhalb 418° eine Rk. vor sich geht, die etwa der Gleichung I:  $4CaO + 4SO_2 = 3CaSO_4 + CaS$  entspricht. Die Vff. haben bei Verss. oberhalb dieser Temp. die  $SO_2$ -Menge bestimmt, welche zur vollständigen Umsetzung mit einer gewogenen Menge von sehr reinem u. sehr fein verteiltem CaO erforderlich ist. Bei 600° wurde  $SO_2$  zunächst vollständig verschluckt, dann verlangsamte sich die Adsorption u. hörte bei etwa 33 mm Druck nach einem Umsatz von 53% auf. Wurde die Temp. allmählich auf 900° erhöht, setzte sofort wieder Absorption des vorher abgepumpten u. nun neu aufgegebenen Gases ein. Am Schluß der Rk. waren nicht auf 1 Mol. CaO 1 Mol.  $SO_2$ , wie nach obiger Gleichung zu erwarten war, sondern 1½ Mol.  $SO_2$  verbraucht. Ursache: in der Gasphase ist außer  $SO_2$  stets Schwefeldampf enthalten. Die Umsetzung vollzieht sich in Bestätigung der Behauptung der Schwefelbergleute, daß „der Gips den Schwefel fresse“, in zwei Stufen: a) nach Gleichung I u. b) nach folgender Gleichung II:  $CaS + 2SO_2 = CaSO_4 + S_2$ , im ganzen entsprechend III:  $CaSO_4 + S_2 = CaS + 2SO_2$ . Es darf also das Auftreten von heterogenen Gleichgewichten erwartet werden. Die Verf. suchten dem Vorgang auch phasentheoret. näher zu kommen. Im Dreistoffsystem Ca-S-O ist mit dem Auftreten eines univarianten Gleichgewichts zu rechnen, bei dem die drei Bodenphasen CaO, CaS u.  $CaSO_4$  unter der Gasatmosphäre existieren. Eine graph. Darst. zeigt in qualitativer Form den

Verlauf der bivalenten Gleichgewichtskurven u. ihr Zusammentreten zu einem univalenten Gleichgewicht in einem Punkte. Die zur Ermittlung der Lagen der univalenten Gleichgewichte gehörigen Tensionen konnten nicht bestimmt werden wegen der sehr geringen Einstellungsgeschwindigkeit und Einstellungsgenauigkeit. Aber es ließen sich für die charakteristischen Druckwerte eine obere (bei 950°) u. eine untere (bei 850°) Grenze festlegen, welche eine ziemlich genaue Schätzung der richtigen Drucke ermöglicht. Eine genaue Angabe des Verhältnisses von  $\text{SO}_2$ : $\text{S}_2$ -Dampf kann bisher nicht gegeben werden. — Für die Frage der Entstehung des Schwefels in der Natur, besonders beim Vork. in Gemeinschaft mit Gips u. Cölestin in vulkan. Gegenden, kommt als neue Möglichkeit in Betracht die Bldg. aus  $\text{SO}_2$  als Ursubstanz, die durch Ausbrüche von h.  $\text{SO}_2$  im Kalkstein erfolgt. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 178. 389—99. 1/2. Münster i. W., Univ.)

BLOCH.

**R. Fricke** und **H. Humme**, *Über die beiden Formen des kristallinen Berylliumhydroxydes und über das System  $\text{BeO}\cdot\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{H}_2\text{O}$* . (Vgl. C. 1928. I. 21.) *Berylliumhydroxyd* kristallisiert in zwei röntgenograph. leicht unterscheidbaren Modifikationen der Zus.  $\text{BeO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Das gegenseitige Stabilitätsverhältnis der beiden Formen bei 30° u. bei Zimmertemp. wird dahin geklärt, daß die nach HABER u. VAN OORDT (C. 1904. I. 858) durch Erhitzen unter Ammoniakslg. erhaltene Form sich bei 30° als metastabil gegenüber der aus Alkaliberyllatlg. gewonnenen erwies. Die Löslichkeit einheitlich sichtbar kristallisierten Be-Hydroxyds in NaOH ist von der relativen Menge des Bodenkörpers unabhängig. Unter Verwendung von stabil u. sichtbar kristallisiertem Be-Hydroxyd aus Na-Beryllatlg. wurde das System  $\text{BeO}\cdot\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{H}_2\text{O}$  bei 30° untersucht. Bei Darst. des  $\text{BeO}$ -Geh. der fl. Phase in Abhängigkeit von ihrem NaOH-Geh. ergeben sich zwei Kurvenäste, welche sich in einem spitzen Maximum schneiden. Zu dem linken Kurvenast gehört als Bodenkörper stabil kristallisiertes  $\text{Be}(\text{OH})_2$ , zu dem rechten in feinen Nadelchen kristallisierendes *Natriumberyllat* der Zus.  $\text{BeO}\cdot\text{NaOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Der Temp.-Koeff. der Löslichkeit des  $\text{Be}(\text{OH})_2$  in NaOH ist positiv. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 178. 400—10. 1/2. Münster i. W., Univ.) BLOCH.

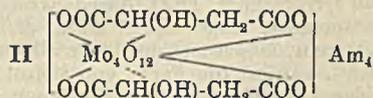
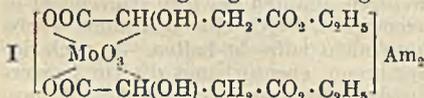
**E. F. Herroun** und **E. Wilson**, *Ferromagnetisches Eisen(III)oxyd*. (Vgl. E. F. HERROUN, E. WILSON, Proceed. physical Soc., London 31 [1918—1919]. 299; 33 [1921]. 196.) Vff. bestätigen die von SOSMAN u. POSNJAK (C. 1925. II. 2308) festgestellte Erscheinung, daß die Entwässerung von Lepidokrokit zu ferromagnet., von Goethit zu paramagnet.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  führt. Da die Lepidokrokitproben 3—4% Manganoxyd, die Goethitproben nur Spuren davon enthalten, wird die Vermutung ausgesprochen, daß 3—4% Manganoxyd vielleicht für die Krystallisation des  $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  als Lepidokrokit erforderlich sind. Die Angaben von SOSMAN u. POSNJAK (l. c.), daß ferromagnet.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  durch Erhitzen von wenigen Minuten bei 650° irreversibel in paramagnet. umgewandelt ist u. daß dem ferromagnet.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  eine bestimmte Farbe zukommt, lassen sich in dieser allgemeinen Form nicht aufrecht halten. Je nach der Darst. variiert die Farbe von tiefrot bis zu gelbbraun, ebenso hängt die zur irreversiblen Überführung des ferromagnet. Oxyds in das paramagnet. erforderliche Temp. von der Darst. ab. — Durch mehrstd. Oxydation bei über 1000° von Magnetiten verschiedener Fundorte erhaltene Eisen(III)-oxydproben zeigen in den Suszeptibilitäten Unterschiede von 2 Zehnerpotenzen; die Berücksichtigung der Analysen der Magnetite führt zu der Annahme, daß die Ggw. bzw. Abwesenheit von Verunreinigungen, insbesondere von  $\text{MgO}$ , das Ferrit bildet, diese Abweichungen bewirkt. — Im Gegensatz zu den Resultaten von FORESTIER, CHAUDRON (C. 1926. I. 843, 3304) wird festgestellt, daß Ca-Ferrit seine ferromagnet. Eigg. bei 1000° nur langsam u. unvollständig verliert. Hieraus erklärt sich, daß es Schwierigkeiten macht, die von Spuren Ca-Salzen in den Ausgangsmaterialien zur Herst. des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — z. B. im  $\text{Fe}_2\text{O}_4\cdot x\text{H}_2\text{O}$  — herrührende vergrößerte Suszeptibilität des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  selbst durch langes Erhitzen auf hohe Temp. zu beseitigen. — Vff. geben ferner eine tabellar. Zusammenstellung von Messungen, die an zu rechtwinkligen Stäben gepreßtem Pulver von natürlichem u. künstlichem  $\text{Fe}_2\text{O}_4$ , durch Oxydation von  $\text{Fe}_2\text{O}_4$  erhaltenem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Lepidokrokit,  $\text{MgO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  ausgeführt sind, wobei sich Gelatinelsg. als bestgeeignetstes Bindemittel erweist. Die Tabelle enthält die Feldstärke, bei der Permeabilität u. Suszeptibilität ihren Maximalwert erreichen, ferner Remanenz u. Koerzitivkraft. Die Abhängigkeit der Permeabilität von der Feldstärke im Gebiet zwischen 25 u. 1300 Gauss ist graph. dargestellt. Es ergibt sich, daß der Maximalwert der Permeabilität von Cu-Ferrit größer ist als von gefälltem Eisen(II, III)-oxyd, aber wesentlich geringer als von reinen natürlichen Magnetiten. Die Arbeit enthält eine krit. Besprechung

der neueren Angaben über ferromagnet.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . (Proceed. physical Soc., London 41. 100—11. 15/12. 1928.)

EISNER.

W. Wahl, *Beitrag zur Stereochemie des Zinks und Cadmiums*. Ref. eines während der III. Nord. Chemikerversammlung gehaltenen Vortrages. — Es wird unter Verwendung von o-Phenylendiamin u. o-Toluyldiamin eine Reihe von Komplexverbb. des Zn u. Cd hergestellt, u. zwar:  $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2)_2]\text{Cl}_2$ ;  $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2)_2]\text{Br}_2$  (2 Isomere);  $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_7\text{H}_6\cdot\text{NH}_2)_2]\text{Br}_2$ ;  $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_7\text{H}_6\cdot\text{NH}_2)_4]\text{Br}_2$ ;  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2)_2]\text{Br}_2$ ;  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2)_3]\text{Br}_2$ ;  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2)_4]\text{Br}_2$ ;  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_7\text{H}_6\cdot\text{NH}_2)_2]\text{Br}_2$ ;  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_7\text{H}_6\cdot\text{NH}_2)_3]\text{Br}_2$ . Die Verb. sind im allgemeinen relativ beständig u. können unter gewissen Umständen unzers. umkristallisiert werden. Farbe u. Krystallform wird angegeben. Auch m- u. p-Phenylendiamin geben mit  $\text{ZnBr}_2$  u.  $\text{CdBr}_2$  Komplexverbb. — Zum Schluß beschäftigt sich Vf. eingehend mit der Struktur der genannten Körper. (III. Nordiska Kemistmötet 1926. 172—76. 1928. Sep.) W. Wo.

E. Darmois, *Reaktion von Alkalimolybdaten auf Äpfel- und Weinsäureester*. Schon früher (C. 1926. II. 2876) stellte Vf. fest, daß Molybdänsäure u. Äpfelsäureester 2 Reihen von Komplexverbb. bilden, die sich von den Säuren  $\text{MoO}_3 + 2\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$  u.  $2\text{MoO}_3 + \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$  ableiten; dies wird nun durch weitere eingehendere Unters. bestätigt. Während Molybdänsäure u. Äpfelsäureäthylester bei gewöhnlicher Temp. überhaupt nicht miteinander reagieren, findet bei  $80^\circ$  lebhafte Umsetzung statt. Die Konz. des Äthylmalats betrug bei allen Verss. 1,9 g auf 100 ccm W. Die Rk.-Geschwindigkeit hing dann hauptsächlich von der Menge des zugesetzten Alkalis ab. Bei dem Verhältnis von Säure zu Ester wie 1:2 wächst die Rk.-Geschwindigkeit mit der Konz. an Natronlauge, bis sie bei einem Alkaligeh., der der Formel  $\text{MoO}_4\text{Na}_2$  entspricht, ihr Maximum erreicht; weiterer Alkalizusatz läßt die Geschwindigkeit wieder absinken; die hierbei beobachteten Drehungen sind Linksdrehungen, die mit der Zeit zunehmen u. für  $\text{MoO}_4\text{Na}_2$  einen Grenzwert erreichen. Fügt man zur Mischung von 2 Mol. Säure u. 1 Mol. Ester variierende Ammoniakmengen hinzu, erhält man zunächst negative Drehungswerte, die aber nach einigen Stunden umschlagen u. positiv werden; das Endprod. der Rk. ist das Komplexsalz  $(4\text{MoO}_3 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5)\text{Am}_4$ . Aus den beobachteten Drehungen schließt Vf.: Der Äpfelster wird zunächst zum sauren Ester  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$  verseift; dieser bildet mit  $\text{MoO}_3$  das stark linksdrehende Komplexsalz I. Ist überschüssige Molybdänsäure vorhanden, wird das Komplexsalz I zers., der Ester völlig verseift u. das stark rechtsdrehende Komplexsalz II. gebildet. Hinsichtlich der Größenordnung der Rk. läßt sich vermuten, daß sie in konz. Lsgg. annähernd monomolekular ist. Durch Kontrollvers. wurde festgestellt, daß Kochen mit destilliertem W. nur eine äußerst geringe Verseifung des Esters herbeiführt.



Molybdäntartrate; Einw. von Molybdaten auf Weinsäuremethyl- und -äthylester. Analog obigen Verss. hat Vf. Mischungen von Weinsäure mit variierenden Mengen Molybdänsäure u. Alkali hergestellt u. deren Drehung gemessen; eine Maximaldrehung wird erreicht für das Gemisch  $\text{MoO}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5\text{Am}_2$ . Es ist aber nicht gelungen, irgendeine Verb. in kristallisiertem Zustande zu isolieren. Bei Verwendung der Ester ist die große Rk.-Geschwindigkeit schon bei gewöhnlicher Temp. auffallend. Auch hier scheint zunächst eine Verseifung der Ester stattzufinden. (Bull. Soc. chim. France [4] 43. 1214—29. Nov. 1928.)

AMMERLAHN.

## D. Organische Chemie.

Kinhei Kobayashi und Ken-ichi Yamamoto, *Synthese von Petroleumkohlenwasserstoffen aus Wasserstoff und Kohlenoxyd unter gewöhnlichem Druck*. Zu den Verss. wurden verschiedene Katalysatoren benutzt. Positive Resultate gab ein wie folgt hergestellter: Gemisch von Co-, Cu- u. Mn-Nitrat (Verhältnis der Oxyde  $\text{Co}_2\text{O}_3 : \text{CuO} : \text{MnO}_2 = 1 : 0,5 : 0,75$  bzw. 0,8) im Krystallwasser geschmolzen, mit Asbest gemischt, auf  $130^\circ$  bis zur beendeten Stickoxydentw. erhitzt, gepulvert, im Rk.-Rohr Rest der Stickoxyde im Luftstrom bei  $300^\circ$  ausgetrieben, darauf im H-Ström bei bis  $400^\circ$  zu den Metallen reduziert. Über diesen Katalysator wurde in geeigneter Vorrichtung ein Gemisch von 3 Voll. H u. 2 Voll. CO bei verschiedenen Temp. u. mit verschiedener Geschwindigkeit geleitet u. die Bldg. von Petroleum-KW-stoffen

(D. 2<sup>9</sup>, 0,7825 bzw. 0,7762) festgestellt. Die besten Resultate scheinen bei 5 Liter pro Stde. u. 275° erhalten zu werden. Das gleichzeitig gebildete W. scheint in Beziehung zur Menge des gebildeten Öls zu stehen. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 32. 23B—24B. Jan. Waseda, Univ.)

LINDENBAUM.

**Tokishige Kusama und Yukio Uno**, *Über die thermische Zersetzung des Methans*. Um das in der Provinz Echigo vorkommende Naturgas auszunutzen, wurde die therm. Zers. des *Methans* untersucht. Als Katalysatoren dienten: 1. Ni; 2. Ni + Kieselgur; 3. dasselbe nach Benutzung für die Hydrierung von Naphthalin; 4. reduziertes Fe. Katalysator 3 war ebenso wirksam wie 2. CH<sub>4</sub> lieferte bei der Zers. C in Form von Graphit, in welchem etwas Ni fein verteilt war. Best. des S im Katalysator vor u. nach der Zers. ergab, daß das Naturgas wenig S enthält. Zur Regenerierung des Ni ist HCl geeigneter als HNO<sub>3</sub>; das Ni erhält so seine volle Aktivität zurück. Der erhaltene H enthielt ca. 20% CH<sub>4</sub>, welches nicht entfernbar, aber für die Hydrierung von Naphthalin nicht störend ist. (Bull. Inst. physical chem. Res. [Abstracts], Tokyo 2. 1. Jan.)

LINDENBAUM.

**E. Pace**, *Pinakone und Pinakoline*. (Vgl. C. 1928. II. 1215.) Die Einw. von Organomagnesiumverbb. auf  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Diketone wird untersucht. Der erste u. wichtigste Vertreter der  $\alpha$ -Diketone, das *Diacetyl*, nach PECHMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 40 [1907]. 4337) aus Isonitrosomethyläthylketon durch Spaltung mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, reagiert mit 2 Moll. Alkyl-MgHlg u. liefert Pinakone. Das *Acetylaceton*, der wichtigste Vertreter der  $\beta$ -Diketone, verhält sich indifferent gegen Organomagnesiumverbb., vielleicht weil es aus zwei im Gleichgewicht befindlichen desmotropen Formen besteht.

**Versuche**. In die äth. Lsg. des Alkyl-MgBr wird eine 25%ig. äth. Lsg. des Diacetyls getropft. Die erst heftige Rk. wird allmählich schwächer u. hört ganz auf, wenn sich 1 Mol. Diacetyl u. 2 Alkyl-MgBr vereinigt haben. Das Rk.-Prod. wird mit Eis u. leicht schwefelsaurem W. zers. *Tetramethyläthylenglykol* (*Pinakon*), C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, aus Diacetyl u. CH<sub>3</sub>·MgBr. Aus wasserfreiem Ä. Krystalle, F. 38°, Kp. 175°. Aus W. Krystalle C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> + 6H<sub>2</sub>O, F. 47°. Gibt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Aceton. Mit Brom u. Jod entstehen in alkal. Lsg. Bromoform bzw. Jodoform. — *2,3-Diäthylbutandiol*-(2,3) (*Methyläthylpinakon*), C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, aus Diacetyl u. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·MgBr Krystalle, F. 51°, Kp. 216°, campherartiger Geruch (vgl. LAWRIKOWITSCH, LIEBIG'S Ann. 185 [1877]. 124). — *2,3-Dipropylbutandiol*-(2,3) (*Methylpropylpinakon*), C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>, aus Diacetyl u. C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>·MgBr, Krystalle, F. 62°, Kp. 228—230°. Campherartiger Geruch (vgl. FRIEDEL, LIEBIG'S Jahresbericht über Chemie 1869. 513). — Aus den Pinakonen wurden die Pinakoline durch Dehydratation mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhalten. *Methyl-tert-butylketon* (*Pinakolin*), C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O, aus Pinakon, Kp. 105°. — *Äthyl-tert-amylketon* (*3,3-Dimethylhexanon-4*), C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O, aus Methyläthylpinakon durch Dehydratation. Leicht gelbliche Fl. von campherartigem Geruch, Kp. 151°. — *Oxim*, F. 112° (vgl. WISCHNEGRADSKI, LIEBIG'S Ann. 178 [1875]. 107). — *Propyl-tert-hexylketon* (*4,4-Dimethyloctanon-5*), C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O, aus Methylpropylpinakon durch Dehydratation mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Leicht gelbliche Fl. mit campherartigem Geruch, Kp. 185—187°. — *Oxim*, F. 152°. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 8. 309—14. 1928. Pisa, Univ.) FIEDLER.

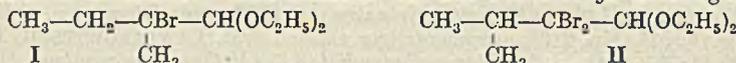
**Walter Cule Davies und William Jacob Jones**, *Tertiäre Phosphine, die das n-Butylradikal enthalten*. Durch Einw. von C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>MgBr auf PCl<sub>3</sub>, Phenyldichlorphosphin oder p-Tolyldichlorphosphin wurden *Tributylphosphin*, *Phenyldibutylphosphin* u. *p-Tolyldibutylphosphin* dargestellt. Farblose Fl. von charakterist. Phosphingeruch, mit Ä., Ä., Bzl. mischbar, aber nicht mit W. Oxydation verläuft schwieriger als bei den niedrigeren tert. Phosphinen. Mit CS<sub>2</sub> entsteht eine tiefrote kristalline Verb., aus den roten Lsgg. von Phenyl- u. Tolyldibutylphosphin läßt sich jedoch nichts Krystallisiertes erhalten. — *Tributylphosphin*, C<sub>12</sub>H<sub>27</sub>P. Kp.<sub>50</sub> 149,5°. [Alle Temp.-Angaben sind korrigiert.] D.<sub>25</sub> 0,8118. CS<sub>2</sub>-Verb., C<sub>12</sub>H<sub>27</sub>P + CS<sub>2</sub>. Darst. unter Verdünnung mit absol. A. F. 65,5°. Ist in h. äth. u. alkoh. Lsgg. völlig dissoziiert. Die HgCl<sub>2</sub>-Verb. ist eine plast. Masse. Mit CH<sub>3</sub>J in Ä. entsteht *Methyltributylphosphoniumjodid* C<sub>13</sub>H<sub>30</sub>JP, Krystalle, F. 133,5°. — *Äthyltributylphosphoniumjodid*, C<sub>14</sub>H<sub>32</sub>JP. F. 153°. — *Tributylphosphinoxid*, C<sub>12</sub>H<sub>27</sub>OP. Aus Tributylphosphin durch Kochen im Luftstrom oder durch Oxydation mit w. 40%ig. HNO<sub>3</sub> oder aus C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>MgBr u. POCl<sub>3</sub>. Äußerst hygroskop. Nadeln. Kp.<sub>760</sub> 300°. — *Phenyldibutylphosphin*, C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>P. Kp.<sub>50</sub> 184,5 bis 185,5°. D.<sub>25</sub> 0,9115. C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>P + HgCl<sub>2</sub>. Nadeln aus A. F. 160,5°. — *Phenylmethyl-dibutylphosphoniumjodid*, C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>JP. Stäbchen aus W. F. 168°. — *Phenyläthyl-dibutylphosphoniumjodid*, C<sub>16</sub>H<sub>28</sub>JP. F. 147° (aus A. + Ä.). — *p-Tolyldibutylphosphin*, C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>P.

Kp.<sub>30</sub> 197°. D.<sub>4</sub><sup>25</sup> 0,9076. C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>P + HgCl<sub>2</sub>. Prismen aus A. F. 112°. — *p*-Tolyl-methylidibutylphosphoniumjodid, C<sub>16</sub>H<sub>28</sub>JP. F. 130,5°. (Journ. chem. Soc., London 1929. 33—35. Jan. Cardiff, Univ. Coll.) OSTERTAG.

Frank Lathe Gilbert und Thomas Martin Lowry, *Untersuchungen über Valenz*. XII. *Isomere Derivate des Diäthyltellurids*. (XI. vgl. C. 1929. I. 1077.) Ähnlich wie die Dimethylverb., liefert auch das Diäthyltellurid zwei Reihen isomerer Salze. Das  $\alpha$ -Jodid gibt ein farbloses Monoxyjodid, das  $\beta$ -Jodid ein Triäthyltelluroniumsalz; ein Tetrajodid konnte nur aus der  $\alpha$ -Base hergestellt werden. Die potentiometr. Kurven der beiden Basen zeigen die schon bei dem Methylderiv. beobachtete Tatsache, daß die  $\beta$ -Base stärker als die  $\alpha$ -Base ist, daß jedoch die Kurve nach der Halbneutralisation unter die  $\alpha$ -Kurve sinkt.

Versuche. Aus gefälltem Te u. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J im Rohr bei 100°  $\alpha$ -Diäthyltelluronium-dijodid, aus A., F. 57°, mit J<sub>2</sub> in Chlf. das  $\alpha$ -Tetrajodid, Te(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>J<sub>4</sub>, F. 98°. Aus dem Dijodid mit feuchtem Ag<sub>2</sub>O die  $\alpha$ -Base, die sich beim Aufarbeiten zu Diäthyltelluron, Te(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, oxydierte. Beim Einengen der Lsg. der  $\alpha$ -Base im N<sub>2</sub>-Strom entsteht die  $\beta$ -Base, u. hieraus mit HJ das  $\beta$ -Dijodid, Te(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>J<sub>2</sub>, aus Methylalkohol dunkelrote Krystalle vom F. 42°. Analog das  $\alpha$ -Dibromid, Te(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, F. 24°,  $\beta$ -Dibromid, gelbes Öl, erstarrt bei -12°,  $\alpha$ -Dichlorid, F. -5°, u.  $\beta$ -Dichlorid, F. -10°. Aus dem  $\alpha$ -Dijodid mit konz. NH<sub>3</sub> das  $\alpha$ -Monoxyjodid, J[Te(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>·O·Te(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]J, F. 107°, farblose Krystalle, färben sich an der Luft rot. Das  $\beta$ -Dijodid liefert mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in konz. Lsg. Triäthyltelluroniumjodid, Verfärbung bei 180°. Schließlich aus dem  $\alpha$ -Dijodid mit Diphenylquecksilber eine Verb. der Zus. [Te(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>J<sub>2</sub>], Hg(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, fällt als schweres grüngelbes Öl aus der Lsg. der Komponenten in Chlf. aus, erstarrt bei -8° kristallin. u. schmilzt dann nicht bei 94°. Gemessen wurden ferner noch die Absorptionsspektren u. molekularen Leitfähigkeiten der Verb. (Journ. chem. Soc., London 1928. 3179—89. Dez. Cambridge, Univ.) TAUBE.

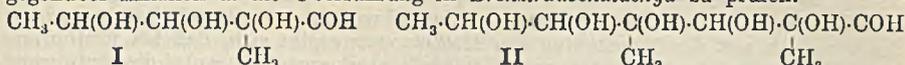
Rudolf Dworzak und Anton Enenkel, *Studien über  $\alpha$ -Brom und Oxaldehyd*. (II. Mitt.) *Die Bromierung des Valeraldehyds*. (I. vgl. C. 1927. II. 1812.) Die Unters. über gebromte Aldehyde u. die Gewinnung von Oxaldehyden auf dem Wege über die entsprechenden Bromacetale wird nunmehr auf den Valeraldehyd übertragen. Aus-



gangsmaterial war ein *Melassegärungsamylalkohol*, der nach sorgfältiger Reinigung u. Fraktionierung durch Dehydrierung am Messingkatalysator bei über 520° in ein *Valeraldehydgemisch* (Kp. 90—92°,  $[\alpha]_D = +0,35$ ) aus ca. 42% opt.-akt. 2-Methylbutanal u. 3-Methylbutanal, übergeführt wurde. Die zur Durchführung der Bromierung nötige Polymerisation zum entsprechenden *Paraldehyd* wurde vorteilhaft durch Eintropfenlassen von konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in den trockenen Aldehyd unter Schütteln bis zum Auftreten einer leichten Trübung bewerkstelligt. Nach 1-std. Stehen im Eisschrank wird mit festem NaHCO<sub>3</sub> bei ca. 0° (Eisstückchen) neutralisiert, mit der gleichen Menge W. verdünnt, im Scheidetrichter mit verd. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. u. W. gewaschen u. nach Trocknem (CaCl<sub>2</sub>) fraktioniert. Kp.<sub>10</sub> 122—124°, Ausbeute bei richtigem Arbeiten 61—67%. Die Bromierung des Paraldehyds wurde bei -5 bis -10° durch tropfenweise Zugabe von Br vorgenommen u. das Prod. durch Zugabe von absol. A. acetalisiert. Nach Stehen über Nacht u. Eingießen in viel W. wird die Ausscheidung mit k. Sodalsg. gewaschen, in Ä. aufgenommen u. fraktioniert. Es ergaben sich 2 Fraktionen, ein *Monobromvaleraldehydacetat* C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>Br (vermutlich Konst. I), Kp.<sub>10</sub> 83°, D.<sub>18</sub><sup>18</sup> 1,29,  $[\alpha]_D = +0,12$  u. ein *Dibromvaleraldehydacetat*, C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (vermutlich Konst. II), Kp.<sub>10</sub> 121°, D.<sub>18</sub><sup>18</sup> 1,37. Eine Zusammenstellung der opt. Aktivitäten der bisher beschriebenen Verb. (Tabelle) ergibt, daß trotz der z. T. bei höheren Temp. (Dehydrierung) stattgefundenen Racemisierungen das Drehungsvermögen noch teilweise erhalten ist. —  $\alpha$ -Oxalaldehyd, C<sub>2</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Kochen von I mit W. u. Titration der erkalteten Fl. mit 1/10-n. NaOH u. Phenolphthalein bis zur bleibenden Rötung, Entfernung von etwas unz. Bromacetal mit wenig Ä. (10 ccm), dann Ausäthern im Schacherlapp., Dest. des Ä. an der Luft. Nach mehrtägigem Stehen über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wird wiederholt im Hochvakuum (erhebliche Verluste) fraktioniert. Zähes, gelbliches Öl, Kp. 120°. Der Aldehyd reduziert Fehling in der Wärme u. gibt mit *p*-Nitrophenylhydrasin eine dunkelrote kristallin. Verb. Die Umsetzung von II mit W. erfolgt nur sehr unvollkommen. (Monatsh. Chem. 50. 449 bis 458. Dez. 1928. Wien, Univ.) HERZOG.

Rudolf Dworzak und Wilhelm Prodingler, *Studien über  $\alpha$ -Brom- und Oxaldehyd*.

(III. Mitt.) Darstellung von kristallisiertem Milchsäurealdehyd und sein Verhalten gegen verdünnte, wässrige Alkalien. (II. vgl. vorst. Ref.) Das Verf. der Gewinnung von Milchsäurealdehyd I (vgl. DWORZAK u. PFIFFERLING, C. 1927. II. 1812) durch Kochen von  $\alpha$ -Brompropionacetal mit W. u. Aufarbeitung wird nunmehr derart verbessert, daß I in kristallisierter Form erhalten wurde. Gleichzeitig war auch das Verh. von I gegenüber Alkalien u. die Überführung in Brenztraubenaldehyd zu prüfen.



Versuche.  $\alpha$ -Brompropionaldehyddiäthylacetal. Darst. aus mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  polymerisiertem Propionaldehyd nach DWORZAK u. PFIFFERLING (l. c.), Kp.<sub>9</sub> 69°, Ausbeute 35—40%. — Milchsäurealdehyd ( $\alpha$ -Oxypropionaldehyd),  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$ , (I). Kochen vorst. Verb. mit der 3-fachen Menge W. durch 1,5 Stdn. unter Rückfluß, Titration mit  $\frac{1}{2}$ -n. KOH u. Phenolphthalein, Entfernung des unverseiften Bromacetals durch wiederholtes Ausschütteln mit wenig Ä. (Geh.-Best. von I in der wss. Lsg. durch Red. mit k. Fehlingslg. vgl. Original), dann Sättigen der Lsg. mit kristallisiertem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  — aus rein wss. Lsg. gelingt die Extraktion nicht — u. 2-tägige Extraktion mit Ä. im Schacherlapp. Die wss. den Hauptteil vom I enthaltende Lsg. wurde mit wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in feste Form gebracht u. dann im Soxhlet ausgeäthert. Aus den vereinigten äther. Lsgg. wurde der Ä. bei gewöhnlicher Temp. im Vakuum entfernt u. der Rückstand destilliert. Die Vorkraktion, 70—110°, scheidet nach längerem Stehen etwas I in Krystallform ab. Die Hauptfraktion, 112—115°, erstarrt nach mehrtägigem Stehen zu Krystallen, die mit wass. absol. Ä. gewaschen werden. Mol.-Gew.-Bestat. nach BECKMANN ergaben die kristallisierte Verb. I als dimere Form, die in konz. wss. Lsg. noch beständig, in verd. wss. Lsg. innerhalb 24 Stdn. zur monomeren Form depolymerisiert wird. Die Best. des genauen Red.-Wertes von I mit k. Fehlingslg. (siehe Original) ergab: 1 g CuO = 0,4882 g I. — Phenylsazon, F. aus verd. A. 145°. Die Darst. des von WOHL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 41 [1908]. 3611) beschriebenen Phenylhydrazons gelang nicht. — *p*-Nitrophenylhydrazon, F. aus verd. A. 126,5° (korr.). — Einw. verd. Alkalien. In 1%ig. wss. Lauge wird I leicht oxydiert. Nach 8-tägigem Stehen in Lauge dieser Konz. unter Luftabschluß reduziert das Rk.-Prod., das kein Osazon ergab, Fehling in der Wärme erheblich. Dieses Verh. würde den durch Aldolkondensation entstandenen Verb. vom Typ II u. III entsprechen. Zur Beschleunigung der Einw. wurde nun in 4%ig. Lauge gearbeitet, nach 5-tägigem Stehen die tiefrot gefärbte Lsg. mit 2-n. HCl neutralisiert u. der im Vakuum erhaltene salzartige Rückstand mit Chlf. behandelt, in dem die anorgan. Salze unl. sind. Der Eindampfrückstand des Chlf. schied in wss. Lsg. noch einige Verunreinigungen ab, worauf nach Konz. im Vakuum ein gelbbrauner, durchsichtiger, nicht weiter zu reinigender Sirup hinterblieb. Die auf die Formel  $3\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3 - 1\text{H}_2\text{O}$  (?) stimmenden Werte, die auch kryoskop. bestätigt wurden, sind reproduzierbar. — Brenztraubenaldehyd (IV). Oxydation von I nach EVANS u. WARING (Journ. Amer. chem. Soc. 48. 2678) in wss. Lsg. mit Cu-Acetat. Nach 8—14-tägigem Stehen Filtration von  $\text{Cu}_2\text{O}$ , Fällung von Cu mit  $\text{H}_2\text{S}$  u. Einengen des Filtrates bei 30°. Während im Rückstand, der S-haltig zu sein scheint, IV nicht nachweisbar war, reduziert das Destillat sehr stark Fehling u. gibt mit Phenylhydrazin das gelbe Osazon des Brenztraubenaldehyds, F. aus verd. A. 143°. Die Extraktion von IV aus der kupferacetathaltigen Lsg. mit Ä. nach DENIS (Journ. Amer. chem. Soc. 38. 583) gelang nur schlecht. (Monatsh. Chem. 50. 459—75. Dez. 1928. Wien, Univ.)

HERZOG.

Kodji Suzuki, Über die katalytische Reduktion von Geraniol und Citronellal mittels Nickel. 5 g Substanz wurden in 70—80%ig. A. mit 2—6 g Katalysator unter 0,1 at Überdruck bei 25—28° hydriert. Das 1. Mol.  $\text{H}_2$  wird von Citronellal viel schneller aufgenommen als von Geraniol, das 2. Mol. sehr langsam. Zusatz von wenig  $\text{FeSO}_4$  vermindert die H-Aufnahme beim Geraniol, wirkt kaum beim Citronellal. Konstanten der Red.-Prodd. nach Addition von genau 1  $\text{H}_2$  aus Geraniol u. Citronellal: Kp.<sub>5</sub> 101,5 bis 102,5 u. 104—106°,  $D_4^{25}$  0,8523 u. 0,8545,  $n_D^{22} = 1,4542$  u. 1,4541,  $[\alpha]_D^{22} = +1,17$  u. +4,59°. Beide Prodd. dürften kein reines Citronellol sein, sondern etwas Dihydrocitronellol enthalten. (Bull. Inst. physical chem. Res. [Abstracts], Tokyo 2. 3—4. Jan.)

LINDENBAUM.

Anton Skrabal und Maria Rückert, Über die Verseifungsgeschwindigkeit des Mono- und Dichloressigsäureesters. Vff. bestimmen die Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$ ,  $k_2$  u.  $k_3$  der W.-Verseifung, der sauren u. alkal. Verseifung der Mono- u. Dichloressig-

säuremethylester bei 25° in wss. Lsg. u. fanden hierfür, die Min. als Zeiteinheit gerechnet, die Werte:

|   | $k_w$     | $k_s$   | $k_a$  |
|---|-----------|---------|--------|
| $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{COOCH}_3$ . . . . . | 0,0000123 | 0,00507 | 8170   |
| $\text{CHCl}_2 \cdot \text{COOCH}_3$ . . . . .        | 0,00092   | 0,0140  | 170000 |

Wegen der Schwierigkeiten u. Ungenauigkeiten der Messungen werden namentlich die Konstanten für den Dichloressigester nur als vorläufige Meßergebnisse betrachtet. Im Vergleich mit den Konstanten des *Methylacetats* ergibt sich, daß bei Einführung von Cl in das Mol. des Essigesters sowohl  $k_a$  als  $k_w$  stark ansteigen, wobei die Einführung des 1. Cl-Atoms sich stärker auswirkt als die des 2., somit der Schritt vom Essigester zum Monochloressigester ein weiterer ist, als der vom Mono- zum Dichloressigester. Hingegen wirkt sich Cl-Substitution in ganz anderem Sinne auf den Wert von  $k_s$  aus, indem die Einführung des 1. Cl-Atoms eine Verzögerung der sauren Verseifung nach sich zieht, während die Einführung eines weiteren Cl-Atoms von einer sehr merklichen Beschleunigung begleitet ist. (Ableitungen u. Tabellen.) (Monatsh. Chem. 50. 369 bis 384. Dez. 1928. Graz, Univ.) HERZOG.

**H. H. Escher**, *Bemerkungen über die Destillation höherer ungesättigter Fettsäuren*. (Vgl. auch C. 1929. I. 1483.) Die von HOLDE u. GORGAS (C. 1927. I. 263) beschriebene Debromierung kristallisierter Öldibromsäure scheint das einzige Verf. zur Gewinnung absol. reiner Ölsäure zu sein. Eine krit. Studie an Hand der Literatur u. eigener Erfahrungen lassen Vf. vermuten, daß die natürlichen ungesätt. Fettsäuren (auch schon Ölsäure) u. ihre Ester gegen Erhitzen schon auf ca. 150° viel empfindlicher sind, als man bisher annahm. Die natürlichen Säuren der Ölsäurereihe scheinen labiler zu sein als die der Elaidinsäurereihe. Die Dest. höherer ungesätt. Fettsäuren u. ihrer Ester (auch im Hochvakuum) wäre demnach nur eine Scheinreinigung; auch innerhalb eines kleinen Intervalles sd. Destillate mit „richtiger“ JZ. brauchen nicht einheitlich zu sein. Eine wirksame Fraktionierung könnte hier nur durch eine hemmende Schicht (Glasperlen usw.) hindurch erfolgen; dann müßte die Fl. aber viel höher erhitzt werden, u. Umlagerungen wären unvermeidlich. — Auch die Darst. reiner Ölsäure mittels einer Seife scheint schwierig zu sein. Vf. konnte durch fraktionierte Fällung von Ba-Oleat aus Chlf. + A. u. Krystallisation der Fraktionen aus Propylalkohol-W. kein Präparat mit der richtigen JZ. erhalten. (Helv. chim. Acta 12. 99—102. 1/2.) LB.

**H. H. Escher**, *Überführung höherer Fettsäuren in ihre Bariumseifen*. Quantitative Umsetzung höherer Fettsäuren mit Lsgg. von Ba-Salzen oder wss. Ba(OH)<sub>2</sub> ist wegen zu schnellen Ausfallens der Ba-Seifen u. dadurch bedingter gegenseitiger Umhüllung schwierig. Auch bewirkt das W. für sich schon Fällungen in alkoh. Lsgg. der Fettsäuren. Sehr glatt verläuft die Umsetzung dagegen mit methylalkoh. Ba(OH)<sub>2</sub>-Lsg., welche man in fast 2-n. Stärke herstellen kann. Für analyt. Zwecke benutzt Vf. eine 1/3-n. Lsg. Die Fettsäure kann nicht nur in A. oder CH<sub>3</sub>OH, sondern auch in Ä., Chlf., CCl<sub>4</sub> usw. gel. sein. Als Indicatoren dienen Phenol-, Naphthol- oder Thymolphthalein. Der Umschlag bleibt sogar in sd. Chlf. einige Zeit bestehen. Eine solche Fällung aus h. Mischung von CH<sub>3</sub>OH u. Chlf. usw. kann auch zur Reinigung der Säuren dienen. Ba-Palmitat u. -Stearat fallen körnig u. leicht filtrierbar aus, während Verunreinigungen gel. bleiben. (Helv. chim. Acta 12. 103—05. 1/2. Zürich, Univ.) LINDENBAUM.

**Yoshiyuki Toyama und Tomotaro Tsuchiya**, *Untersuchungen über die Hydrierung hoch ungesättigter Säuren*. II. *Verlauf der Hydrierung der Methylester hoch ungesättigter Säuren in Gegenwart von Platinkatalysator*. Die hoch ungesätt. Säuren, erhalten aus japan. Sardinöl nach dem Na-Salz-Acetonverf., wurden in die Methylester übergeführt u. diese fraktioniert. Benutzt wurde die Fraktion 210—228° (5 mm),  $n_D^{20} = 1,4918$ , VZ. 168,0, JZ. 354,8. Die zugehörigen Säuren lieferten 133,2°/o Ä.-unl. Bromide mit 71,22°/o Br u. 170,9°/o PAe.-unl. Bromide mit 66,81°/o Br u. enthielten wahrscheinlich C<sub>26</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub>, C<sub>26</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>, C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> u. C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>. Die Ester wurden in A. mit Pt-Katalysator bei Raumtemp. u. Atmosphärendruck hydriert, bis die JZ. 119,9 erreicht war, u. im Verlauf der Hydrierung 10 verschiedene Proben entnommen. Es hat sich folgendes ergeben: 1. Der Geh. an Säuren mit Ä.-unl. u. PAe.-unl. Bromiden nimmt mit fortschreitender Hydrierung ab, so daß beim Endpunkt die Ausbeuten an diesen Bromiden 3,24 u. 25,83°/o betragen. In keiner Probe wurden Säuren mit Ä.-unl. Hexa- oder Octabromiden, wohl aber solche mit PAe.-unl. Hexabromiden u. wahrscheinlich auch Tetrabromiden gefunden. — 2. Schon im ersten Stadium bilden sich feste Säuren, welche gesätt. Säuren enthalten, u. das Endprod. enthält beträchtliche Mengen davon. In diesem Punkt unterscheidet sich die Hydrierung mit Pt von

der mit Ni, bei welcher sich in den ersten Stadien sehr wenig feste Säuren bilden. — 3. Die gebildeten festen Säuren  $C_nH_{2n-2}O_2$  schn. beträchtlich höher als die natürlichen Säuren  $C_{20}$  u.  $C_{22}$  der Ölsäurereihe. Wahrscheinlich bilden sich auch wenig feste Säuren  $C_nH_{2n-4}O_2$ . (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 32. 27B—28B. Jan. Yoyohata bei Tokio, Imp. Ind. Lab.)

LINDENBAUM.

V. Veselý und J. Mach, *Über die 10-Oxystearinsäure und deren Dehydratation*. VESELÝ u. MAJTL (Chemické Listy 1925. 345) haben durch Dest. der 10-Oxystearinsäure  $H_2O$  abgespalten u. gelangten so zu den vier Oktadiensäuren: 10,11-Ölsäure, 10,11-Elaidinsäure, 9,10-Ölsäure u. 9,10-Elaidinsäure. GRÜN u. CZERNY (C. 1926. I. 1796) haben die 12-Oxystearinsäure in Ggw. eines Katalysators, der  $\beta$ -Naphthalinsulfonsäure, dehydratisiert. In diesem Fall erfolgt die  $H_2O$ -Abspaltung nicht, wie im ersten Fall, bei den beiden benachbarten C-Gruppen, sondern nur bei der der Carboxylgruppe entfernteren C-Gruppe. Deshalb entsteht in diesem Fall nur eine Oktadiensäure in zwei stereoisomeren Formen. Die Doppelbindung liegt hier zwischen  $C_{12}$  u.  $C_{13}$ . — Die letztgenannte Methode wandte Vf. an, um die beiden 10,11-Oktadiensäuren zu isolieren. Weiter versuchte Vf. die Oktadiensäure in die 10-Oxystearinsäure überzuführen. VESELÝ u. MAJTL (l. c.) bekamen bei diesem Vers. wahrscheinlich ein Gemisch dieser Säure mit der 9-Oxystearinsäure. Vf. ist es gelungen, die 10-Oxystearinsäure nach VESELÝ u. MAJTL unter Anwendung einer äth. Lsg. zu erhalten.

Versuche: 10-Oxystearinsäure (I), aus der Ölsäure nach VESELÝ u. MAJTL (l. c.). — 10-Oxystearinsäureäthylester (II), nach GRÜN u. CZERNY (l. c.), Kp.<sub>15</sub> 218°. Die Dehydratation von II wurde mit wasserfreier  $\beta$ -Naphthalinsulfonsäure (III), bzw. deren Monohydrat (3% bei 200°) durchgeführt. Nach Verseifung dieses Dehydrationsprod. mit einer Kaliumalkoholatlg. erhielt Vf. eine Oktadiensäure, Krystalle aus Ä., F. 41—42° (nach VESELÝ u. MAJTL 43 $\frac{1}{2}$ —44°). Diese Oktadiensäure gab mit der Elaidinsäure eine F.-Depression, mit einer 10,11-Isölsäure fand keine Depression statt. Dieselben Verss. machte Vf. nach ARNAUD u. POSTERNAK (Compt. rend. Acad. Sciences 150 [1910]. 1525). Bei der Darst. der Oktadiensäure nach dieser Methode erhielt Vf. diesmal ein Prod., das den F. von 42—43° hatte. (Chemické Listy 22. 325 bis 328. 1928.)

GÜNTHER.

Richard Kuhn und Theodor Wagner-Jauregg, *Über Autoracemisierung*. Die von WALDEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31 [1898]. 1416) entdeckte Autoracemisierung von Brombernsteinsäureester wird bedingt durch Spuren von HBr, die sich durch wiederholte Dest. im Hochvakuum fast völlig entfernen lassen. Brombernsteinsäure-dimethylester zeigte nach 2-maliger Vakuumdest., Schütteln der Acetonlsg. mit Tierkohle u. Hochvakuumdest., bei 4 $\frac{1}{2}$ -std. Erhitzen in Aceton auf 52° nur eine Drehungsabnahme von  $\alpha_D = 3,13^\circ$  auf  $\alpha_D = 3,05^\circ$ . Auffallend sind die großen Unterschiede der Wrkg. desselben Katalysators in verschiedenen Lösungsm. Um die Rk.-Konstante auf den 3-fachen Wert steigen zu lassen, genügte in Acetonlsg. eine durch  $AgNO_3$  nicht mehr nachweisbare Spur KBr, während in  $CH_3OH$  eine 0,5—1,0-n. Bromidlsg. notwendig war. Tierkohle, Ag- u. Pb-Bromid, Bleioxyd, wasserfreies  $CuSO_4$ , Ag, Hg, Cu u. Zn bewirken Hemmung, nicht aber Mg. — Ebenso wie Bromide haben auch Chloride u. Jodide in Acetonlsg. racemisierende Wrkg. Während HBr, Alkali- u. Erdalkalibromide in äquimolarer Lsg. in  $CH_3OH$  annähernd gleiche Rk.-Geschwindigkeiten bewirken, ist  $ZnBr_2$  fast unwirksam u. hemmt sogar die Racemisierung durch andere Bromide. — Eine Lsg. von (+)-Mononitrodiphenylsäure in Cyclohexanon racemisierte sich bei 60° im Glasgefäß mit  $k = 0,0038$ , im Polarisationsrohr aus Quarz mit nur  $k = 0,00077$ . Hier wirken offenbar Spuren von Alkali katalyt. — Allgemein können sogenannte Autoracemisierungen in Wirklichkeit katalyt. Racemisierungen darstellen, bei denen der Katalysator bisher wegen seiner äußerst geringen Konz. der Beobachtung entging. (Naturwiss. 17. 103—04. 8/2. Zürich, Techn. Hochsch.)

BEHRLE.

René Wurmer und Jean Geloso, *Über das Potential von Zuckerlösungen*. (Vgl. C. 1928. II. 625.) Es wird die EK. der Kette Pt | Glucose oder Lävulose + Puffer | KCl | KCl,  $Hg_2Cl_2$  | Hg bei verschiedener Temp. (40—91°) u.  $p_H$  (6,5—12) bestimmt. Elektroden aus Pt, Au u. Hg geben auf 0,020 V gleiche Potentiale. In  $\frac{1}{10}$ -mol. Phosphatpuffer,  $p_H = 7,75$  nähert sich die EK. bei 40° u. 75° mit der Zeit asymptot. einem festen Zustand, das in  $\frac{1}{10}$ -mol. Phosphatpuffer,  $p_H = 9,75$  bei 40° durchlaufene Minimum (vgl. GOARD u. RIDEAL, C. 1924. II. 436) hängt mit zeitlichen Änderungen der  $p_H$  zusammen. Die Einstellungsgeschwindigkeit nimmt mit der Alkalität u. der Temp. zu. Glucose u. Lävulose geben ident. Resultate. Für eine 0,016-mol. Glucose- oder Lävuloselsg. in  $\frac{1}{10}$ -mol. Phosphatpuffer gelten die Gleichungen:

$$E_H = -0,000\ 20\ T\ p_H - 0,000\ 88\ T + 0,50 \pm 0,02;$$

$$r_H = 5000/T - 8,8 \pm 0,3;$$

der  $H_2$ -Druck ist also von  $p_H$  unabhängig, hat bei  $40^\circ$  die Größenordnung  $10^{-7}$  at u. kann somit reelle Bedeutung haben. Die Unabhängigkeit des Druckes von der  $p_H$  zeigt, daß die Komponenten des Gleichgewichts im untersuchten Bereich wenig oder gar nicht dissoziiert wird. Die Pufferkonz. hat keinen Einfluß auf das Endpotential. In  $B(OH)_3$ -NaOH-KCl-Puffer ist wegen chem. Rk. mit dem Zucker das Endpotential positiver als in Phosphatpuffer; bei  $40^\circ$  gelten die Beziehungen:

$$E_H = -0,062\ p_H + 0,280 \pm 0,02; \quad r_H = 9,0 \pm 0,3.$$

Zusatz geringer Mengen von Farbstoffen verändert das Endpotential nicht. Je nachdem das Potential der Farbstoffe bei gegebener  $p_H$  positiver oder negativer ist, als dasjenige der Glucose werden sie reduziert oder nicht (Vers. an *Phenosafranin*, *Janusgrün*, *Methylenblau*). Vff. schließen, daß in den Zuckerlsgg. ein schnelles reversibles Gleichgewicht existiert. Die chem. Natur der Komponenten des Gleichgewichts ist noch unbekannt; wahrscheinlich liegt eine akt. Form des Zuckers mit Dienolkonst. vor. (Journ. Chim. physique 25. 641—57. 25/12. 1928. Paris, Inst. de Biol. physico-chim.) KRÜGER.

**Yoshikazu Hachihama und Kyosuke Nishizawa**, *Untersuchung des Saccharatprozesses vom Standpunkt der Phasenregel. III. Das System Rohrucker-Strontiumoxyd-Wasser bei  $75^\circ$ .* (II. vgl. Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 30 [1927]. 435.) Best. des Gleichgewichts im ternären System Rohrucker-SrO-W. bei  $75^\circ$ . Als stabile Bodenkörper existieren die Saccharate  $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot SrO$  (orthorhomb. Krystalle) u.  $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2\ SrO$  (mkr. kleine Nadeln). —  $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot BaO$  orthorhomb. Krystalle;  $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 3\ BaO$  monokline Krystalle. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 31. 294 B—96 B. Dez. 1928. Sendai, Tohoku Imp. Univ.) KRÜGER.

**Trogus**, *Beziehung zwischen Quellung, Salzbiidung und Faserstruktur der Cellulose.* Die Röntgenographic der Cellulose läßt schließen, daß die Quellung mit W. oder wie W. wirkenden Stoffen die Micelle selbst unbeeinflusst läßt. Bei Quellungen hingegen, die über irgendeine Zwischenverb. z. B. vom Typus der Alkalicellulose führen, ergibt sich ein Röntgenbild, aus welchem hervorgeht, daß auch das Innere der Micelle bei der Quellung beteiligt ist. Die regelmäßige Anordnung der Micelle in den natürlichen Fasern konnte von HESS u. Mitarbeitern mkr. sichtbar gemacht werden, z. B. die Parallellagerung der Micelle in der Ramie u. die Spiralstruktur der Baumwolle durch partielle Acetylierung. Das Auftreten von Spiralfiguren beim Behandeln von Verbandwatte mit Kupferamminlsg. kann als Kennzeichen für eine weitgehende Reinigung der Baumwollfasern angesehen werden. Von LÜDTKE wurde nachgewiesen, daß die Bambusfaser aus mehreren konzent. ineinander stehenden Röhren aufgebaut ist, die durch Zwischenwände aus cellulosefremdem Material voneinander getrennt sind. Jede einzelne Röhre ist unabhängig von der anderen durch dickere Scheiben senkrecht zur Faserachse unterteilt, der Abstand dieser Querwände ist annähernd gleich dem Durchmesser der Quellungskugeln. An diesen Querwänden sind die der Faserachse konz. liegenden Fremdhäute ringsherum angewachsen. Daneben sind wahrscheinlich noch Wände in radialaxialer Richtung vorhanden. Dieses Hautsystem dürfte wahrscheinlich bei allen Cellulosefasern wiederzufinden sein, wenn auch in etwas anderer Form. Die Verbreiterung oder Verkürzung der natürlichen Faser bei der Quellung in NaOH-Lsg. oder Kupfertetramin wird durch Eindringen dieser Lsgg. in die abgeschlossenen Abteilungen der Zellwand u. Bldg. einer stark hydratisierten, u. U. sogar teilweise gel. NaOH- oder Cu-Cellulose erklärt, die osmot. oder Quellungsdruck auf die Hautsysteme ausübt. Beim Mercerisieren unter Spannung wird die Verkürzung künstlich verhindert, die Häute spannen sich. Die größere Reaktionsfähigkeit der mercerisierten Faser wird aus der vergrößerten Oberfläche der gespannten Häutchen oder vielleicht auch aus einem Gitterumbau der Micelle der natürlichen Faser über das Gitter der Alkalicellulose zum Gitter der Hydratcellulose erklärt. Daß Alkalicellulose  $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot NaOH$  nur eine Pseudoverb. sei, wird abgelehnt. (Zellstoff u. Papier 8. 798—99. Dez. 1928.) SÜVERN.

**Clarence J. West**, *Übersicht über neue Arbeiten über Lignin.* Die Veröffentlichungen über die Konst., Analyse u. l. Lignin sind besprochen. (Paper Trade Journ. 87. No. 24. 51—53. 13/12. 1928.) SÜVERN.

**Peter Klason**, *Die Acroleingruppe als wahrscheinlicher Bestandteil in dem Lignin aller Pflanzen.* Ref. eines auf der III. Nord. Chemikerversammlung gehaltenen Vortrages. — Vf. kommt auf Grund verschiedener Tatsachen zu der Überzeugung, daß

Coniferylaldehyd u. ähnliche Verbb. mit der Atomgruppierung  $C=C-C$  als die Mutter-substanzen des Lignins anzusehen sind. (III. Nordiska Kemistmötet 1926. 213—16. 1928. Sep.)

W. WOLFF.

**Charles Dorée** und **Eustace Cecil Barton-Wright**, *Über die aus Fichtenholz durch Einwirkung von schwefliger Säure in Gegenwart von Ammoniak erhaltene Lignosulfonsäure*. DORÉE u. HALL (C. 1924. II. 1786) haben aus Fichtenholz, welches mit  $H_2SO_3$  allein aufgeschlossen war, eine Lignosulfonsäure erhalten, der sie Formel  $C_{26}H_{30}O_{12}S$  zugeschrieben haben, welche jedoch KLASON (C. 1925. I. 1488) als ein Gemisch der einbas. Säure  $C_{40}H_{40}O_{12} \cdot H_2SO_3$  u. zweibas. Säure  $C_{10}H_{40}O_{12} \cdot 2H_2SO_3$  auffaßt. Vff. sind jetzt der Ansicht, daß vielleicht ein aus der Säure  $C_{40}H_{40}O_{12} \cdot 2H_2SO_3$  u. Lignin,  $C_{20}H_{20}O_6$ , gebildeter kolloidaler Komplex vorliegt. — Vff. haben sodann die nach dem  $H_2SO_3 + NH_4OH$ -Verf. von CROSS u. ENGELSTAD (C. 1925. II. 786) entstehende Lignosulfonsäure, von der DORÉE u. HALL (C. 1925. II. 787) schon einige wertvolle Eigg. mitgeteilt haben, rein isoliert u. gefunden, daß sie die Zus.  $C_{40}H_{44}O_6 \cdot 2H_2SO_3$  besitzt u. in der Aufschlußfl. wahrscheinlich als *Mono-NH<sub>4</sub>-Salz* vorliegt. Nach ihren allgemeinen Eigg., welche denen der Säure  $C_{26}H_{30}O_{12}S$  sehr ähnlich sind, kann ihre Formel aufgel. werden in  $C_{35}H_{33}O_2(SO_3H)_2(CH \cdot OH)(OH)_2(OCH_2)_2(CO)$ . Sie wird durch verd.  $HNO_3$  ganz ähnlich oxydiert wie die  $C_{26}$ -Säure u. liefert unter C-Verlust (teilweise in Form von  $2CH_4$ ) eine saure Dinitroverb.  $C_{36}H_{40}O_{30}N_2$ , deren hoher O-Geh. auffällt. Dieselbe bildet ein charakterist. *Brucinsalz*, enthält 2 CO-Gruppen u. wird durch Mg — ähnlich wie die  $C_{26}$ -Säure durch Zn u. HCl — unter Entw. von H u.  $NH_3$  derartig reduziert, daß an Stelle der  $NO_2$ -Gruppen CO-Funktionen treten. Die Rk. entspricht der Überführung des Indens durch nitrose Gase u. Red. in  $\beta$ -Hydrindon.

**Versuche.** Lignosulfonsäure,  $C_{40}H_{44}O_6 \cdot 2H_2SO_3$ . Rohe Aufschlußfl. mit W. verd., in Beuteln aus Pergamentpapier 7—8 Tage dialysiert, verbliebene Lsg. bei  $40^\circ$  verdampft, dunkelbraunes Prod. (rohes  $NH_4$ -Salz) mit NaOH in das Na-Salz umgewandelt, aus dem die Säure mit HCl nicht abgeschieden werden kann. Daher unter Benutzung der Beobachtungen von KLASON (C. 1920. III. 97) das Na-Salz mit  $\beta$ -Naphthylaminhydrochlorid umgesetzt,  $\beta$ -Naphthylaminsalz 2 Stdn. mit Pyridin erhitzt, in absol. A. gegossen, freie Säure zur Analyse aus wss. A. + Ä. fraktioniert gefällt. *Na-Salz*,  $C_{40}H_{44}O_6 \cdot NaHSO_3 \cdot H_2SO_3$ . *NH<sub>4</sub>-Salz*,  $C_{40}H_{44}O_6 \cdot (NH_4)HSO_3 \cdot H_2SO_3$ , aus obigem rohen Salz aus wss. A. + Ä.  $\beta$ -Naphthylaminsalz,  $C_{40}H_{44}O_6 \cdot 2H_2SO_3 \cdot C_{10}H_9N$ . — *Tribenzoylderiv.*,  $C_{61}H_{56}O_{12} \cdot 2H_2SO_3$ . Mit  $C_6H_5 \cdot COCl$  u.  $10\%_{ig}$  NaOH. Hellbraunes, wl. Pulver. — *Phenylhydrazon*,  $C_{46}H_{50}O_8N_2 \cdot 2H_2SO_3$ . Aus der freien Säure in verd. Essigsäure + Na-Acetat. Ziegelrot. — *Dinitroverb.*  $C_{36}H_{40}O_{30}N_2$ . Mit 20 Teilen  $5\%_{ig}$   $HNO_3$  4 Stdn. auf W.-Bad erhitzen, 24 Stdn. dialysieren, verdampfen. Orangerotes, schwach hygroskop. Pulver, ll. in W. u. Pyridin, sonst unl. Enthält noch 1  $OCH_3$ . Alkal. Lsgg. dunkelrot, beim Erwärmen  $NH_3$ -Entw. Wird durch Gelatine gefällt u. gibt braune Ndd. mit Schwermetallsalzen u. Alkaloiden. Brucinhydrochlorid fällt das *Brucinsalz*,  $C_{36}H_{40}O_{30}N_2 \cdot C_{22}H_{26}O_4N_2$ . — *Bisphenylhydrazon*,  $C_{48}H_{52}O_9N_6$ , dunkelbraunes Pulver. — *Dibenzoylderiv.*,  $C_{60}H_{48}O_{32}N_2$ , in Pyridin dargestellt. — *Verb.*  $C_{36}H_{40}O_{28}$ . Dinitroverb. in W. mit Mg reduzieren, mit HCl u. NaCl fällen. Dunkelbraun, ll. in W., unl. in A. — *Tetraphenylhydrazon*,  $C_{60}H_{84}O_{24}N_8$ . (Journ. Soc. chem. Ind. 48. T. 9—12. 11/1. London, Chelsea Polytechn. u. King's Coll.) LINDENBAUM.

**Taizo Kumagai**, **Sin-iti Kawai**, **Yoshio Shikiami** und **Tatsuo Hosono**, *Untersuchungen über Hypoglykämie bewirkende Substanzen*. I. *Synthesen gewisser Guanidinderivate*. Ein Teil dieser Arbeit, besonders bzgl. der hypoglykäm. Wrkg. der Substanzen, ist schon nach Proceed. Imp. Acad., Tokyo referiert (vgl. C. 1928. I. 2843). Es hat sich gezeigt, daß *Polymethyldiguanidine* (II) hypoglykäm. viel wirksamer sind als *Aminopolymethylen-guanidine* (I). Daher haben sich Vff. hauptsächlich um die Synthese der Verbb. II bemüht. Etwa gleichzeitig teilte FRANK (Dtsch. med. Wchschr. 53 [1927]. 1845; vgl. auch C. 1927. I. 2333) mit, daß das seit einiger Zeit als Antidiabeticum verwendete *Synthalin* Konst. II ( $n = 10$ ) besitzt. Die Verbb. II mit  $n = 6, 8, u. 10$  sind antidiabet. fast gleich wirksam (3 mg pro kg Kaninchen);  $n = 8$  ist den beiden anderen etwas überlegen.



**Versuche.**  $\beta$ -[ $\beta$ -Indolyl]-äthylguanidinhydrojodid,  $C_8H_8N \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot C(:\text{NH}) \cdot \text{NH}_2$ , H.J. Aus  $\beta$ -[ $\beta$ -Indolyl]-äthylamin (MAJIMA u. HOSHINO, C. 1926. I. 386) u. S-Methylpseudoharnstoffhydrojodid. Aus W., F. 141—142°. — *Agmatinsulfat* (nach I,  $n = 4$ ). Ebenso aus Putrescin, Hydrojodid mit  $Ag_2SO_4$  umsetzen. Aus W., F. 228° (vgl. KIESEL, C. 1922. I. 807). — *Pentamethyldiguanidinsulfat*,  $C_7H_{18}N_6$ ,

$H_2SO_4$  (nach II). Aus Cadaverin. Zers. bei  $330^\circ$ . Bldg. einer Verb. I wurde auch bei Verwendung von je 1 Mol. der Komponenten nicht beobachtet. — *Hexamethylen-diguanidinhydrochlorid*,  $C_8H_{20}N_6 \cdot 2HCl$ . Aus Hexamethyldiamin in A. (Raumtemp., 1 Woche), Hydrojodid in viel W. mit  $Ag_2CO_3$  umsetzen, mit  $H_2S$  behandeln, mit HCl im Vakuum einengen. Nach Entfernung eines Nebenprod. (F.  $179-180^\circ$ ) aus A. + Ä., F.  $175-176,5^\circ$ . — *Dibenzoyloctamethyldiamin*,  $C_{22}H_{28}O_2N_2$ . Sebacinsäurediamid mit  $KOBr$  zu Octamethyldiamin abbauen, dieses in alkal. Lsg. bei  $60-70^\circ$  benzoylieren. Schuppen aus A., F.  $169,5^\circ$ . — *Octamethyldiaminhydrochlorid*,  $C_8H_{20}N_2 \cdot 2HCl$ . Aus vorigem mit konz. HCl (Rohr,  $170-180^\circ$ , 3 Stdn.). Aus A., F.  $284^\circ$  (Zers.). — *Octamethyldiguanidinhydrochlorid*,  $C_{10}H_{24}N_6 \cdot 2HCl$ . Voriges mit  $NaOC_2H_5$ -Lsg. zerlegen, Filtrat vom NaCl wie bei der Hexamethylenverb. weiter behandeln. Aus A. + Ä., F.  $176,5^\circ$ . — *Dekamethyldiaminhydrochlorid*,  $C_{10}H_{24}N_2 \cdot 2HCl$ . Sebacinsäurediamid mit  $PCl_5$  dhydratisieren, rohes Dinitril (Kp.  $190-205^\circ$ ) mit Na in absol. A. reduzieren, A. abblasen, mit HCl verdampfen, mit sd. absol. A. ausziehen, mit Ä. fällen. Krystalle, F.  $309-310^\circ$ . — *Dekamethyldiguanidinhydrochlorid*,  $C_{12}H_{28}N_6 \cdot 2HCl$ , aus A. + Ä., F.  $193^\circ$ . (Scient. Papers Inst. physical chem. Res. 9. 271—75. 24/12. 1928. Tokio.)

## LINDENBAUM.

C. Naegeli, *Ein modifizierter Curtiusscher Abbau*. II. *Eine Entgegnung*. (I. vgl. C. 1928. II. 752.) Gegenüber dem Einspruch von LINDEMANN (C. 1929. I. 500) hält Vf. den von ihm erhobenen Anspruch auf die Originalität seines Verf. in vollem Umfange aufrecht. Das modifizierte Verf. ist nicht in der bloßen Überführung des Säurechlorids in das Azid zu sehen, sondern in der Kombination sämtlicher Rkk., welche den ganzen Abbau von der Säure bis zum Amin zu einer höchst einfachen Operation gestaltet. (Helv. chim. Acta 12. 205—07. 1/2. Zürich, Univ.)

## LINDENBAUM.

Walter Qvist, *Über die Chlorierung des p-Cymols*. Ref. eines auf der III. Nord. Chemikerversammlung gehaltenen Vortrages. — p-Cymol wird unter verschiedenen Bedingungen chloriert. Dabei zeigt sich, daß der Einfluß von Belichtung u. Temp., sowie die Ggw. verschiedener Katalysatoren im großen u. ganzen die gleiche Wrkg. wie bei den einfacheren arom. KW-stoffen hat, jedoch mit dem Unterschied, daß die Chlorierung der Seitenketten nur schwierig vonstatten geht, indem auch im Sonnenlicht u. bei erhöhter Temp. stets bedeutende Mengen von kernsubstituierten Monochloriderriv. entstehen. Außerdem bilden sich bei höheren Temp. sehr leicht dickfl., mit W.-Dampf schwerflüchtige Stoffe. Bei der Chlorierung in Ggw. von  $HCOOH$  oder Bg. erhält man in guter Ausbeute kernsubstituierte Monochloride. (III. Nordiska Kemistmötet 1926. 194. 1928. Sep.)

## W. WOLFF.

Stig Veibel, *Über die Nitrierung von Phenol*. Ref. über einen auf der III. Nord. Chemikerversammlung gehaltenen Vortrag. — Phenol wird mit einer wss.  $HNO_3$  (Konz. 1—14-n.), die gleichzeitig 0,0009-n. in bezug auf  $HNO_2$  ist, nitriert u. die prozentuale Ausbeute an o- u. p-Nitrophenol, sowie an Kondensationsprod. bestimmt. Dabei zeigt sich, daß schon mit 4-n.  $HNO_3$ , hauptsächlich aber mit 5-n.  $HNO_3$  weitergehende Nitrierung zu Dinitrophenol stattfindet. — Unter der Annahme, daß das Kondensationsprod. aus einer Additionsverb. gebildet wird, aus der unter anderen Umständen o-Nitrophenol entstehen würde, wird die Änderung des Verhältnisses zwischen o- u. p-Nitrophenol mit der  $HNO_3$ -Konz. bestimmt. Das Verhältnis wächst mit dieser u. nähert sich dem Werte 1. (III. Nordiska Kemistmötet 1926. 193. 1928. Sep.)

## W. WOLFF.

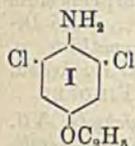
Frédéric Reverdin, *Über die Nitrierung des Methan- und Äthansulfonyl-p-phenetidins*. (Vgl. C. 1926. II. 3041 u. früher.) Diese Verbb. werden wie folgt dargestellt: Suspension von 1 g-Mol. p-Phenetidin in 600 cem W. mit 0,5 g-Mol. Methan- bzw. Äthansulfochlorid versetzen, 1 g-Mol. Soda, dann wieder 0,5 g-Mol. Sulfochlorid zugeben, rühren, bis kein diazotierbares Amin mehr vorhanden, auf  $80^\circ$  erhitzen, mit HCl ansäuern. Reinigung durch Lösen in 1 Mol. verd. NaOH, Entfärben durch Kochen mit Kohle, Füllen mit Säure u. Krystallisieren aus A. oder Bzl. — *Methansulfonyl-p-phenetidin*,  $C_7H_9O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot CH_3$  (I), seidige Nadelchen, F.  $127^\circ$ . *Acetylderiv.*,  $C_{11}H_{15}O_4NS$ , Prismen, F.  $112^\circ$ . — *Äthansulfonyl-p-phenetidin*,  $C_{10}H_{15}O_3NS$  (II), Nadeln, F.  $83^\circ$ . *Acetylderiv.*,  $C_{12}H_{17}O_4NS$ , Prismen, F.  $81^\circ$ . — Diese Sulfamide sind schwerer verseifbar als andere Acylderiv.  $H_2SO_4$  verseift zwar, sulfoniert aber gleichzeitig. — *2-Nitro-1-[methansulfamido]-4-äthoxybenzol*,  $C_8H_{12}O_5N_2S$ . Aus 5 g I in 25 cem A. mit 12 cem  $HNO_3$  (D. 1,185) (W.-Bad, 1,5 Stdn.). Citronengelbe Nadelbüschel aus Eg., A. oder Bzl.-Lg., F.  $100^\circ$ . Alkal. Lsgg. gelbbraun. Wird durch k. konz.  $H_2SO_4$  zu 2-Nitro-p-phenetidin verseift. — *2,6-Dinitroderiv.*,  $C_8H_{11}O_7N_2S$ . Wie

vorst. mit derselben Menge  $\text{HNO}_3$  (D. 1,4). Weiße Blättchen aus Eg. (Mutterlauge enthält etwas Mononitroderiv.), F. 176—177°, l. in w. Soda (gelb), NaOH (gelbbraun). Wird durch k.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu 2,6-Dinitro-p-phenetidin, durch w.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu Dinitro-p-aminophenol verseift. — 2,3,6-Trinitroderiv.,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_6\text{N}_3\text{S}$ . 2 g I unter Eiskühlung in 10 cm  $\text{HNO}_3$  (D 1,52) eintragen (Temp. 20—25°), bei Raumtemp. stehen lassen (Temp. bis 30°), auf Eis gießen, oft aus A. u. Eg. umkrystallisieren. Ausbeute sehr gering wegen Bldg. von Dinitroderiv. u. I. Prodd. Weiße Nadeln, F. ca. 235°. Verseifung liefert 2,3,6-Trinitro-p-phenetidin. — 2-Nitro-1-[äthansulfamid]-4-äthoxybenzol,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}$  (statt  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_2\text{S}$ ). Analog. Gelbe Nadeln aus A., citronengelbe Nadelchen aus Lg., derbe gelbbraune, monokline Prismen (krystallograph. Eig. im Original) aus Eg., F. 91—92°, l. in w. Soda (gelbbraun), wl. in k. NaOH. Verseifung wie oben. — 2,6-Dinitroderiv.,  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_8\text{N}_2\text{S}$  (statt  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_7\text{N}_2\text{S}$ ), fast weiße Nadeln aus A., F. 182°, l. in k. Soda (gelb), w. NaOH (gelbbraun). Verseifung wie oben. — 2,5(3,6)-Dinitroderiv.,  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_8\text{N}_2\text{S}$  (statt  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_7\text{N}_2\text{S}$ ). 4 g II in 20 cm  $\text{HNO}_3$  (D. 1,52) eintragen (Temp. —5 bis höchstens +2°), ganz kurz auf 15° steigen lassen, auf Eis gießen. Weiße Krystalle aus A., dann Eg., F. 166—167°, l. in k. Soda (gelbbraun), w. NaOH. Verseifung liefert 2,5-Dinitro-p-phenetidin. — 2,3,6-Trinitroderiv.,  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}_3\text{S}$ . 2 g 2,6-Dinitroderiv. in 20 cm  $\text{HNO}_3$  (D. 1,52) eintragen, 1/2 Stde. auf W.-Bad erhitzen. Weiße Nadeln aus A., F. ca. 229°. Verseifung wie oben. — Allgemein ist zu bemerken: Die Nitrierung von I u. II ist stets von der Bldg. l. Oxydationsprodd. begleitet, welche die Ausbeuten vermindern. Die früher untersuchten Acylderiv. des p-Phenetidins u. p-Anisidins liefern im allgemeinen nicht 2,6-, sondern 2,3-Dinitroderiv. Auffallend ist, daß fast alle Nitroderiv. von II ein O-Atom mehr als erwartet enthalten. Ihre Verseifung zeigt, daß dieser O nicht im Kern stehen kann; wahrscheinlich hat sich die Gruppierung  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2$  gebildet. Bemerkenswert ist noch die leichte Verseifbarkeit sämtlicher Nitroderiv. durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , woraus folgt, daß die Gruppen  $\text{SO}_2 \cdot \text{CH}_3$  u.  $\text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  hier weniger fest haften als andere Acyle. (Helv. chim. Acta 12. 113—21. 1/2. Genf, Univ.)

LINDENBAUM.

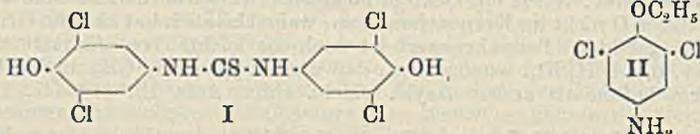
G. Bargellini und P. Leone, Über das 3,5-Dichlorphenetidin. Durch Einw. von gasförmiger HCl auf Nitrosophenol in äth. Lsg. hatte JAEGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 8 [1875]. 895) ein Dichloraminophenol erhalten. Bei Ausführung der Rk. in methyl- u. äthylalkoh. Lsg. erhielt er Dichloranisidin bzw. Dichlorphenetidin. Über die Stellung der beiden Cl-Atome sagt er nichts aus. Vf. stellt unter verbesserten Arbeitsbedingungen das Dichlorphenetidin JAEGERS dar u. erkennt es als 3,5-Dichlor-phenetidin (I). Diese Konst. wird angenommen, weil bei der Oxydation mit Chromsäure 2,6-Dichlorchinon entsteht, u. weil die Aminogruppe dieser Verb. nicht, wie arom. Aminogruppen es sonst tun, mit arom. Aldehyden reagiert, was auf ster. Behinderung durch die in o-o'-Stellung befindlichen Cl-Atome zurückgeführt wird. Außerdem ist es Vf. gelungen, auch das 2,6-Dichlorphenetidin (vgl. nachst. Ref.) zu erhalten, das verschieden von der JAEGERSchen Verb. ist.

Versuche. 3,5-Dichlor-phenetidin,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{ONCl}_2$  (I), nach JAEGER (l. c.) durch Zufügen von Nitrosophenol zu mit HCl-Gas gesätt., eisgekühltem A. aus verd. A. Büschel langer weißer Nadeln, F. 46°. — Dest. unverändert bei ca. 275°. — Das Hydrochlorid u. das Sulfat krystallisieren in weißen, glänzenden Nadeln. Beide werden beim Kochen mit W. leicht hydrolysiert. — 3,5-Dichlor-4-aminophenol,  $\text{C}_6\text{H}_9\text{ONCl}_2$ , aus I durch Verseifung der Äthoxygruppe mittels HJ. Aus h. W. weiße Nadelchen, F. 174—175°, wie JAEGER (l. c.) angibt. — Durch Oxydation mit K-Bichromat entsteht 2,6-Dichlorchinon, F. 118—120°. — N-Acetylderiv. von I (3,5-Dichlor-phenacetin),  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NCl}_2$  (II), aus I mittels Acetanhydrids in der Kälte. Aus Methanol weiße Nadelchen, F. 129—130°. — N,N-Diacetylderiv.,  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{NCl}_2$ , beim Erwärmen mit Acetanhydrid. Aus A. weiße Nadelchen, F. 86—88°. Verliert beim Erwärmen mit  $\text{NH}_3$  eine Acetylgruppe, mit HCl, beide Acetylgruppen. — N-Benzoylderiv.,  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{NCl}_2$ , aus I mit Benzoylchlorid. Aus A. F. 188°. — 3,5-Dichlor-4-phthalimidophenol,  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{NCl}_2$ , aus Dichlorphenetidin u. Phthalsäureanhydrid durch Erhitzen im Ölbad. Aus h. A. farblose Nadeln, F. 193—194°. — Bei der Kondensation mit Bernsteinsäureanhydrid entsteht ein Prod., das aus A. in farblosen Nadeln, F. 137°, krystallisiert. — I läßt sich leicht mit  $\text{NaNO}_2$  diazotieren u. kuppelt dann mit Phenolen u. arom. Aminen. Mit  $\beta$ -Naphthol entsteht ein roter Nd.: Verb.  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_9\text{N}_2\text{Cl}_2$ , aus h. A. rote Nadeln, F. 120°. — Benzoldiazoniumchlorid kuppelt nicht mit I. — Ebenfalls negativ blieben die Verss. zur Kondensation von I mit arom. Aldehyden,



mit Chlordinitrobenzol,  $\text{CS}_2$ , Phenylsenföl,  $\text{KSCN}$  usw. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 8. 399—404. 11/11. 1928. Rom, Univ.) FIEDLER.

**G. Bargellini**, *Über das 2,6-Dichlorphenetidin*. (Vgl. vorst. Ref.) *2,6-Dichlor-4-nitro-phenol*, nach KOLLREPP (LIEBIGS Ann. 234 [1886]. 7) aus p-Nitrophenol in konz.  $\text{HCl}$  mit  $\text{KClO}_3$ . Aus H. Essigsäure, F. 125°. — *2,6-Dichlor-4-aminophenol*, durch Red. der vorigen Verb. mit  $\text{SnCl}_2$  u.  $\text{HCl}$  oder mit  $\text{Fe}$  u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder mit Na-Hydro-sulfit. Aus Bzl. F. 167°. — Durch Oxydation mit K-Bichromat entsteht *2,6-Dichlor-chinon*, F. 120° (vgl. WESELSKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. 3 [1870]. 646). — *N,N'-Bis-[3,5-dichlor-4-oxyphenyl]-thioharnstoff*,  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_4\text{S}$  (I), aus 2,6-Dichlor-4-amino-phenol u.  $\text{CS}_2$ . Aus verd. A. sehr kleine weiße Krystalle, die unter 200° anfangen zu erweichen u. sich zu zers. Gegen 210° ist alles unter Zers. geschmolzen. — *N-Phenyl-N'-[3,5-dichlor-4-oxyphenyl]-thioharnstoff*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{Cl}_2\text{S}$ , aus 2,6-Dichlor-4-amino-phenol mit Phenylsenföl. Aus h. A. weiße Plättchen, F. 138—140°. — *3,5-Dichlor-4-oxy-2',4'-dinitro-diphenylamin*,  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_5\text{N}_3\text{Cl}_2$ , aus 3,5-Dichlor-4-aminophenol u. 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol. Aus Essigsäure rote Nadeln, F. 208—210°. — *4-[(3',4'-Methylen-dioxybenzyliden)-amino]-2,6-dichlor-phenol*,  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_3\text{NCl}_2$ , aus 2,6-Dichlor-4-aminophenol u. Piperonal. Aus verd. A. F. 151—153°. — *4-[Benzylidenamino]-2,6-dichlor-phenol*,  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{ONCl}_2$ , aus 2,6-Dichlor-4-aminophenol u. Benzaldehyd. Aus PAe. gelbe Krystalle, F. 99—101°. — *2,6-Dichlor-phenetidin*,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{ONCl}_2$  (II), aus vorst. Benzyliden-deriv. durch Lösen in alkoh.  $\text{KOH}$  u. Behandeln mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ . Das entstehende Benzyliden-deriv. des Dichlorphenetidins wird durch Kochen mit verd.  $\text{HCl}$  hydrolysiert. Das ausfallende Öl wird beim Abkühlen fest. Aus PAe. Nadelchen, F. 105—107°. —

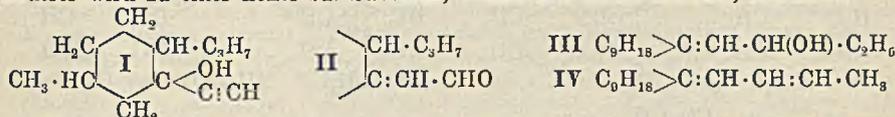


*N-Acetylderiv.*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{NCl}_2$ . Aus h. A. weiße Nadelchen, F. 176—178°. — II läßt sich leicht diazotieren u. kuppelt mit Phenolen u. aromat. Aminen. Mit  $\beta$ -Naphthol entsteht ein roter Nd.: *Verb.*  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$ , aus A., F. 171—173°. — *4-[(3',4'-Methylenedioxybenzyliden)-amino]-2,6-dichlor-phenol*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{NCl}_2$ , aus Dichlorphenetidin u. Piperonal. Aus A. sehr kleine, gelblichweiße Nadelchen, F. 133—135°. — *3,5-Dichlor-4-äthoxy-2',4'-dinitro-diphenylamin*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_2\text{Cl}_2$ , aus Dichlorphenetidin u. 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol. Aus A. goldgelbe Krystalle, F. 160—162°. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 8. 505—11. 18/11. 1928. Rom, Univ.) FIEDLER.

**Richard Kuhn und Karl Meyer**, *Über die Autoxydation des Benzaldehyds*. Vff. stellen fest, daß die Luftoxydation des Benzaldehyds zu Benzoesäure eine *Schwermetallkatalyse* darstellt. Durch mehrmalige Vakuumdest. in  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre u. anschließende fraktionierte Krystallisation mittels fl. Luft gewinnen Vff. reinen Benzaldehyd, der keine Autoxydation mehr zeigt. Durch kleine Zusätze von *Fe*-, *Cu*-, *Ni*- u. *Mn*-Salzen wird die O-Aufnahme außerordentlich beschleunigt. Es genügt ein Mol.  $\text{FeCl}_3$  auf 1200 Moll. Benzaldehyd, um diesen mit Luft bei 20° in etwa 40 Min. zu 50% in Benzoesäure zu überführen. Wie bei anderen Schwermetallkatalysen wirken auch auf die „Autoxydation“ des Benzaldehyds *Blausäure* u. *Pyrophosphat* stark hemmend. Die Hemmung durch Phenol wird durch Fe-Zusatz aufgehoben. Unter den Vers.-Bedingungen der Vff. ist  $\text{Fe(II)}$ -Salz 15-mal wirksamer als  $\text{Fe(III)}$ -Salz. Bei der  $\text{Fe(III)}$ -Katalyse nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit nach einer mehr oder minder langen Induktionsperiode stark zu. Gleichzeitig mit dieser Beschleunigung beobachtet man das Auftreten einer orangebraune Farbe in der Benzaldehydschicht, während die Farbe des  $\text{Fe(III)}$  in der wss. Schicht verschwindet. Schüttelt man Benzaldehyd mit  $\text{Fe(II)}$ -Salzlg., so tritt die orangebraune Farbe sofort auf. In dieser farbigem Fe-Verb. wird das katalyt. wirksame Reaktionszwischenprod. vermutet. Bleibt bei Verss. mit Fe-Zusatz die O-Aufnahme aus, so tritt auch die orangebraune Farbe nicht auf. Das an Hämin komplex gebundene Fe ist 50fach wirksamer als  $\text{Fe(II)}$ -Salz. Der Unterschied zwischen „Phosphathämin“ u. „Pyridinhämin“ ist hier besonders stark: „Phosphathämin“ ist völlig unwirksam. Die Empfindlichkeit des „Pyridinhämins“ gegen  $\text{HCN}$  ist für die Oxydation des Benzaldehyds von derselben Größenordnung wie die des Atmungsfermentes in tier. Geweben. (Naturwiss. 16. 1028—29. 30/11. 1928. Zürich, Lab. f. allg. u. analyt. Chemie d. E. T. H.) LESZYNSKI.

**Mario Covello**, *Einwirkung von Phthalsäureanhydrid auf Triaminoresorcin*. VI. läßt auf das Hydrochlorid des 2,4,6-Triaminoresorcins, das durch Red. von Styphninsäure gewonnen wurde, Phthalsäureanhydrid einwirken. Beim Erhitzen auf 150° findet HCl- u. H<sub>2</sub>O-Abspaltung statt, u. es entsteht 2,4,6-Tri-[phthalimido]-resorcin, C<sub>30</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub>; aus Essigsäure farblose prismat. Krystalle, F. über 300°. — 2,4,6-Phthaloylaminoresorcin, C<sub>6</sub>H(OH)<sub>2</sub>·[NH·CO·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·COOH]<sub>3</sub>, aus 2,4,6-Tri-[phthalimido]-resorcin durch Hydrolyse mit KOH u. Neutralisieren mit HCl. Aus A. Blättchen, F. 235°. — *Ag-Salz*, C<sub>6</sub>H(OAg)<sub>2</sub>·[NH·CO·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·COOAg]<sub>3</sub>. — *Acetylderiv.*, C<sub>34</sub>H<sub>19</sub>O<sub>10</sub>N<sub>3</sub> = C<sub>6</sub>H(O·CO·CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>[N·C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sub>3</sub>, aus 2,4,6-Tri-[phthalimido]-resorcin mit Acetanhydrid. Aus Essigsäure Krystalle, F. oberhalb 300°. — *Benzoylderiv.*, C<sub>44</sub>H<sub>23</sub>O<sub>10</sub>N<sub>3</sub> = C<sub>6</sub>H(O·CO·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>[N·C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sub>3</sub>, aus 2,4,6-Tri-[phthalimido]-resorcin mit Benzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN. L. in Essigsäure, Aceton u. Chlf. Kleine, perlmutterglänzende Schuppen, F. 275°. — Bei der Einw. von HNO<sub>3</sub> (D. 1,48) u. Aufnehmen des Rk.-Prod. mit A. wird eine klare Lsg. u. ein harziger Rückstand erhalten, der sich nicht weiter spalten oder reinigen ließ. Aus der alkoh. Lsg. wurde nur Phthalimid in weißen Blättchen vom F. 232° isoliert. (Rend. Accad. Scienze fisiche, mat., Napoli. Serie 3a. 33. 240—43. 1927. Neapel, Univ.) FIEDLER.

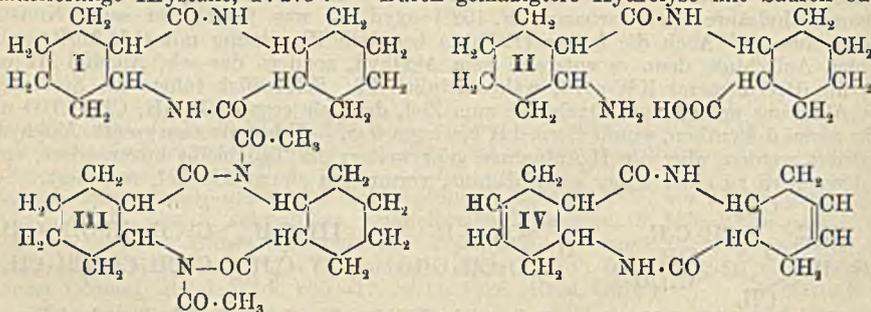
**H. Rupe und Alois Gassmann**, *Aldehyde aus Acetylcaminolen*. IV. 1-Methyl-4-isopropylcyclohexyliden-3-acetaldehyd. (III. vgl. C. 1928. II. 2343.) Im Anschluß an eine frühere Unters. (I. Mitt.) wurden, ausgehend vom d-Menthon, das Acetylcaminol I (wahrscheinlich Gemisch von 2 diastereomeren Formen) u. durch Umlagerung desselben ein Aldehyd dargestellt, für welchen Konst. II bewiesen werden konnte. Ein zweiter Aldehyd wurde nicht erhalten. Durch alkal. KMnO<sub>4</sub> wird der Aldehyd zu β-Methyladipinsäure (F. 91°) u. β-Methyl-δ-isobutyl-n-valeriansäure (Oxomethylsäure; Semicarbazone, F. 152°) oxydiert, was jedoch für seine Konst. nichts aussagt. Auch die früher (I. Mitt.) benutzte Umsetzung mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr gab keinen Aufschluß, denn es entstand kein Aldehyd, sondern der sek. Alkohol III u. ein um H<sub>2</sub>O ärmerer KW-stoff, wahrscheinlich IV. Schließlich führte die Spaltung des Aldoxims mit sd. wss. Oxalsäure zum Ziel, denn sie ergab NH<sub>2</sub>OH, CH<sub>3</sub>·CHO u. sehr reines d-Menthon, womit Formel II bewiesen war. — II konnte zum gesätt. Aldehyd hydriert werden, aber die H-Aufnahme geht weiter; ein Teil bleibt unverändert, ein anderer wird zu einer höher sd. Substanz, vermutlich einem Alkohol, reduziert.



**Versuche. d-Menthon.** Pulegon in 70%ig. A. mit Ni-Katalysator hydrieren, mit Dampf dest., erstes Alkohl. Destillat für sich mit Kolonne rektifizieren, gesamtes Rohprod. mit eiskalter KMnO<sub>4</sub>-Lsg., dann BECKMANN'Scher Mischung bei nicht über 45° behandeln, 5 Min. auf 50° erwärmen, nach Zusatz von Soda mit Dampf dest. Kp.<sub>12</sub> 89°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +25,7°. — 1-Methyl-4-isopropyl-3-äthylcyclohexanol-(3), C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O (I). Zu in Bzl. suspendiertem NH<sub>2</sub>Na (20% Überschub) unter Rühren langsam Menthon fließen lassen, 2 1/2 Stdn. kochen, filtrieren, mit Ä. nachwaschen, evakuieren, unter Eiskühlung u. Schütteln C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> bis zu 0,7 at Überdruck einleiten, am anderen Tag Einleiten von C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> event. wiederholen, mit Eis u. verd. HCl zers., aus dem Rohprod. noch vorhandenes Menthon als Semicarbazone entfernen, mit Dampf dest. Schwach pfefferminzartig riechendes Öl, Kp.<sub>11</sub> 101,5—105°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9257, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +5,08° (Werte für andere Wellenlängen im Original, auch für die folgenden Verb.). Alkoh. Lsg. gibt mit wss. AgNO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>OH u. W. flockiges *Ag-Deriv.*, trocken sehr empfindlich, beim Erhitzen Zers. unter Funkenprühen. Liefert, mit wss. NH<sub>4</sub>SCN verrührt u. mit Dampf dest., reinstes I, Kp.<sub>12,5</sub> 101,5—102,5°. *Acetylderiv.*, Kp.<sub>12</sub> 115—117°. *Benzoylderiv.* nicht unzers. sd., aber zur Reinigung von I gut geeignet, Entfernung von Menthon durch Dampfdest. — 1-Methyl-4-isopropylcyclohexyliden-3-acetaldehyd, C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O (II). I mit 6 Teilen 71%ig. Ameisensäure unter Rühren erhitzen, nach spontaner Rk. noch 3/4 Stdn. kochen, unter Eiskühlung mit Soda neutralisieren, ausäthern, dest., Rohprod. (Kp.<sub>12</sub> 107—113°) in das Semicarbazone, C<sub>13</sub>H<sub>23</sub>ON<sub>3</sub>, überführen, welches nach Behandlung mit W.-Dampf schöne Krystalle aus Bzl., F. 146—147°, bildet. Daraus abgeschiedener Aldehyd zeigt Kp.<sub>12,5</sub> 111°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9115, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +82,90°, schwach pfefferminzartig riechend. *Oxim*, C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>ON, Blättchen aus verd. A., F. 101°, in 10%ig. Bzl.-Lsg. D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8846, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +103,09°. — Mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr in Ä. lieferte II ein Roh-

prod. von Kp.<sub>12</sub> 95—115°, welches so lange mit feinverteiltem Na erhitzt wurde, als noch Rk. eintrat. Bei erneuter Dest. ging reiner *KW-stoff* C<sub>14</sub>H<sub>24</sub> (IV?) über, Kp.<sub>12</sub> 99°, schwach riechend. Rückstand, mit A. u. verd. HCl zers., ausgeäthert usw., lieferte den Alkohol C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>O (III), dickliches Öl, Kp.<sub>12</sub> 125°, schwach, nicht angenehm riechend. — *1-Methyl-4-isopropylcyclohexan-3-acetaldehyd*, C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O. II in verd. A. mit Ni-Katalysator bis zur Aufnahme von 1 H<sub>2</sub> hydrieren, mit Dampf dest. usw., aus dem Rohprod. (Kp.<sub>12</sub> 102—115°) den Aldehyd als Semicarbazon abscheiden. Kp.<sub>12</sub> 106 bis 107°, D.<sup>20</sup> 0,9032, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,46111, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -51,28°, menthonartig riechend. *Semicarbazon*, C<sub>13</sub>H<sub>25</sub>ON<sub>3</sub>, aus Bzl., Zers. bei 220°. *Oxim*, C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>ON, Krystalle, F. 102°, in 10<sup>0</sup>/sig. Bzl.-Lsg. D.<sup>20</sup> 0,8855, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +34,11°. Wird durch wss. Oxalsäure unter Rückbildg. des gesätt. Aldehyds gespalten. — Aus den höher sd. Anteilen des Hydrierungsprod. wurde eine Fraktion von Kp.<sub>12</sub> 114—115°, D.<sup>20</sup> 0,9121, [α]<sub>D</sub><sup>0</sup> = -42,47° isoliert. (Helv. chim. Acta 12. 193—204. 1/2. Basel, Univ.) LINDENBAUM.

F. P. Mazza, Über die Produkte der Autokondensation des Hexahydroanthranilsäureesters und des Δ<sup>4</sup>-Tetrahydroanthranilsäureesters. Nach einigen Wochen färbt sich beim Aufbewahren der anfangs farblose Ester der Hexahydroanthranilsäure gelb, u. es scheidet sich eine weiße flockige M. ab, die sich ständig vermehrt, bis schließlich alles in eine halb feste M. umgewandelt ist. Es hat eine Autokondensation stattgefunden unter Bldg. des Anhydrids des Hexahydroanthranilsäuredipeptids, C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (I); aus h. W. mikrokristallin., sich fettig anfühendes Pulver, F. 300—305°, Zers. Die wss. Lsg. gibt mit AgNO<sub>3</sub> behandelt, einen pulverigen Nd., das Ag-Salz, das wenig beständig ist. — Mit Cu-Acetat entsteht ein tiefblauer Nd., das Cu-Salz. — Mit 25<sup>0</sup>/sig. KOH erhitzt, spaltet sich die Verb. auf unter Bldg. von Hexahydroanthranilsäure; aus Bzl. nadelförmige Krystalle, F. 273°. — Durch gemäßigte Hydrolyse mit Säuren oder



Alkalien entsteht das Dipeptid der Hexahydroanthranilsäure, C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (II), mkr. körnige Kryställchen, ohne bestimmten F. Zers. gegen 250°. — *Hydrochlorid*, aus verd. A. Nadeln, F. gegen 200°, verlieren über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1 Mol. H<sub>2</sub>O. — *Cu-Salz*, dunkelblaue Prismen, die mit 2 Moll. H<sub>2</sub>O krystallisieren, welche bei 110° abgegeben werden. *Acetyl-deriv. des Anhydrids des Hexahydroanthranilsäuredipeptids*, C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (III), aus I mit Acetanhydrid. Aus A. u. W. (in Ggw. von Tierkohle) nadelförmige Krystalle, F. 210 bis 211°. — *Äthylester des Hexahydroanthranilsäuredipeptids*, C<sub>16</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (vgl. II), aus I durch Hydrolyse mit gasförmiger HCl in absol. A. über das *Hydrochlorid* (aus A. Nadelchen, F. gegen 200°, Zers.). Der freie Ester bildet Nadelchen, F. 102°. Auf ca. 150° erhitzt, liefert er das Anhydrid. — *Anhydrid des Δ<sup>4</sup>-Tetrahydroanthranilsäuredipeptids*, C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (IV), aus dem Ester der Δ<sup>4</sup>-Tetrahydroanthranilsäure, die sich langsamer kondensiert als die Hexahydroverb. Aus W. mikrokristallin. Pulver, F. unscharf gegen 280°. *Cu-Salz*, blau. — Bei der Spaltung durch Erhitzen mit 25<sup>0</sup>/ NaOH entsteht Δ<sup>4</sup>-Tetrahydroanthranilsäure, Nadelchen, Zers. 200°, ohne zu schmelzen. — Bei Einw. von NaOH bei gewöhnlicher Temp. bildet sich das Dipeptid der Δ<sup>4</sup>-Tetrahydroanthranilsäure, C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, mkr. warzenartige Kryställchen, F. 270°. — *Cu-Salz*, blaue Prismen, die ohne Krystallwasser krystallisieren. — *Äthylester des Dipeptids der Δ<sup>4</sup>-Tetrahydroanthranilsäure*, wird analog dem Diäthylester der Hexahydroverb. dargestellt. Nadelchen, F. 106—108°, bei 110—115° bildet sich das Anhydrid. — *Hydrochlorid*, F. 220—225°, Zers. (Rend. Accad. Scienze fisiche, mat., Napoli. Serie 3a. 33. 229—36. 1927. Neapel, Univ.) FIEDLER.

Harry Schmidt, Ozonisation des Nopinens und Sabinens. Ein Nopinen mit den Konstanten: Kp. 162—164°, D.<sup>20</sup> 0,869, α<sub>D</sub> = -17,80°, wird in alkoh. Lsg. bei 0° ozonisiert u. das resultierende Ozonid mit W.-Dampf zers. Die mit W.-Dampf

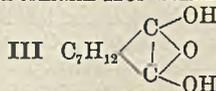
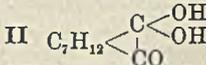
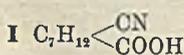
flüchtigen Anteile werden nach Abdest. von unverändertem Nopinen im Vakuum (20 mm) fraktioniert, wobei sie zwischen 60 u. 145° übergehen. Die Hauptfraktion, Kp.<sub>20</sub> 90—105°, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,978,  $\alpha_D = +12,8^\circ$ , besteht aus *Nopinon*; sie liefert quantitativ das *Semicarbazon*, F. 188°, das in das freie Keton, Kp.<sub>760</sub> 209°, D.<sup>20</sup> 0,977,  $\alpha_D = +18,20^\circ$ , übergeführt wird; *Trichlorid*, F. 148°; *Benzalverbr.*, F. 106°. Die Endfraktion, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>20</sub> 125—145°, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,993,  $\alpha_D = -13,8^\circ$ , gibt mit Semicarbazidmischung geringe Mengen *Pinonaldehyddisemicarbazon*, C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub>, aus verd. A., F. 210—212°, — bei der Oxydation mit k. 3%ig. KMnO<sub>4</sub>-Lsg. *Pinonsäure*; *Semicarbazon*, C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, aus Methanol Nadeln, F. 204—206°. Der wss. Kolbenrückstand wird filtriert u. mit Ä. extrahiert; dabei erhält man ein Öl, das mittels NaOH in einen neutralen u. einen sauren Anteil (*Pinonsäure*; *Semicarbazon*, F. 204°) zerlegt wird. — Ein Sabinen mit den Konstanten: Kp. 162—164°, D.<sup>20</sup> 0,940,  $\alpha_D = +63^\circ$ , wird ozonisiert, das Ozonisationsprod. mit W.-Dampf zers. u. das flüchtige Öl fraktioniert destilliert. Die über 190° sd. Anteile geben mit Semicarbazidmischung glatt *Sabinaketonsemicarbazon*, aus verd. Methanol, F. 141°; daraus *Sabinaketon*, Kp. 217—219°, D.<sup>20</sup> 0,957,  $\alpha_D = -23^\circ$ . (Ztschr. angew. Chem. 42. 126—27. 2/2. Zerbst i. Anh., A.-G. Lignose.) W. WOLFF.

John Read, Catharine Cassels Steele und Peter George Carter, *Untersuchungen in der Menthorreihe*. VI. Die Krystallisation von Menthylaminen mit optisch aktiven Säuren. (V. vgl. C. 1928. I. 49.) Die beschriebenen Spaltungen von *d,l*-Menthylamin, *d,l*-Neomenthylamin u. *d,l*-Isomenthylamin bieten die Möglichkeit, *d*-Menthylamin (I) u. *l*-Neomenthylamin (II) in größeren Mengen darzustellen. Besonders bemerkenswert erscheint die Darst. des *d*-Menthylamins, die einen neuen Zugang zum *d*-Menthol eröffnet. Die Spaltungen wurden mit *d*-Weinsäure, *d*- u. *l*- $\alpha$ -Bromcampher- $\pi$ -sulfonsäure u. *d*- u. *l*-Campher- $\pi$ -sulfonsäure durchgeführt. Vollständige Spaltung wurde nur bei den sauren Tartraten von I u. II erreicht. — Die Drehwerte verstehen sich für ca. 1%ig: wss. Lsgg. der wasserfreien Salze bei ca. 15°. — *l*-Menthylaminsalze. *l*-Bromcampher-sulfonat. F. 183—184° (aus verd. A.).  $[\alpha]_D = -74,7^\circ$ . L. in A., Chlf., Aceton. *d*-Bromcampher-sulfonat. F. 225°.  $[\alpha]_D = +44,4^\circ$ . Die Prodd. aus *d,l*-Menthylamin gaben schwankende Drehwerte. *l*-Campher-sulfonat, C<sub>20</sub>H<sub>37</sub>O<sub>4</sub>NS. Krystalle aus W.  $[\alpha]_D = -28,9^\circ$ . L. in A., Chl., weniger in Aceton, Bzl., Essigester. Wird aus *d,l*-Menthylamin mit schwankenden Drehwerten erhalten. *Neutrales d-Tartrat*.  $[\alpha]_D = -24,6^\circ$ . L. in W., A., wl. in Aceton, Essigester. *Saures d-Tartrat*. Krystalle aus W.  $[\alpha]_D = -8,0^\circ$ . L. in A., unl. in Aceton, Chlf., Bzl., Essigester. — *d*-Menthylaminsalze. Ein opt. unreines *neutrales d-Tartrat* wird durch frakt. Krystallisation von *d,l*-Menthylamin tartrat erhalten.  $[\alpha]_D = +13,0^\circ$ . *Saures d-Tartrat*, C<sub>14</sub>H<sub>27</sub>O<sub>4</sub>N. Aus *d,l*-Menthylamin. Krystalle aus W. F. 168°.  $[\alpha]_D = +37,1^\circ$ .  $[\alpha]_{5461} = +39,1^\circ$ . Daraus *Hydrochlorid*.  $[\alpha]_D = +36,6^\circ$ . *Salicyliden-d-menthylamin*. F. 56—57°.  $[\alpha]_D = +118^\circ$  ( $c = 0,75$  in Chlf.). — *d*-Neomenthylaminsalze. *d*-Bromcampher-sulfonat. Prismen. F. 166,5°.  $[\alpha]_D = +70,8^\circ$  bis  $+73,3^\circ$ . Opt. unrein aus *d,l*-Amin. *l*-Bromcampher-sulfonat, C<sub>20</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>NBrS. Nadeln aus W. F. 171°.  $[\alpha]_D = -49,3^\circ$ . *d*-Campher-sulfonat. Prismen aus Ä.-PAe. F. 180°.  $[\alpha]_D = +24,0^\circ$ . *l*-Campher-sulfonat. Prismen aus Ä.-PAe. F. 152°.  $[\alpha]_D = \pm 0$ . *Neutrales d-Tartrat*. Nadeln aus Aceton-Methanol. F. 180°.  $[\alpha]_D = +25,0^\circ$ . Opt. unrein aus *d,l*-Amin. *Saures d-Tartrat*. Prismen aus Aceton + Methanol. F. 179°.  $[\alpha]_D = +27,4^\circ$ . Aus *d,l*-Amin opt. unrein. — *l*-Neomenthylaminsalze. *d*-Bromcampher-sulfonat u. *neutrales d-Tartrat*. Opt. unrein aus *d,l*-Amin. *Saures d-Tartrat*. Aus dem *d,l*-Amin. F. 188°. 0,2 g geben, in W. zu 20 cem gel., keine meßbare Drehung. Daraus *Hydrochlorid*.  $[\alpha]_D = -20,2^\circ$ . — *Salicyliden-l-neomenthylamin*. F. 99°.  $[\alpha]_D = -31,3^\circ$  ( $c = 0,33$  in Chlf.). — *d*-Isomenthylaminsalze. *d*-Bromcampher-sulfonat, C<sub>20</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>NBrS. Nadeln. Die Drehung  $[M]_D$  schwankt bei mehrfachem Umkrystallisieren aus W. unregelmäßig zwischen  $+396^\circ$  u.  $+295^\circ$ . *l*-Bromcampher-sulfonat. Prismen aus W. F. 206° (Zers.). Für  $[M]_D$  wurden  $-201^\circ$ ,  $-249^\circ$  u.  $-212^\circ$  gefunden. Spaltung von *d,l*-Amin mit *d*-Bromcampher-sulfonsäure liefert Bromcampher-sulfonate mit  $[M]_D = +263^\circ$  bis  $+290^\circ$ ; die daraus hergestellten Hydrochloride sind fast inaktiv. — *d*-Campher-sulfonat. Prismen aus Essigester. F. 180°.  $[\alpha]_D = +24,6^\circ$ . *l*-Campher-sulfonat. Nadeln aus Essigester. F. 188°.  $[M]_D = \pm 0$ . Das Drehungsvermögen dieser beiden Salze bleibt bei weiterer Krystallisation unverändert. Spaltung von *d,l*-Amin mit *d*-Campher-sulfonsäure liefert inaktive Hydrochloride. — *Neutrales d-Tartrat*. Tafeln aus W. F. 204°.  $[\alpha]_D = +32,9^\circ$ . *Saures d-Tartrat*. Nadeln aus Aceton-Methanol. F. 190°.  $[M]_D = +98^\circ$ . Spaltung von *d,l*-Amin über das neutrale Tartrat gibt ein opt. unreines *Hydrochlorid* mit  $[M]_D = +51^\circ$ ; Spaltung über das saure Tartrat gibt inaktives *Hydrochlorid*. — Verss. über

den Einfluß des Eindampfens wss. Lsgg. auf das Drehungsvermögen von *Methylamin-*salzen vgl. Original. (Journ. chem. Soc., London 1929. 23—35. Jan. Cardiff, Univ. Coll.) OSTERTAG.

**H. Wienhaus**, *Neue Verbindungen aus Terpent inol.* Ref. eines auf der III. Nord. Chemikerversammlung gehaltenen Vortrages. — In den etwas unter 170° sd. Fraktionen von deutschem Kiefern- u. Tannenöl wird *Caren* mit Hilfe des Nitrosats nachgewiesen. — Bei der fraktionierten Vakuumdest. eines Bzl.-Extraktes eines Nadelholzharzes (aus Norde Schweden) geht zwischen den Terpent in- u. Harzsäurefraktionen ein *Diterpen*,  $C_{20}H_{22}$ ,  $Kp. 178^{\circ}$ ,  $F. 63^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D = +214^{\circ}$  (in Ä.), l. in PAe., über, das durch Luft-O zu einer in PAe. unl. Substanz oxydiert wird u. mit  $O_3$  ein *Ozonid* liefert, bei dessen Zers. durch sd. W. Acetaldehyd entsteht. Durch katalyt. Hydrierung des Diterpens in Ggw. von Pt erhält man ein *Octahydroditerpen*,  $C_{20}H_{40}$ , durch Kochen mit  $HCOOH$  eine *tricycl. Verb.*, die zu einem gesätt. *Tetrahydroditerpen*,  $C_{20}H_{36}$ , hydriert werden kann. — Aus den Fraktionen, die genanntes Diterpen enthalten, gelingt es außerdem, einen wahrscheinlich *tert. Sesquiterpenalkohol*,  $C_{15}H_{26}O$ , zu isolieren, der sich als einfach ungesätt. u. tricycl. erweist u. in Übereinstimmung hiermit sich zu einer *Dihydroverb.*,  $C_{15}H_{28}O$ , reduzieren läßt. — *Isonitrosoverbanon* bildet leicht ein *Verbanoxim*, das mit Ni-Salzen orangefarbige Ndd. gibt, u. kann durch Alkalischnmelze in *Pinocampfersäure* übergeführt werden. — *o-Menthanon-5* wird in reiner Form dargestellt. Durch Hydrierung entsteht daraus *o-Menthanon-5*, dessen *Oxim* u. *Semicarbazon* gut krystallisieren; das Oxim wird mit Hilfe von konz.  $H_2SO_4$  in ein *Isoxim*,  $F. 119$  bis  $120^{\circ}$ , umgelagert. Aus Menthanon wird *o-Menthanol-5*, aus dem Oxim *Verbanylamin*, aus diesem wiederum *Methylverbanylamin* u. *d-Pinen* erhalten. — Bei der Autoxydation von Silvestren entstehen *Silvocarvacrole* u. *Silvocarone* genannte Alkohole u. Ketone; die Alkohole geben bei Hydrierung u. folgender Oxydation *m-Menthanon*. (III. Nordiska Kemistmötet 1926. 211—12. 1928. Sep.) W. WOLFF.

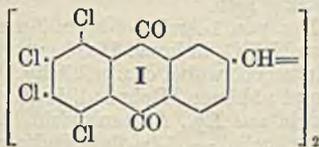
**John Palmén**, *Über die Pinakolinumlagerung bicyclischer ditertiärer Glykole.* Nach einer systemat. Klassifizierung der verschiedenen möglichen Glykolytypen untersucht Vf. die Rkk. einiger ganzcycl., aus einem Sechsring mit symm. C-Brücke bestehender Pinakone. — Bei der Umlagerung von Santenglykol mittels konz.  $H_2SO_4$  bei  $0^{\circ}$  entsteht, wie zu erwarten, *Camphenilon* (Semicarbazon,  $F. 225—226^{\circ}$ ), jedoch in einer Ausbeute von nur 5%; die Hauptkr. verläuft unter vollständiger Zertrümmerung des Mol. in anderer Richtung u. liefert nicht näher charakterisierbare hochmolekulare Zers.-Prodd. — Die Darst. von *Campherchinon* aus Isonitrosocampher läßt sich durch Verwendung von Formalin-HCl zur Abspaltung der Oximgruppe verbessern. Es wird mit  $CH_3MgJ$  in *Camphandimethylglykol*, *2,3-Dimethyl-2,3-dioxycamphan* übergeführt, welches seinerseits der Pinakolinumlagerung unterworfen wird, wobei nicht Dimethylcampher, sondern unter durchgreifender Veränderung des Systems ein monocycl. ungesätt. Körper (Semicarbazon,  $F. 234—235^{\circ}$ ) entsteht. — Bei der Rk. von Campherchinon mit  $C_6H_5MgBr$  bildet sich ein dickfl. Öl, das Vf. unter anderem auf Grund der Elementaranalyse unter Vorbehalt als ein Gemisch von 3-Oxy-3-äthylcampher mit 2,2,3-Trioxy-3-äthylcamphan anspricht. Dieses Öl gibt unter den Bedingungen der Pinakolinumlagerung eine Fl., aus der mehrere Semicarbazone erhalten werden. — Mit  $C_6H_5MgBr$  liefert Campherchinon neben großen Mengen *Diphenyl*,  $F. 70^{\circ}$ , eine bei  $78—80^{\circ}$  schm. Verb., möglicherweise Phenyloxycampher. Die W.-Abspaltung durch konz.  $H_2SO_4$  führt zu keinem eindeutigen Resultat. — Analog gibt  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot MgBr$  mit Campherchinon neben *Dibenzyl*,  $F. 52^{\circ}$ , ein Öl,  $Kp. 15 212^{\circ}$ , möglicherweise Benzyloxycampher. — *Santenon* wird durch Erhitzen von in Chinolin gel. Santenol mit  $CuO$  u. Dinitroblz. auf  $190^{\circ}$ , Trennung von unverändertem Alkohol über das Semicarbazon,  $F. 226—228^{\circ}$ , dargestellt; daneben findet sich stets ein *Semicarbazon* vom  $F. 236—237^{\circ}$ , dessen Ursprung zweifelhaft ist. Santenon wird mit Na-Amid u. Amylnitrit in *Isonitrososantenon* übergeführt, dieses von beigemengter, durch Umlagerung entstandener *Santennitritsäure* (I) mit Hilfe von  $NaHCO_3$  befreit u. mit Formalin-HCl behandelt.



Dabei fällt eine gelbe, nach dem Waschen mit Lg. weiße krystallin. M.,  $C_6H_{14}O_3$ , aus 75%ig. A.,  $F. 138—140^{\circ}$ , der auf Grund ihres Verh. beim Erhitzen (W.-Abgabe) die Konst. II oder III eines *Santenonhydrats* zuerteilt wird. (Vortrag.) (III. Nordiska Kemistmötet 1926. 195—208. 1928. Sep.) W. WOLFF.

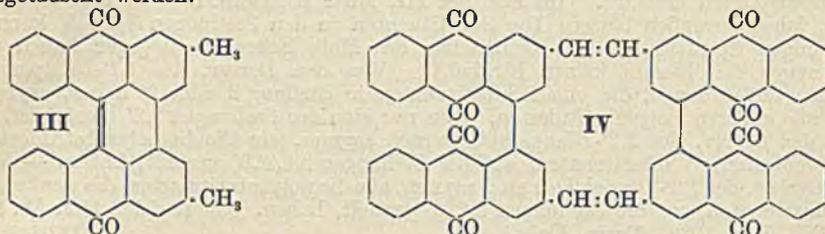
**L. Mascarelli**, *Beitrag zur Kenntnis des Diphenyls (der Dinaphthyle) und ihrer Derivate*. IV. Mitt. *Betrachtungen über die große Zahl optischer Antipoden ohne asymmetrische Atome, die sich von ihnen ableiten können.* (III. vgl. C. 1929. I. 1105.) Die Diskussion über die Substitutionsbedingungen, die in der Reihe des Diphenyls, der Phenyl-naphthaline u. der Dinaphthyle zu Molekülen von asymm. Struktur führen, wird fortgesetzt. VI. gibt eine Tabelle, in der für das Diphenyl, das  $\alpha$ -Phenyl-naphthalin,  $\beta$ -Phenyl-naphthalin, 1,1'-Dinaphthyl, 2,2'-Dinaphthyl, 1,2'-Dinaphthyl Zahl u. Stellung der Substituenten angegeben ist, die nötig sind, um Verhinderung der freien Rotation, Oszillation u. Bldg. eines asymm. Mol. zu bewirken. Ferner wird der sekundäre Einfluß der 3,3',5,5'-Stellung bei besetzten 2,2',6,6'-Stellungen in einigen besonderen Fällen erwähnt. (Im Ref. der III. Mitt. [C. 1929. I. 1105] muß Zeile 32 v. o. folgendermaßen lauten: Die Substituenten in den Stellungen 3,5,3',5' können in einigen Spezialfällen zur Asymmetrie des Mols beitragen, dagegen haben die Stellungen 4,4' hierauf keinen Einfluß.) — Von den Derivv. des 1,1'-Dinaphthyls werden außer denen, die einen Substituenten in Stellung 2 oder 2' haben, asymm. sein alle anderen polysubstituierten, wenn nur eine der Stellungen 2,2' besetzt ist. — Von den Derivv. des 2,2'-Dinaphthyls werden asymm. sein alle die polysubstituierten, die wenigstens 3 Substituenten, auf die Stellungen 2,6,2',6' verteilt, haben. — Von den Derivv. des 1,2'-Dinaphthyls sind asymm. alle die polysubstituierten, die wenigstens 2 Substituenten, auf die Stellungen 2,2',6' verteilt, haben. (Gazz. chim. Ital. 58. 865 bis 869. Dez. 1928. Turin, Univ.) FIEDLER.

**Paul Ruggli und Emil Merz**, *Über Derivate des 2-Methylantrachinons und des Anthraflavons*. III. Mitt. *über Anthracenderivate*. (II. vgl. C. 1928. I. 691.) Zur Darst. N-haltiger Anthraflavonderivv. wurde zuerst die direkte Nitrierung des Anthraflavons versucht, welche jedoch auch mit  $\text{KNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$  nicht gelingt, da entweder keine Einw. oder Oxydation zu Anthrachinoncarbonsäure erfolgt. — Nach vergeblichen Verss. mit 1,1'-Dichloranthraflavon wurde das 1,1'-Dijodderiv. zu erhalten versucht. Aber das hierfür dargestellte 1-Jod-2-[dibrommethyl]-anthrachinon reagiert nicht mit NaJ in Aceton oder sd. Diäthylanilin, u. das Cu-Verf. kommt wegen sicheren Mitreagierens des J nicht in Frage. — Verss. mit 1-Nitro-2-[dibrommethyl]-anthrachinon verliefen ebenfalls negativ. Bei dieser Gelegenheit wurde gefunden, daß das rohe Dibromderiv. mehr oder weniger Monobromderiv. enthält, welches in Form einer in W. l. Pyridiniumverb. glatt isolierbar ist. Die gleiche Feststellung wurde für das rohe 1-Jod-2-[dibrommethyl]-anthrachinon gemacht. Die Pyridinrk. eignet sich daher vorzüglich zur Reindarst. der Dibromderiv. — Wegen des störenden Einflusses des  $\text{NO}_2$  gingen Vff. zu N-freien Verb. über. Das in der I. Mitt. beschriebene 5,6,7,8-Tetrachlor-2-[dibrommethyl]-anthrachinon wird zwar von NaJ in Aceton nicht angegriffen, liefert aber mit Cu ohne Angriff der Cl-Atome das Octachloranthraflavon I, welches sehr schwer reduzierbar ist. — Um ein 4-halogeniertes Anthraflavon zu erhalten, gingen Vff. von dem von LOCHER u. FIERZ (C. 1927. II. 2455) beschriebenen 1-Amino-4-brom-2-methylantrachinon aus. Dessen leicht isolierbares Diazoniumsulfat liefert mit wss. KJ ein Diazoniumjodid, welches bald in das



bräunlichgelbe 1-Jod-4-brom-2-methylantrachinon übergeht. Mit  $\text{KSCN}$  erhält man dagegen unter gleichzeitigem Austausch des Br 1,4-Dirhodan-2-methylantrachinon. Mit sd. A. schließlich liefert das Diazoniumsulfat 4-Brom-2-methylantrachinon (II). — In II ist das Br recht reaktionsfähig. Es kann zwar nicht direkt mittels  $\text{NH}_3$ , wohl aber auf dem Umweg über das *p*-Toluolsulfamidderiv. gegen  $\text{NH}_3$  ausgetauscht werden. Desgleichen gelingt der Austausch gegen den *p*-Toluidinrest, während mit Anilin nur harzige Prodd. entstehen. Ferner läßt sich II mittels des Verf. von ULLMANN u. BINCER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 49 [1916]. 747) in 4-Chlor-2-methylantrachinon überführen: Austausch des Br gegen SH (Prod. nicht isoliert), Oxydation zum Disulfid u. weiter zur Sulfonsäure, Behandlung dieser mit naszierendem Cl. Ersatz des Br in II durch OH ist dagegen nicht gelungen. — Läßt man auf II in Nitroblz. Cu einwirken, so entsteht 3,3'-Dimethyl-1,1'-diantrachinonyl, welches zum 3,3'-Dimethylhelianthron (III) reduziert bzw. kondensiert werden kann. — Das sodann dargestellte 4-Brom-2-[dibrommethyl]-anthrachinon reagiert wegen seiner Schwerlöslichkeit mit NaJ in Aceton kaum, u. letzteres kann nicht durch höher sd. Ketone ersetzt werden, weil in diesen die Löslichkeit des NaJ geringer ist u. zudem mit steigender Temp. stark abnimmt. Behandelt

man genannte Verb. mit Cu, so wird auch das kernständige Br herausgenommen, u. es entsteht 4,4'-Dianthraflavin (IV), welches zugleich die Eig. der Anthraflavone u. 1,1'-Dianthrachinonyle besitzt. Im Gegensatz dazu liefert 4-Chlor-2-[dibrommethyl]-anthrachinon mit Cu unter Erhaltung des Cl 4,4'-Dichloranthraflavin. — Das oben erwähnte 1,4-Dirhodan-2-methylantrachinon wird durch alkoh. KOH in das Salz des sehr oxydablen u. daher nicht isolierten 1,4-Dimercapto-2-methylantrachinons übergeführt, welches durch einige Äther charakterisiert wurde. Ferner wurde das Dirhodanid zur Disulfonsäure oxydiert u. diese durch naszierendes Cl in 1,4-Dichlor-2-methylantrachinon übergeführt. Dessen  $\omega$ -Dibromderiv. reagiert nicht mit NaJ-Lsg. u. liefert mit Cu ein offenbar hochmolekulares Prod. Die beiden Cl konnten gegen NH<sub>3</sub> ausgetauscht werden.



Versuche. 1-Jod-2-[dibrommethyl]-anthrachinon, C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>J. Lsg. von 1-Jod-2-methylantrachinon (SCHOLL, Ber. Dtsch. chem. Ges. 40 [1907], 1696) in Nitroblz. bei 160—170° allmählich mit 5 Atomen Br in Nitroblz. versetzen, bis zur beendeten HBr-Entw. erhitzen. Rohprod. enthält Monobromderiv. Grüngelbe Ndeln aus Eg., F. 210°. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. gelb. — [1-Jod-2-anthrachinonylmethyl]-pyridiniumbromid, C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>J·CH<sub>2</sub>·NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>·Br. Voriges Rohprod. mit Pyridin kochen, nach Erkalten isolierten Nd. mit h. W. ausziehen. Gelbliche Nadelchen aus W., der folgenden Verb. gleichend. — [1-Nitro-2-anthrachinonylmethyl]-pyridiniumbromid, C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Br. Aus 1-Nitro-2-[brommethyl]-anthrachinon (LOCHER u. FIERZ, l. c.) oder rohem Dibrommethylderiv. wie vorst. Nadelchen aus W. (Kohle, F. 262—269° (Zers.), unl. in A., Ä., Aceton, Amylalkohol, zl. in Eg., l. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (gelb) u. h. HCl, mit W. nicht fällbar. Wird durch NaOH, sd. NH<sub>4</sub>OH oder KCN unter Pyridinabspaltung verschmiert. Das Br ist durch andere Ionen ersetzbar, die Salze krystallisieren gut. — 5,6,7,8,5',6',7',8'-Octachloranthraflavin, C<sub>30</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>8</sub> (I). Aus 5,6,7,8-Tetrachlor-2-[dibrommethyl]-anthrachinon mit Naturkupfer C in sd. Nitroblz. (2 Stdn.). Rohprod. mit h. verd. HNO<sub>3</sub> digerieren, mit verd. NH<sub>4</sub>OH waschen, mit Nitroblz. auskochen. Gelbes Pulver, F. oberhalb 300°, meist unl., wl. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (gelblich). Hydrosulfitküpe tief blautrot, Färbung auf Baumwolle grünstichig gelb.

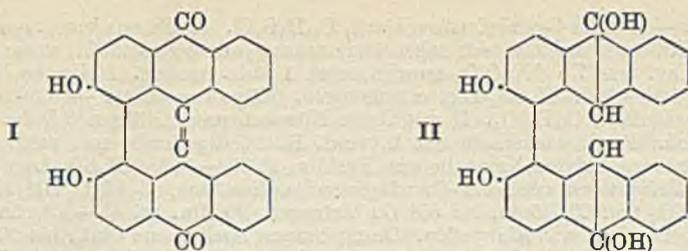
4-Brom-2-methylantrachinon, C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>Br (II). Lsg. von 1-Amino-4-brom-2-methylantrachinon in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit ca. 30° w. Lsg. von NaNO<sub>2</sub> in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzen (Temp. nicht über 40°), nach Erkalten in viel A. eintragen, wobei das gelbliche Diazoniumsulfat ausfällt, ca. 1 Stde. kochen, A. mit Dampf abblasen, Rohprod. im Soxhlet mit Chlf. ausziehen, in dem die Verb. zl. ist. Nadeln aus Eg., Acetanhydrid, Amylalkohol, Pyridin oder Lg., F. 199—200°. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. gelb. — 4-[p-Toluolsulfamido]-2-methylantrachinon, C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>NS. Aus II, p-Toluolsulfamid, Na-Acetat u. Spur Cu-Acetat in sd. Amylalkohol (10 Stdn.), Rohprod. mit A. u. h. W. waschen. Braune Nadeln aus Amylalkohol, F. 232—233°. — 4-Amino-2-methylantrachinon, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N. Voriges mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 45 Min. auf W.-Bad erwärmen, auf Eis gießen. Braunrote Nadeln aus Lg., F. 193°. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. citronengelb. Küpe orangefrot. — 4-p-Toluidino-2-methylantrachinon, C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N. Durch 3-std. Kochen von II mit p-Toluidin u. K-Acetat. Violettschwarze, metallglänzende Blättchen aus Eg., F. 174—175°. Lsgg. violettrot. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. olivgrün. — 2,2'-Dimethyldianthrachinonyl-4,4'-disulfid. II mit krystall. Na<sub>2</sub>S in 80%ig. A. 5—6 Stdn. kochen, nach Zusatz von W. filtrieren, Rückstand erneut mit Na<sub>2</sub>S umsetzen, in die h. violettrote Lsg. Luft bis zur Entfärbung einleiten. Olivgelbes, swl. Pulver. — 2-Methylantrachinon-4-sulfonsäure, C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>S + 2 H<sub>2</sub>O. Voriges in schwach sd. konz. HNO<sub>3</sub> eintragen, nach Aufkochen zur Trockne verdampfen, in h. W. aufnehmen, mit konz. HCl ansäuern, einige Tropfen NaClO<sub>3</sub>-Lsg. zugeben, h. Filtrat mit gesätt. KCl-Lsg. fällen. Das K-Salz, C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>SK, bildet gelbliche Nadeln aus W. In das Ba-Salz überführen, dieses mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zerlegen, eingengte Lsg. mit konz. HCl fällen. Gelbliche Nadelchen aus starker HCl. Na-Salz II., Ba- u. Pb-Salz

wl. in k. W. — 4-Chlor-2-methylantrachinon,  $C_{15}H_9O_2Cl$ . In die wie vorst. gewonnene, mit konz. HCl versetzte Lsg. der rohen Sulfonsäure (aus 5 g Disulfid) unter Kochen u. Rühren Lsg. von 7,5 g  $NaClO_3$  tropfen, noch 1 Stde. kochen. Hellgelbe Krystalle aus Eg., F. 186—188°.  $H_2SO_4$ -Lsg. citronengelb. Küpe orangefarben. — 3,3'-Dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl,  $C_{30}H_{18}O_4$ . II mit Cu in Nitroblz. unter Rühren 3 Stdn. kochen, mit Bzl. verd., Prod. wiederholt mit h. verd.  $HNO_3$  digerieren, mit verd.  $NH_4OH$  waschen. Braunes Pulver, Krystalle aus Pyridin, F. 354—355°.  $H_2SO_4$ -Lsg. gelb. — 3,3'-Dimethylhelianthron oder 3,3'-Dimethylmesobenzdianthron,  $C_{30}H_{18}O_2$  (III). Voriges in konz.  $H_2SO_4$  von 60° lösen, bei 55° Cu eintragen, 20 Min. bei 45—50° rühren, absaugen, tiefgrüne Lsg. auf Eis gießen. Orangebraune Nadeln aus Chlf., bis 300° nicht schm. Lsgg. gelb, meist stark grün fluoreszierend. — 4-Brom-2-[dibrommethyl]-anthrachinon,  $C_{16}H_7O_2Br_3$ . In Lsg. von II in Nitroblz. bei 150—160° in 6—7 Stdn. Lsg. von 5 Atomen Br in Nitroblz. tropfen, bis zur beendeten HBr-Entw. erhitzen. Grün gelbe Blättchen aus Eg. u. Amylalkohol, F. 214—215°.  $H_2SO_4$ -Lsg. gelb. — 4,4'-Dianthraflavon,  $C_{60}H_{26}O_8$  (IV). Aus vorigem mit Cu in sd. Nitroblz. wie oben, Rohprod. mit Pyridin auskochen. Bräunlichgelbes, unl. Pulver, F. oberhalb 300°. Rote  $H_2SO_4$ -Lsg. wird beim Erwärmen mit Cu grün (Helianthronrk.). Küpe rot, Färbung auf Baumwolle bräunlichgelb. — 4-Chlor-2-[dibrommethyl]-anthrachinon,  $C_{16}H_7O_2ClBr_2$ . Aus 4-Chlor-2-methylantrachinon wie oben, bis auf 170° erhitzen. Gelbliche Nadelchen aus Eg., lange Nadeln aus Pyridin, F. 223—224°. Lsg. in Nitroblz. tiefblau, in  $H_2SO_4$  gelb. Küpe orangefarben. — 4,4'-Dichloranthraflavon,  $C_{30}H_{14}O_4Cl_2$ . Aus vorigem mit Cu in sd. Nitroblz. (1 Min.), letzteres mit Aceton entfernen. Gelbes Pulver, nicht bis 300° schm.  $H_2SO_4$ -Lsg. kirschrot, mit Cu nicht grün, bei ca. 100° gelb, grün fluoreszierend. Küpe weinrot, Färbung auf Baumwolle grünstichig gelb.

1,4-Dirhodan-2-methylantrachinon,  $C_{17}H_9O_2N_2S_2$ . 1-Amino-4-brom-2-methylantrachinon wie oben diazotieren, auf Eis gießen, Diazoniumsulfat absaugen, in W. lösen, KSCN-Lsg. zugeben. Das rote Diazoniumrhodanid geht beim Stehen, Erwärmen, Einleiten von Dampf, auch im Sonnenlicht in genannte Verb. über. Olivgrüne Nadelchen aus Eg., F. 250—251°.  $H_2SO_4$ -Lsg. orangefarben, mit W. roter Nd. — 1,4-Di-[äthylmercapto]-2-methylantrachinon,  $C_{19}H_{18}O_2S_2$ . Voriges nach Anteigen mit A. mit wss.-alkoh. KOH  $\frac{3}{4}$  Stdn. kochen, filtrierte blaugrüne Lsg. (K-Salz des Dimercaptans) mit  $C_2H_5Br$  kochen, Rohprod. mit Eg. auskochen. Rotes Pulver, aus Toluol, F. 195—205°.  $H_2SO_4$ -Lsg. bordeauxrot. Küpe orangefarben. — 1,4-Di-[benzylmercapto]-2-methylantrachinon,  $C_{29}H_{22}O_2S_2$ . Ebenso mit Benzylchlorid. Rotbraun, aus Toluol-Lg. — 2-Methylantrachinon-1,4-disulfonsäure,  $C_{15}H_9O_8S_2 + 3H_2O$ . Aus dem Dirhodanid mit konz.  $HNO_3$ , wie oben für die 4-Sulfonsäure angegeben. Das Dikaliumsalz,  $C_{15}H_8O_8S_2K_2$ , bildet gelbliche Krystalle aus W. Darst. der freien Säure nicht über das Salz, sondern durch Reinigen mit Tierkohle, Verdampfen, Aufnehmen in sehr wenig W., Zusatz von A. u. Ä. Weißes Pulver. — 1,4-Dichlor-2-methylantrachinon,  $C_{15}H_9O_2Cl_2$ . Aus voriger, wie für 4-Chlor-2-methylantrachinon angegeben. Hellgelbe Nadelchen, F. 185—186°.  $H_2SO_4$ -Lsg. orange gelb. Küpe orangefarben. — 1,4-Dichlor-2-[dibrommethyl]-anthrachinon,  $C_{15}H_6O_2Cl_2Br_2$ . Aus vorigem wie oben. Gelbe Nadeln aus Eg., F. 180—181°.  $H_2SO_4$ -Lsg. gelb. Küpe orangefarben. — 1,4-Di-[p-toluolsulfamido]-2-methylantrachinon,  $C_{29}H_{24}O_6N_2S_2$ . Aus vorvorigem wie oben. Aus Amylalkohol orange gelb, F. 206—207°. — 1,4-Diamino-2-methylantrachinon. Aus vorigem wie oben. Aus Eg., F. 246—248°, ident. mit der von LOCHER u. FIERZ (l. c.) beschriebenen Verb. (Helv. chim. Acta 12. 71—99. 1/2. Basel, Univ.)

## LINDENBAUM.

Richard Walter Hardacre und Arthur George Perkin, Reduktionsprodukte der Oxyanthrachinone. X. (VIII. vgl. CROSS, PERKIN, C. 1927. II. 1569.) 3-Oxyanthranol gibt bei milder Oxydation ein Dioxydianthron, das in ein Dioxyhelianthron übergeführt werden kann. Dieses liefert mit Jod in Pyridin ein Joddioxyhelianthron (HALLER u. PERKIN, C. 1924. I. 2779; PERKIN u. YODA, C. 1926. I. 655). Das Dioxyhelianthron war als 2,7'-Dioxyhelianthron, das Jodderiv. als 8'-Jod-2,7'-dioxyhelianthron (früher als 5'-Jod-3,6'-dioxyhelianthron bezeichnet) formuliert worden. Es ergab sich durch die vorliegenden Unters., daß in Wirklichkeit 2,2'-Dioxyhelianthron (I) u. 3-Jod-2,2'-dioxyhelianthron vorliegen. Die Konst. von I (u. seinen Vorprodd.) ergab sich aus der Synthese des durch Oxydation von I mit  $CrO_3$  entstehenden 2,2'-Dioxy-1,1'-dianthrachinonyls, die Konst. der Jodverb. aus der Tatsache, daß ihre Diacetylverb. im Sonnenlicht in 3-Jod-2,2'-diacetylnaphthadanthron übergeht, während nach der früheren Formulierung bei diesem Rinschluß eine jodfreie Substanz entstehen müßte.

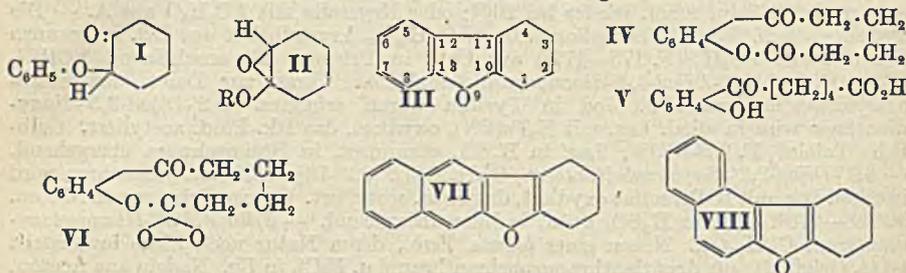


Versuche. *3,3'-Dijod-2,2'-diacetoxyhelianthron*,  $C_{26}H_{16}O_6J_2$ . Aus *2,2'*-Diacetoxyhelianthron u. Jod in sd. Pyridin; man gießt in angesäuerte  $NaHSO_4$ -Lsg. u. wiederholt die Behandlung mit Jod. Das Rk.-Prod. wird in Pyridinlsg. acetyliert. Orange Prismen aus Aceton. F. 268—270° (Zers.). L. in  $H_2SO_4$  mit grüner, rasch in Blau übergehender Farbe. Abspaltung der Acetyle mit  $H_2SO_4$  u. Essigsäure oder besser mit Diäthylamin in Pyridin gibt *3,3'-Dijod-2,2'-dioxyhelianthron*. Grünschimmernde Blättchen. Wl. in den üblichen Mitteln. Lsg. in  $H_2SO_4$  blau, Hydrosulfitküpe grün. — *3,3'-Dibrom-2,2'-diacetoxyhelianthron*. Aus *2,2'*-Diacetoxyhelianthron u. Br in Pyridin. Orangefarbene, prismat. Nadeln aus Acetanhydrid. F. 293—296°. Lsg. in  $H_2SO_4$  blau. — *3-Jod-2,2'-diacetoxyanthradianthron*. Aus 1 g *3-Jod-2,2'-diacetoxyhelianthron* in 1500 ccm Bzl. im Sonnenlicht; die Fluorescenz der Lsg. verschwindet allmählich; es scheiden sich fast farblose Nadeln aus. F. > 340°. Lsg. in  $H_2SO_4$  rot. Gibt bei starkem Erhitzen Jod ab. — *1,3-Dibrom-2-oxyanthracinon*,  $C_{14}H_6O_3Br_2$ . Aus *2-Oxyanthracinon* u.  $NaOBr$ -Lsg. Mkr. gelbe Nadeln aus A. F. 216—217°. *Acetylverb.*,  $C_{16}H_8O_4Br_2$ . Gelbe Nadeln aus Essigsäure. F. 195°. *Methyläther*,  $C_{15}H_6O_3Br_2$ . Schwach gelbe Nadeln aus Bzl. F. 226—227°. — *3-Bromalizarin*. Aus *1,3-Dibrom-2-oxyanthracinon*,  $NaOH$  u. W. bei 200°. *Diacetylverb.*, Nadeln. F. 201—202°. — *1-Brom-2-oxyanthracinon*,  $C_{14}H_6O_3Br$ . Aus *2-Oxyanthracinon* u. Br in  $NaOH$ . Gelbe Würfel aus A. F. 185—187°. Isolierung über die *Acetylverb.*,  $C_{16}H_8O_4Br$ , gelbe Stäbchen aus Aceton. F. 182—183°. *Methyläther*,  $C_{15}H_6O_3Br$ . Nadeln. F. 247°. *Benzoylverb.*,  $C_{21}H_{11}O_4Br$ . Gelbe Nadeln aus Bzl., F. 229—230°. — *2,2'-Diacetoxy-1,1'-dianthracinonyl*. Aus *1-Brom- oder 1-Chlor-2-benzoyloxyanthracinon* durch Erhitzen mit Cu-Pulver in Naphthalin. Das Rk.-Prod. wird mit methylalkoh. KOH hydrolysiert u. mit Acetanhydrid u. Pyridin acetyliert. Gelbe Tafeln aus Acetanhydrid. F. 278 bis 279°. Lsg. in  $H_2SO_4$  scharlachrot, wird langsam schwarz. Verss., die Darst. in Tetralinlsg. vorzunehmen, liefern Benzoyloxyanthracinon. — *1-Chlor-2-methoxyanthracinon*. Gelbe Nadeln aus A. F. 223—224°. Bleibt beim Erhitzen mit Cu-Pulver in Nitrobenzol unverändert. — *1-Chlor-2-benzoyloxyanthracinon*. Gelbe Nadeln aus Bzl. F. 228—230°. — *2,2'-Dioxy-1,1'-dianthranolyl*,  $C_{28}H_{18}O_4$  (II). Aus *2,2'-Dioxy-1,1'-dianthracinonyl* u. Zinkstaub in wss.  $NH_3$ ; gleichzeitige Bldg. von *3-Oxyanthranol* wird vermieden, wenn der Zinkstaub auf einmal zugesetzt wird. Gelbe Würfel. Wird bei 270° schwarz, schm. unscharf bei ca. 290°. Fast unl. in den üblichen Mitteln; l. in Alkali gelb. Ll. in sd. Nitrobenzol unter Übergang in *2,2'-Dioxyhelianthron* (*Diacetat*, F. 277°). *Tetraacetylverb.*,  $C_{36}H_{28}O_8$ . Gelbe Prismen aus A. + Eg. F. 267—268°. Zwl. in  $H_2SO_4$  (schwach gelb). Oxydation mit  $CrO_3$  in Eg. liefert *2,2'-Diacetoxy-1,1'-dianthracinonyl* (F. 275—277°). — *3,9-Diacetoxyanthracen* (*Diacetat* des *3-Oxyanthranols*),  $C_{18}H_{14}O_4$ . Nadeln aus A. F. 157—158°. — Red. von *Dioxydianthracinonyl* mit  $SnCl_2$  u. HCl liefert *Dioxydianthranolyl* u. etwas *Dioxyhelianthron*, wahrscheinlich auch *3-Oxyanthranol*. — *Chloroxyanthranol*,  $C_{14}H_6O_2Cl$ . Aus *1-Chlor-2-oxyanthracinon* in  $H_2SO_4$  mit Al-Pulver. Grünlichgelbe Prismen aus Essigsäure. F. 230°. *Diacetylverb.*,  $C_{15}H_6O_3Cl$ . Hellgelbe Würfel aus A. + Eg. F. 167—168°. — *3-Jod-2-oxyanthracinon*,  $C_{14}H_6O_3J$ . Aus *2-Oxyanthracinon* u. Jod in Pyridin. Gelbe Nadeln aus A. F. 278—279°. Gibt mit Alkali bei 200° *Alizarin*. *Acetylverb.*,  $C_{16}H_8O_4J$ . Gelbe Nadeln aus Essigsäure. F. 224—225°. *Methyläther*,  $C_{15}H_6O_3J$ . Gelbe Nadeln aus Bzl. F. 228—229°. Beim Erhitzen mit  $CH_3ONa$  auf 110° entsteht *2-Methoxyanthracinon*. gelbe Nadeln aus A., F. 196°. — *3-Amino-2-oxyanthracinon* (?),  $C_{14}H_6O_3N$ . Aus *3-Jod-2-oxyanthracinon*, konz.  $NH_3$  u. etwas Cu bei 160—180°. Rötlichbraune, metallglänzende Blättchen aus A. Zers. sich oberhalb 300° ohne bestimmten F. Lsg. in  $H_2SO_4$  gelb. Verss. zum Diazotieren u. Verkothen schlugen fehl; beim Diazotieren entsteht anscheinend ein Diazoxyd. — *3-Jod-2-benzoyloxyanthracinon*,  $C_{21}H_{11}O_4J$ .

Gelbe Tafeln aus Bzl. F. 185°. Gibt beim Erhitzen mit Naphthalin u. Kupferpulver nach Verseifen u. Acetylieren 3,3'-Diacetoxy-2,2'-dianthrachinonyl,  $C_{32}H_{18}O_6$ , Nadeln aus Bzl., F. 315°, Lsg. in  $H_2SO_4$  orange; verschieden in 2,2'-Diacetoxy-1,1'-dianthrachinonyl (HALER u. PERKIN, l. c.), das bei 278—279° schm. u. sich in  $H_2SO_4$  rot (in violett-schwarz übergehend) löst. — 2-Jod-3-oxyanthranol,  $C_{11}H_9O_3J$ . Aus 3-Jod-2-acetoxyanthrachinon u. Al in  $H_2SO_4$ . Tafeln aus Aceton. F. 239—240°. *Diacetylverb.*,  $C_{18}H_{15}O_4J$ . Nadeln aus A.-Eg. F. 196°. — Liefert mit  $FeCl_3$  in Eg. bei 100° 2,2'-Dijod-3,3'-dioxydianthron,  $C_{28}H_{16}O_4J_2$ , gelbe Nadeln, F. 267—268°; gibt mit Acetanhydrid u.  $H_2SO_4$  2,2'-Dijod-3,3'-diacetoxydianthron,  $C_{32}H_{20}O_6J_2$  (Tafeln aus Acetanhydrid, F. 227—228°, Lsg. in  $H_2SO_4$  gelb), mit Acetanhydrid u. Pyridin die *Tetraacetylverb. des 2,2'-Dijod-3,3'-dioxydianthrans*,  $C_{36}H_{24}O_8J_2$ . Krystalle aus Acetanhydrid, F. 293—295°; gelbe Prismen mit  $2 C_3H_6O$  aus Aceton, schm. bei 200—220°, erstarrt bei 260° u. schm. wieder bei 290°; oder Krystalle mit  $1 C_2H_6O$  aus A. — Die *Tetraacetylverb. des 3,3'-Dioxydianthrans*,  $C_{36}H_{26}O_8$ , krystallisiert aus Bzl. in braunen Prismen mit  $1 C_6H_6$  (F. 175—177°) aus Chlf. in Prismen mit anscheinend  $1 CHCl_3$  (F. 161°). — 2,2'-Dijod-3,3'-diacetoxydianthrachinon. Verss. zur Darst. aus Tetraacetyldijodanthranol u. Jod in Pyridin waren erfolglos. 2,2'-Dijod-3,3'-dioxydianthron wird in alkal. Lsg. mit  $K_3Fe(CN)_6$  oxydiert, das Rk.-Prod. acetyliert. Gelbliche Tafeln. F. 306—308°. Lsg. in  $H_2SO_4$  carminrot, in Braunschwarz übergehend. — 3,3'-Dijod-2,2'-diacetoxyhelianthron,  $C_{32}H_{18}O_6J_2$ . 2,2'-Dijod-3,3'-dioxydianthron wird in alkal. Lsg. mit K-Persulfat oxydiert, das Prod. acetyliert. Orange Prismen aus Aceton. F. 268—270°. Lsg. in  $H_2SO_4$  grün, in blau übergehend. — 3,4,6,3',4',6'-Hexaacetoxydianthron,  $C_{40}H_{30}O_{14}$ . Neben einer *blauen Verb.*, deren Natur noch nicht festgestellt ist (s. Original), aus Acetylanthrapurpurinanthranol u.  $FeCl_3$  in Eg. Nadeln aus Aceton. F. 250—251°. Die blaue Verb. entsteht anscheinend auch aus dem Hexaacetyldianthron u. sd. alkoh.  $H_2SO_4$ . — 3,4,6,3',4',6'-Hexaoxydianthron. Aus Anthrapurpurinanthranol u.  $H_2O_2$  in alkoh.-wss. NaOH. Schwach grünes, amorphes Pulver. Wird bei 140° dunkel, bei 240° schwarz, hat keinen bestimmten F. Sehr leicht oxydierbar. Beim Kochen der gelben Lsg. in Aceton entsteht *Anthrapurpurin*, das auch bei allen Oxydationsverss. erhalten wird, so daß das entsprechende Dianthrachinon u. Helianthron nicht zugänglich waren. Behandlung des Dianthrons mit Diazomethan liefert einen *Methyläther*, Nadeln, F. 215—216°. — 3,4,6,9,3',4',6',9'-Octaacetoxydianthranol,  $C_{44}H_{34}O_{16}$ . Aus 3,4,6,9-Tetraacetoxyanthracen in Eg. im Sonnenlicht. Krystalle aus Eg. F. 239 bis 240°. (Journ. chem. Soc., London 1929. 180—93. Jan. Leeds, Univ.) OSTERTAG.

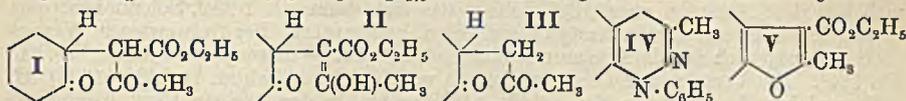
F. Ebel, *Synthese und Abbau in der Reihe des Tetrahydrodiphenylenoxyds*.  $\alpha$ -Chlorcyclohexanon reagiert mit Na-Phenolat in indifferenten Lösungsm. oder überschüssigem Phenol unter NaCl-Abspaltung u. Bldg. einer Verb. von der Zus. des Äthers I. Unter stärkeren Bedingungen anhydriert sich das Zwischenprod. zum *Tetrahydrodiphenylenoxyd* (III). Phenol kann durch seine Derivv., Naphthol usw. vertreten werden, während Substitution im Cyclohexanern die Rk. ungünstig beeinflusst; z. B. reagiert Chlorcampher nicht. Im allgemeinen muß zuerst das Zwischenprod. dargestellt u. dann durch W.-abspaltende Mittel cyclisiert werden. Nur beim Phenol selbst kommt man in einer Phase zum Ziel. Die Rk. verläuft auffallend: Bei nicht über 84° scheidet sich schnell kolloidales NaCl ab, u. man kann jetzt durch Zusatz von starkem Alkali, Dampfdest. u. Ausäthern das Zwischenprod. isolieren; oberhalb 84° färbt sich die Gallerte plötzlich an einem Punkte u. von hier durch die ganze M. rot, u. es bildet sich unter starker HCl-Entw. III. Der HCl stammt aus dem kolloidalen NaCl, welches durch das Phenol zers. wird. — Das Zwischenprod. besitzt übrigens nicht die Eigg. des Äthers I, denn es liefert kein Semicarbazon u. mit Phenylhydrazin unter Abspaltung des  $C_6H_5$  das *Osazon des Cyclohexanonolons*, schließt sich also den entsprechenden Methyl- u. Äthylverb. von KÖTZ an, welche BERGMANN u. GIERTH (C. 1926. II. 569) als Lactolide (II) formulieren, unterscheidet sich jedoch von diesen darin, daß es in gefrierendem Bzl. nicht di-, sondern monomolekular auftritt. Offenbar wird durch die stärkere Valenzbeanspruchung des  $C_6H_5$  die Wrkg. der Nebenvalenzen aufgehoben. Die Formulierung II schließt die Kondensation zu III nicht aus, da die Lactolide durch saure Agenzien zu den Ketonäthern isomerisiert werden. — III ist schon von HÖNIGSCHMID (Monatsh. Chem. 23 [1902]. 829) u. MAYER u. KRIEGER (C. 1922. III. 621) durch Red. von Diphenylenoxyd erhalten worden, aber anscheinend nicht ganz rein. Es läßt sich am besten durch ein leicht darstellbares *Nitroderiv.* identifizieren, ist gegen naszierenden H beständig, wird durch H in Ggw. von Pt-Pd-Mohr zu dem von V. BRAUN (C. 1923. I. 595) beschriebenen *Hexahydrodiphenylenoxyd*

hydriert u. durch S bei 200—260° zu *Diphenylenoxyd* dehydriert. Die Lage der Doppelbindung im hydroaromat. Kern wurde durch Ozonisierung bewiesen, welche die von v. BRAUN (l. c.) beschriebene  $\delta$ -*Salicylvaleriansäure* (V) ergab, gebildet durch Hydrolyse des nicht faßbaren Lactons IV. Daneben entsteht reichlich *Peroxyd* VI, dessen Bldg. jedoch durch Zusatz von sehr wenig Br völlig unterdrückt werden kann. V liefert leicht ein *Dibromderiv.*, wahrscheinlich mit Br in 3 u. 5, da dasselbe durch sd. konz.  $\text{HNO}_3$  zu Pikrinsäure u. anscheinend Adipinsäure zers. wird. Bei verstärkter Bromierung tritt völliger Abbau ein. — Für die aus  $\beta$ -Naphtholnatrium erhaltene cycl. Verb. kommt Formel VII oder VIII in Frage. VIII ist wegen der reaktionsfähigen  $\alpha$ -Stellung des Naphthalins wahrscheinlicher. Die Dehydrierung ist nicht gelungen, jedoch deutet das Auftreten einer grünlichblauen Fluorescenz auf die Bldg. von Brasan hin. Die lineare Formel des letzteren scheint daher noch nicht gesichert.



Versuche.  $\alpha$ -Chlorcyclohexanon. In Gemisch von 100 g Cyclohexanol, 150 g  $\text{CaCO}_3$  u. 150 g W. unter starkem Rühren bei 30—35° Cl einleiten, nach ca. 2 Stdn. vorhandene  $\text{HOCl}$  mit Thiosulfat entfernen, absaugen, Filtrat gründlich ausäthern, Kalknd. in  $\text{HCl}$  lösen, ebenfalls ausäthern, äth. Lsgg. mit  $\text{NaHCO}_3$  entsäuern usw. Ausbeute 60%. Kp. 84—85°, wenig haltbar, erzeugt Übelbefinden, vorübergehende Blindheit, Ekzeme. — *Phenylactolid des Cyclohexanolons*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$  (nach II). Voriges in  $\text{PAe.}$ , Toluol oder Phenol mit 1 Mol.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{ONa}$  15 Min. schütteln,  $\text{NaCl}$  in verd. Alkali lösen, ausäthern, im Vakuum dest. (Kp. 160—170°). Strahlige Krystalle aus Lg., F. 64,5°, ll., auch in h. W. Durch  $\text{HCl}$ -Gas oder konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Übergang in III. — *Cyclohexanolonphenylosazon*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_4$ , gelbe Nadeln, F. 152—153°. — *Tetrahydrodiphenylenoxyd*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}$  (III). Chlorcyclohexanon u. 0,8 Mol.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{ONa}$  in dest. Phenol bis zur beendeten  $\text{HCl}$ -Entw. auf 120° erhitzen, stark alkalisieren, dest., Destillat ausäthern usw. Schwach riechendes Öl, Kp. 142° (im Vakuum),  $\text{D}_{17}^{20} 1,0962$ ,  $n_{\text{D}}^{24} = 1,56955$ .  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. rot, mit W. violetter Nd. Mit Br violette Färbung u.  $\text{HBr}$ -Entw. *Pikrat*, aus Lg., F. 91°. — *Nitroderiv.*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ . Mit 1 Teil einer 33%<sub>ig</sub> Lsg. von  $\text{HNO}_3$  in Eg. bei Raumtemp., nach einigen Min. Erstarrung. Hellgelbe Nadeln aus A., F. 120,5°, am Licht Braunfärbung.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. blutrot mit bläulichem Stich. — *o-Methoxyphenylactolid des Cyclohexanolons*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3$ . Chlorcyclohexanon u. 0,95 Mol.  $\text{Na-Guajacolat}$  in Toluol 2 Stdn. kochen, weiter wie oben. Nadeln oder Prismen aus  $\text{PAe.}$ , F. 67,5°. *Semicarbazon*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2$ , F. 159°. Mit Phenylhydrazin entsteht wieder obiges Osazon. — *8-Methoxy-1,2,3,4-tetrahydrodiphenylenoxyd*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2$ . Voriges in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 Stde. stehen lassen, mit W. verd., mit Dampf übertreiben. Nadeln aus A., F. 39,5°. —  $\beta$ -Naphthyllactolid des Cyclohexanolons,  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$ . Mit  $\beta$ -Naphtholnatrium in sd. Toluol, Filtrat vom  $\text{NaCl}$  nach Zusatz des gleichen Vol. A. mit  $\text{CaCl}_2$  schütteln. Nadeln aus A., F. 135°. — *Tetrahydrophenylnaphthylenoxyd*,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$  (VII oder VIII). Aus vorigem in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 Stde.), nach Zusatz von W. ausäthern. Reinigung über das *Pikrat*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}_3$ , rote Nadeln aus A., F. 145°, welches mit Soda zerlegt wird. Nadeln aus A., F. 60°. —  $\delta$ -*Salicylvaleriansäure*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$  (V). III in  $\text{CCl}_4$  nach Zusatz von sehr wenig Eg. u. Spur Br ozonisieren,  $\text{CCl}_4$  verjagen, Öl mehrfach mit W. auskochen. Lange Krystallhaare, F. 90°, mit W.-Dampf flüchtig, stark sauer. Mit  $\text{FeCl}_3$  violett. — *Dibromderiv.*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Br}_2$ . Wird wie Tribromphenol dargestellt. Gelbliche Nadeln aus verd. A., F. 128,4°. Alkal. Lsg. tiefgelb. Nicht acylierbar, beständig gegen 25%<sub>ig</sub>  $\text{NaOH}$  bei 110°,  $\text{CrO}_3$  in sd. Eg., völlig zers. durch  $\text{KMnO}_4$  in h. Bzl. — *Peroxyd des  $\delta$ -Salicylvaleriansäurelactons*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4$  (VI). Durch Ozonisierung von III ohne Br. Aus Eg., F. 191° (Zers.), meist unl. in der Flamme verpuffend. Keine  $\text{FeCl}_3$ -Färbung. Indifferent gegen  $\text{HJ}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SnCl}_2$ . (Helv. chim. Acta 12. 3—16. 1/2.)

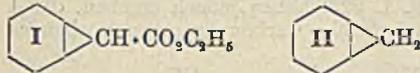
**F. Ebel, F. Huber und A. Brunner**, *Über Abkömmlinge des Bz-Tetrahydrocumarons*. Diese wurden dargestellt, um zu erfahren, ob der Benzolkern für die Beständigkeit des Tetrahydrodiphenylenoxydsystems (vorst. Ref.) erforderlich ist. —  $\alpha$ -Cyclohexanonylacetessigester,  $C_7H_{18}O_3$  (I u. II). Unter Toluol sehr feinverteiltes Na langsam mit Acetessigester (in Toluol) versetzen, unter Rühren bis zur Lsg. des Na kochen, Chlorcyclohexanon (vorst. Ref.) eintropfen, aus Filtrat Toluol im Vakuum entfernen. Hellgelbes, eigentümlich riechendes Öl, Kp.<sub>1,5</sub> 110—113°. Gibt frisch ganz schwache, nach 24 Stdn. jedoch starke  $FeCl_3$ -Färbung. Jetzt sd. nur ein Teil (I) bei obiger Temp., der Rest (II) zeigt Kp.<sub>1,5</sub> 119—122° u. gibt sofort starke  $FeCl_3$ -Rk. —



*Acetoncyclohexanon*,  $C_9H_{14}O_2$  (III). Voriges mit 2,5%ig. alkoh. KOH 4—6 Stdn. kochen, mit  $CO_2$  sättigen, verdampfen. Schwach riechendes, bewegliches Öl, Kp. 112° (im Vakuum). Gibt Fichtenspanrk. Wegen starker Verharzung durch das Alkali Ausbeute nur 30%. Daher konnte die Cyclisierung zum Furanderiv. nicht durchgeführt, sondern nur festgestellt werden, daß  $P_2O_5$ ,  $POCl_3$  u.  $H_2SO_4$  tiefgreifend einwirken. — *Cinnolinderiv.*  $C_{15}H_{18}N_2$  (IV). Aus III mit Phenylhydrazin. Violetrote Krystalle aus  $CH_3OH$ , F. 87°. — *2-Methyl-Bz-tetrahydrocumaron-3-carbonsäureäthylester*,  $C_{12}H_{16}O_3$  (V). (I + II) mit 15%ig. wss. HCl unter Rühren 10 Stdn. kochen, über Nacht stehen lassen, mit W. verd., ausäthern. Bewegliche, esterartig riechende Fl., Kp. 134° (im Vakuum). — *Freie Säure*,  $C_{10}H_{12}O_3$ . Mit 7%ig. alkoh. KOH 3 Stdn. kochen,  $CO_2$  einleiten, Filtrat verdampfen, K-Salz mit HCl zerlegen. Nadeln aus PAc., F. 156°, Zers. bei 159°. — Mit sd. 15%ig.  $H_2SO_4$  liefert (I + II) neben V etwas III u. ein Prod. von Kp. 93°, vielleicht 2-Methyl-Bz-tetrahydrocumaron. (Helv. chim. Acta 12. 16—19. 1/2.) LB.

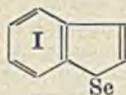
**Fr. Ebel, R. Brunner und P. Mangelli**, *Norcaran*. Das bisher unbekannt *Norcaran* (II) konnte wie folgt erhalten werden: Cyclohexen liefert mit Diazoester *Norcaran*carbonsäureester (I), wenn die Doppelbindung durch Cu-Pulver aktiviert u. die Rk. des Diazoesters mit sich selbst unter Bldg. von hauptsächlich Maleinsäureester dadurch vermieden wird, daß die jeweils vorhandene Menge Diazoester bei ständig großem Überschuß von Cyclohexen immer sehr klein bleibt. I ist leicht zur Säure verseifbar, wobei das Caransystem unverändert bleibt, denn die Säure (F. 97°) ist verschieden von der  $\Delta^1$ -Cyclohexenylessigsäure (F. 38°), Cyclohexyldenessigsäure (F. 91°; F.-Depression 40°) u. Suberencarbonsäure (F. 53°). Die Decarboxylierung der Säure ergab zwar einen KW-stoff von der Zus.  $C_7H_{12}$ , der aber ungesätt. war, u. zwar zeigte die Titrierung mit Benzopersäure u. die Hydrierung (+ Pt) die Ggw. von etwas über 30% eines mit II isomeren Äthylen-KW-stoffs an. Bei der Decarboxylierung wird also das Caransystem teilweise umgelagert. Eine Trennung der KW-stoffe durch Dest. ist wegen der nahen Kpp. unmöglich, gelingt aber durch Überführung des ungesätt. Anteils mittels Benzopersäure in das Oxyd. Das so gewonnene reine II ist gegen die üblichen Agenzien völlig gesätt.

**Versuche.** *Norcaran*carbonsäureäthylester,  $C_{10}H_{16}O_2$  (I). Gemisch von 100 g Cyclohexen u. 5 g Cu-Katalysator (hergestellt durch Fällen einer w. konz.  $CuSO_4$ -Lsg. mit Zn, Waschen mit W. u. A., 15-std. Liegen an der Luft) unter Rückfluß auf 88° erhitzen, unter schnellem Rühren Gemisch gleicher Teile Diazoester u. Ä. zutropfen,



bis 9100 ccm N (20 ccm pro Min.) entwickelt sind, filtrieren, Ester mit Dampf über-treiben (7 Stdn.) usw. Bewegliches, angenehm riechendes Öl, Kp.<sub>18</sub> 109—110°, nach einiger Zeit leichten Hustenreiz veranlassend. — *Freie Säure*,  $C_8H_{12}O_2$ . Mit 7%ig. alkoh. KOH 7 Stdn. kochen,  $CO_2$  einleiten, Filtrat verdampfen, mit Ä. waschen, mit HCl zerlegen. Prismen oder Tafeln aus verd.  $CH_3OH$ , F. 97°, gesätt. gegen Br u.  $KMnO_4$ . Salze meist unl. in W. — *Norcaran*,  $C_7H_{12}$  (II). Ba-Salz aus 6,4 g der vorigen mit 25 g  $BaO$  u. 5 g  $ZnO$  trocken dest. (Mit Natronkalk oder  $NaOC_2H_5$  entstehen viel Zers.-Prodd.) Das erhaltene Gemisch, bewegliche, benzolähnlich riechende Fl., zeigte Kp. 111 bis 112°,  $D_4^{23}$  0,8391,  $n_D^{23} = 1,4544$ ,  $M_D = 31,04$  (ber. 30,13 für II, 31,86 für  $\square$ ). In Chf. mit Benzopersäure 20 Stdn. stehen lassen, Überschuß mit  $NaHSO_3$  zerstören, mit NaOH waschen usw. Kp. 110°. — Für die Mikrohydrierung wird ein App. mit Abbild. angegeben. (Helv. chim. Acta 12. 19—26. 1/2. Zürich, Techn. Hochsch.) LB.

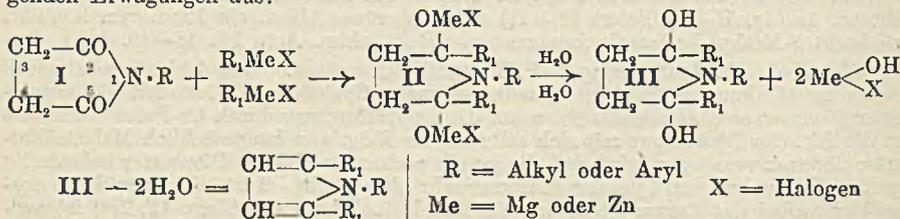
F. P. Mazza und L. Solazzo, *Einwirkung von Acetylen auf Selen*. Vf. läßt reines u. trockenes Acetylen auf Selen einwirken, das auf 250—300° erhitzt ist. Das ölige Rk.-Prod. läßt sich durch fraktionierte Dest. in 2 Fraktionen zerlegen; eine bei 110 bis 115° sd. zeigt alle Eigg. des *Selenophens*, die andere, bei 207—208° sd. erstarrt zu einer krystallin. M. Während der Rk. entwickelt sich H<sub>2</sub>Se. Das höher sd. Prod. ist *Selenonaphthen* (I), von dem bisher nur einige Deriv. bekannt sind, von denen das wichtigste das 3-Oxyselenonaphthen ist, das zum Selenindigo führte (vgl. LESSER, WEISZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. 45 [1912]. 1835). Den Rk.-Mechanismus erklärt Vf. so, daß



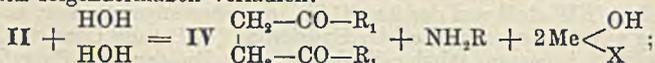
sich aus dem Acetylen zuerst Bzl. bildet, das sich dann mit 1 Mol. Selenophen, dem ersten Prod. der Einw. von Acetylen auf Selen, kondensiert. Der freiwerdende Wasserstoff vereinigt sich mit dem Se zum beobachteten H<sub>2</sub>Se. — *Selenophen*, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>Se, Kp. 113 bis 114°. Die Verb. wurde zuerst gewonnen von FOÀ (Gazz. chim. Ital. 39 [1909]. II. 527), welche allerdings den Kp.<sub>250</sub> 147—148° angibt. In den übrigen Eigg. stimmt die Verb. mit der von FOÀ dargestellten überein. *Selenonaphthen*, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>Se (I), gelblich-weiße, sich fettig anfühlende krystallin. M., mit ekelhaftem Geruch. Aus Bzl. + PAE. hellgelbe nadelförmige Krystalle, F. 53—54°. Wl. in k. A., l. in w. A., sl. in Bzl. u. Essigsäure. — *Pikrat*, goldgelbe Krystalle. (Rend. Accad. Scienze fisiche, mat., Napoli. Serie 3a. 33. 236—39. 1927. Neapel, Univ.) FIEDLER.

R. Lukeš und V. Prelog, *Über die Einwirkung eines aromatischen Grignardreagens auf Methylsuccinimid*. — Die Synthese des 1-Methyl-2,5-diphenylpyrrols. (Chemick Listy 22. 244—54. — C. 1929. I. 525.) GÜNTHER.

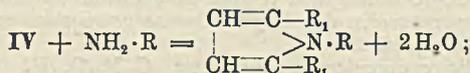
R. Lukeš, *Studien über die Pyrrolone. Theoretischer Teil*. Bei der Darst. der Pyrrolone aus N-substituiertem Succinimid (I) u. Grignardreagens ging Vf. von folgenden Erwägungen aus:



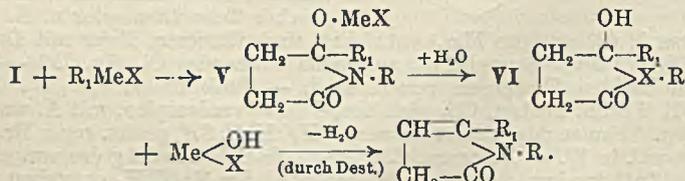
Die Zerlegung von II mit H<sub>2</sub>O kann, wie es bei ähnlichen Grignardprodd. der Fall ist, auch folgendermaßen verlaufen:



das primäre Amin wirkt auf das entstandene  $\gamma$ -Diketon (IV) wieder unter Bldg. eines Pyrrolderiv. ein.



Dieser Umstand veranlaßte Vf., auch von den entsprechenden Ketonen bzgl. Lactonen auszugehen. Die Verss. (vgl. LUKEŠ, C. 1929. I. 523) haben jedoch ergeben, daß I nur ein Mol. Grignard addiert, trotzdem zwei gleiche Carbonylgruppen vorhanden sind:

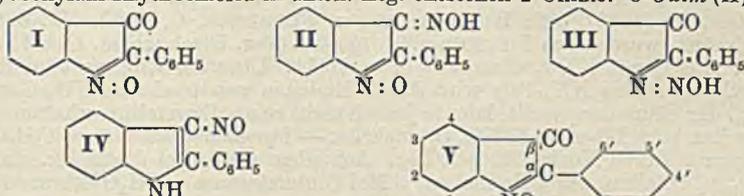


Diese dehydratisierten Prodd. sind entweder als ungesätt. Laktame oder als substituierte 2-Pyrrolone aufzufassen. Die Doppelbindung ist deshalb entweder zwischen 4 u. 5, oder wenn man die Ketone bzgl. Lactone zugrunde legt, auch zwischen 3 u. 4 anzunehmen. Bei weiterer Behandlung von V mit Grignardreagens hat Vf. gleichfalls ein Pyrrolderiv. erhalten, was durch die Fichtenspan-, sowie die LAUBENHEIMERSCHE

Rk. nachgewiesen werden konnte. Vf. konnte jedoch dieses Prod. nicht in reiner Form erhalten; stets war diese Verb. ölig, die Ausbeute zu gering. In welcher Form die vom Vf. gemachten Verss. verlaufen sind, siehe C. 1929. I. 523. (Chemické listy 22. 1—6. 1928.)

GÜNTHER.

**M. Bakunin und T. Vitale**, *Über Phenylisatogen*. Vf. gibt eine genaue Beschreibung der schon bekannten Synthese der Phenyl-o-nitrozimtsäure aus o-Nitrobenzaldehyd, phenylessigsaurem Na u. Acetanhydrid (PERKIN-OGLIAROLOSCHE Synthese). Es soll nicht über 80° erhitzt werden, die Erhitzung soll wenigstens auf 36 Stdn. ausgedehnt werden, u. es empfiehlt sich, das Acetanhydrid in der vierfachen Menge des Aldehyds anzuwenden. Nach dem Erkalten wird filtriert. Im Nd. findet sich Na-Acetat im Gemisch mit Phenyl-o-nitrozimtsäure. Die Hauptmenge der Rk.-Prodd. findet sich im Filtrat, aus dem sie durch Zufügen von h. W. ausfallen. Der Nd. wird mit h. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (20%) behandelt, u. das Na-Salz der Phenyl-o-nitrozimtsäure kristallisiert leicht aus. Durch Essigsäure wird die Säure vom F. 196—197° u. durch HCl die isomere Säure vom F. 147° freigemacht. — Neben der Säure vom F. 196—197°, die in einer Ausbeute von 80% der Theorie erhalten wird, finden sich außer kleinen Mengen des Isomeren vom F. 147° (etwa 2%) rote, in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> unl. Prodd. Aus letzteren bekommt man durch Umkrystallisieren aus Essigester, Bzl., A. das 3-Oxo-2-phenylindolenin-N-oxyl (*α*-Phenylisatogen), C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N (I), aus Bzl. oder A. rubinrote Täfelchen, F. 186—187°, die beim Erhitzen rote, beizende Dämpfe entwickeln. — Durch Kochen mit Hydroxylaminhydrochlorid in alkoh. Lsg. entstehen 2 Oxime. C-Oxim (II), nadel-

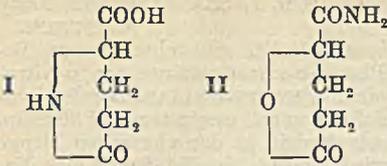


förmige orangegelbe Krystalle, F. 236°. — *N*-Oxim (III), aus der alkoh. Mutterlauge durch Zufügen von W. kanariengelbes Pulver, aus A. hellgelbe Krystalle, F. 167—168°. Das Phenylisatogen, sowie seine beiden Oxime stimmen mit dem Phenylisatogen von PFEIFFER (LIEBIGS Ann. 411 [1916]. 72) überein. — Dasselbe Phenylisatogen scheint von ANGELI (ANGELI-ANGELICO, Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. 13 [1904]. I. 255. 15. [1906]. II. 761) durch Oxydation von Nitrosoxyphenylindol mit Chromsäureanhydrid u. Essigsäure erhalten worden zu sein. Für sein Prod., das dieselbe Formel hat wie das C-Oxim des Phenylisatogens, gibt er einen etwas höheren F. 240° an. Beim Nacharbeiten der ANGELISCHEN Verss. gelang es Vf. nicht, das Phenylisatogen vom F. 186° zu erhalten. — Bei der Einw. von Hydroxylaminhydrochlorid in Ggw. von überschüssiger alkoh. NaOH scheidet sich nach Zufügen von W. u. Sättigen mit CO<sub>2</sub> ein Gemisch von Substanzen, die bei 153°, 175° u. 258° schmelzen, ab. In nennenswerten Mengen konnte nur die Verb. vom F. 258° isoliert werden. Sie wurde identifiziert als 3-Nitroso-2-phenylindol (IV), aus A. Blättchen, die sich bei 250° bräunen u. bei 258—259° schmelzen (vgl. MÖHLAU, Ber. Dtsch. chem. Ges. 15 [1882]. 2480, u. FISCHER, SCHMITT, Ber. Dtsch. chem. Ges. 21 [1883]. 1071). — Es wird ferner die Einw. von freiem Hydroxylamin in Ggw. von alkoh. NaOH untersucht. Das Alkali wirkt tiefgehend auf das Phenylisatogen ein, wie die Ggw. von Benzaldehyd unter den Rk.-Prodd. zeigt, außerdem wurde eine Verb. C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub> vom F. 209° erhalten, die ein Kondensationsprod. aus den Spaltprodd. des Phenylisatogens zu sein scheint. Bei der Einw. von HNO<sub>3</sub> auf Phenylisatogen entsteht ein Nitrophenylisatogen, C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, goldgelbe, glänzende Blättchen, F. 220° (aus A.). Da drei Nitrophenylisatogene bekannt sind: 4-Nitro- (F. 194°), 2-Nitro- (F. 206°) u. 2'-Nitrophenylisatogen (F. 203°) (LIEBIGS Ann. 411 [1916]. 106. 111. 114) (Zählung vgl. V), so bleiben für die Nitrogruppe der neuen Verb. die Stellungen 1, 3, 3' oder 4'. Zum Schluß gibt Vf. eine Erklärung des Mechanismus der Bldg. des Isatogens bei der PERKIN-OGLIAROLOSCHE Synthese. (Rend. Accad. Scienze fisiche, mat., Napoli. Serie 3a. 33. 270—78. 1927. Neapel, Univ.)

FIEDLER.

**C. Ravenna und R. Nuccorini**, *Untersuchungen in der Glutarsäurereihe*. Vf. untersucht, ob die Kondensation von Aminosäureamiden zu Polypeptiden, die von RAVENNA u. BOSINELLI (C. 1920. III. 232. 330; 1922. I. 1015) mit dem Asparagin

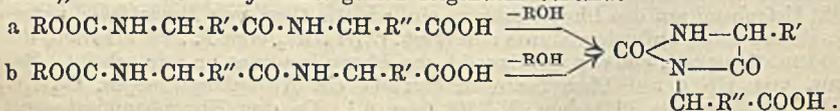
durchgeführt wurde, auch mit der *Glutaminsäure* zu verwicklichen ist. Es zeigt sich, daß die *Glutaminsäure* sich verschieden vom Asparagin verhält, da sie kein Dipeptid der *Glutaminsäure* ergibt. Anstatt dessen findet eine Rk. statt, bei welcher aus einem Mol. *Glutamin* ein  $\text{NH}_3$  austritt unter Bldg. von *Pyrrolidon-carbonsäure* (I). Da das Dipeptid der *Asparaginsäure* auch aus dem Ammoniumsalz der *Äpfelsäure* entsteht, sollte daraufhin auch das *Ammoniumsalz der Oxyglutarsäure* geprüft werden. Doch gaben die



Verss. zur Isolier. des Ammoniumsalzes keine befriedigenden Resultate. Schließlich wurde durch Sättigen der äth. Lsg. von *Oxyglutarsäure* mit trockenem  $\text{NH}_3$ -Gas ein für die Verss. brauchbares Prod. erhalten. Durch Erhitzen desselben auf  $150^\circ$  (2 Stdn.) wurde das *Diamid der Oxyglutarsäure* erhalten (F. 182°). Aus diesem Diamid wurde aber nicht das erwartete Dipeptid, sondern das *Lacton des Oxyglutarsäuremonamids* (II) erhalten.

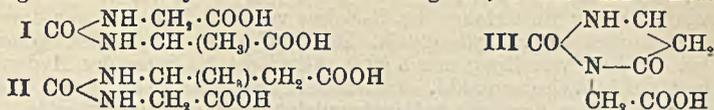
Versuche. Das *Glutamin*,  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$ , wurde aus der Zuckerrübe extrahiert nach der etwas modifizierten Methode von SCHULZE u. BOSSHARD (Biochemical Journ. 8 [1914]. 481). Der F. ist nicht ganz konstant. Es wurde gefunden: F. 178, 180—186°. — *Oxyglutarsäure*,  $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_5$ , wurde aus *Glutaminsäure* gewonnen, welche letztere Säure durch Hydrolyse aus *Glutin* erhalten wurde (vgl. FISCHER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 39 [1906], 582; HUGOUNNENQ u. FLORENCE, C. 1920. III. 878). Die *Glutaminsäure* wurde nach FISCHER u. MORESCHI (Ber. Dtsch. chem. Ges. 45 [1912]. 2447) in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit  $\text{KNO}_2$  diazotiert u. verkocht. Über das *Zn-Salz* wird die freie Säure erhalten. Das  $\text{NH}_4$ -Salz wird durch Einleiten von trockenem  $\text{NH}_3$ -Gas in die äth. Lsg. der Säure dargestellt, konnte jedoch nicht rein u. krystallin. erhalten werden, weil es schon beim Lösen in A.  $\text{NH}_3$  entwickelte. — *Pyrrolidoncarbonsäure*,  $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$  (I), aus *Glutamin* durch Kochen in wss. Lsg. Außerdem wurde bei dieser Rk. eine Verb.  $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{O}_{10}\text{N}_3$  erhalten, deren Formel auf 3 Mol *Glutaminsäure* —  $2\text{H}_2\text{O}$  stimmen würde. Aus der Mol.-Gew.-Best., die für *Glutaminsäure* zu niedrige Werte ergab, wird geschlossen, daß es sich um ein Gemisch von *Glutaminsäure* mit ihrem Anhydrid handelt. Es wurden auch Verss. mit *Glutaminsäure* u. ihrem Monoammoniumsalz gemacht u. ebenfalls Gemische erhalten, wahrscheinlich labile Verb. aus *Glutaminsäure* u. *Pyrrolidoncarbonsäure*. — *Oxyglutarsäurediamid*,  $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2$ , aus *Oxyglutarsäure* in trockenem Ä. durch Sättigen mit  $\text{NH}_3$  u. Erhitzen im Ölbad auf  $150^\circ$  (2 Stdn.). Aus A. dünne Nadeln, F. 181—182°, Zers. — *Lacton des Monamids der Oxyglutarsäure*,  $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_5\text{N}$  (II), durch Erhitzen des Diamids der *Oxyglutarsäure* etwas über ihren Zers.-Punkt. Das Rk.-Prod. fällt als teigige M. aus, die sich nach dem Abkühlen durch Reiben mit einem Glasstab u. Befeuchten mit Alkohol in eine krystallin. M. verwandelt. Die Reinigung erfolgt durch Ä. u. PAe. Zu Büscheln vereinigte, spitze Nadeln, F. 87—89°. (Gazz. chim. Ital. 58. 853—64. Dez. 1928. Pisa, Landwirtschaft. Hochschule.) FIEDLER.

F. Wessely, E. Kemm und J. Mayer, Zur Kenntnis der *Polypeptid-N-carbonsäuren*. Bei der Verseifung von carbalkoxylierten Dipeptiden entstehen nach den früheren Mitteilungen (C. 1928. I. 2506) nicht N-Carbonsäuren entsprechend den Voraussetzungen von LEUCHS u. SANDER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 58. 1528; C. 1925. II. 2141), sondern Carbonylverb. gemäß folgendem Schema:



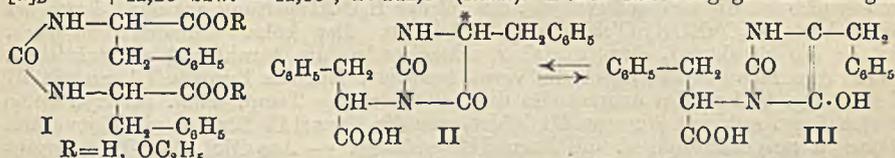
Das Wesen des Verseifungsvorganges besteht in einer harnstoffartigen Verknüpfung der Aminosäurereste u. einer nachfolgenden Sprengung der Peptidbindung. Aus *Carbomethoxy-alanyl-glycin* u. *Carbomethoxy-glycylalanin* entsteht das gleiche *Carbonyl-glycylalanin* (I), was für den in obigem Schema skizzierten Rk.-Verlauf spricht. In ähnlicher Weise entsteht aus *Carbomethoxyglycyl-β-aminobuttersäure* u. *Carbomethoxy-β-aminobutyrylglycin* die gleiche *Carbonyl-glycin-β-aminobuttersäure* (II), wobei die Aufspaltung des *Carbomethoxy-β-aminobutyrylglycin*esters über das *Hydrouracil*-deriv. (III) verläuft. Bei der Verseifung des *Carbomethoxyphenylalanylphenylalanins* (E. FISCHER, C. 1904. II. 1206) entsteht *Carbonylbisphenylalanin* in 2 stereoisomeren

Formen. — *Carbonylglycinalanin*,  $C_6H_{10}O_5N_2$  (I) entsteht aus dem öligen Carbomethoxyalanylglycin beim Erwärmen mit n. NaOH. Die eingedampfte Lsg. wird getrocknet u. mit A. ausgekocht, von einem aus der alkoh. Lsg. bei Zusatz von wenig Ä. sich abscheidenden hygroskop. Prod. getrennt u. schließlich mit viel Ä. das Carbonylglycinalanin abgeschieden. Krystalle aus A. u. Essigester, F. 180—182°. *Dimethylester*,



$C_6H_{14}O_5N_2$ , Krystalle aus Essigester, F. 105—106°. *Carbomethoxy-glycylalanin*,  $C_7H_{12}O_5N_2$ , Krystalle aus Essigester, F. 169—170°. Bei der Spaltung mit Alkali entsteht I u. das bei diesem erwähnte hygroskop. Nebenprod. — *Carbonylglycin-β-aminobuttersäurediäthylester*,  $C_{11}H_{20}O_5N_2$ . Bldg. aus dem rohen Carbomethoxyglycyl-β-aminobuttersäureäthylester durch Verseifung u. Veresterung mit alkoh. HCl (vgl. LEUCHS, l. c.). Krystalle aus Essigester, PAe. u. Lg. F. 97,5—98°, bei einem 2. Vers. F. 102 bis 103°. Das gleiche Prod. wurde erhalten bei der Verseifung von Carbomethoxy-β-aminobutyrylglycinäthylester. — *Carbomethoxyphenylalanylphenylalanin*,  $C_{20}H_{22}O_5N_2$ , Krystalle aus A. F. 179,5°. Das Verseifungsprod. wurde durch Krystallisation aus W., 20%/ig. Essigsäure u. verd. A. in 2 Fraktionen zerlegt. Fraktion A schmolz bei 203°, Fraktion B bei 176°. Aus Fraktion A entstand mit Diazoäthan ein *Dimethylester*, F. 142—143°, aus Bzl. + PAe., aus Fraktion B ein *Diäthylester* vom F. 138°. (Ztschr. physiol. Chem. 180. 64—74. 4/1. Wien, Univ.) GUGGENHEIM.

Fritz Wessely und Josef Mayer, *Über Carbonyl-bis-aminosäuren und deren Umwandlungsprodukte*. II. (I. vgl. C. 1928. I. 42.) Es werden nunmehr besonders die ster. Verhältnisse der *Carbonylbisphenylalaninester*,  $C_{23}H_{28}O_5N_2$  (I), die in einer inaktiv spaltbaren u. einer Mesoform existieren, u. der mit ihnen in bestimmter genet. Zus. stehenden *Hydantoine* H studiert. Wegen der Schwierigkeit der Aufspaltung wurden die akt. Verb. I synthet. aus den akt. *Phenylalaninestern* (vgl. E. FISCHER u. SCHÖLLER LIEBIGS Ann. 357 [1907]. 1) gewonnen, indem diese in Form der Chlorhydrate in sehr verd. NaOH mit  $COCl_2$  in Toluol umgesetzt wurden. Es ergaben sich aus verd. A. oder Bzl.-PAe. Verb. mit einem dem Ausgangsprod. entgegengesetzten Drehsinn,  $[\alpha]_D^{15} = +42,28$  bzw.  $-42,35^\circ$  (korr.). Durch Mischung gleicher Mengen



der (+) u. (—) Verb. I wurde eine inakt. Verb. erhalten, deren Identität mit dem *Carbonylbisphenylalaninester E* — bzgl. der Nomenklatur vgl. die 1. Abhandlung (l. c.) — durch Misch-F. 145° erwiesen wurde. Werden die aktiven Bisester I mit einem Gemisch gleicher Teile konz. HCl u. Eg. durch 20 Min. im Ölbad zum Sd. erhitzt, so ergeben sich die entsprechenden entgegengesetzt drehenden *Hydantoine*,  $[\alpha]_D^{15} = -210,7^\circ$  bzw.  $+211^\circ$ , F. aus wss. A. 205,5°; bei Vereinigung der beiden opt.-akt. *Hydantoine* in wenig A. ging das Drehungsvermögen auf 0 zurück unter Bldg. des *Hydantoin* F, F. aus wss. A. 229,5. Somit stellen die *Säure C*, F. 206°, u. der *Ester E*, F. 145°, die inakt. spaltbaren Verb., der *Ester D*, F. 141,5°, u. die *Säure B*, F. 181°, die Mesoform vor. Die akt. Komponenten des *Hydantoin* F entsprechen den gleichsinnig drehenden Aminosäuren, die des *Hydantoin* G, F. 171°, deß opt. Antipoden. Um Einblick in die bei der Verseifung der *Carbonylbisphenylalanine* sich abspielenden Vorgänge zu gewinnen, wurden die beiden Säuren C u. B, F. 206 u. 281°, mit 2½ Moll. 1/1-n. NaOH (20 Min. u. 1,5 Stdn.) unter Rückfluß erhitzt, ohne daß hierbei Umlagerung nachgewiesen werden konnte. Daher sind diese Säuren in ster. Hinsicht alkalibeständig u. es müssen die seinerzeit beobachteten Umlagerungen an Zwischenprodd. der Verseifung gebunden sein. Auch auf dem Wege der Halbverseifung gelang es nicht, völlige Klarheit zu schaffen, da neben dem sichergestellten *Hydantoin* noch andere Prodd. entstehen. So ergab der *Carbonylbisphenylalaninester E* bei Kochung mit 1 Mol. methylalkoh. KOH nicht nur das ster. entsprechende *Hydantoin F*, sondern auch das *Hydantoin G* neben einer im Rückstand befindlichen Verb. unbekannter Zus., F. 192° aus 20%/ig.

eg. Dagegen konnte bei der Halbverseifung des *Esters D*, der ster. dem *Hydantoin G* entspricht, bisher nur das *Hydantoin F*, neben einer im Rückstand befindlichen Verb., F. aus 20% Eg. 190°, isoliert werden. Analog erfolgte die Halbverseifung des *Carbonylbisglycinesters*, wobei zunächst das *K-Salz der Hydantoin-3-essigsäure*,  $C_5H_5O_2N_2K$ , sich abschied, das bei Zers. mit HCl die *Hydantoin-3-essigsäure*, F. aus A. + Ä. 197 bis 198° ergab. In der Mutterlauge des K-Salzes vermutlich noch etwas durch Totalverseifung entstandenes *Carbonylbisglycin*. Die Ergebnisse dieser Verss. verss. darauf hin, daß bei der Esterverseifung mit 2 Moll. Alkali die Na-Salze der Hydantoine als ziemlich beständige Zwischenprodd. entstehen können, die dann durch das 2. Mol. Alkali zu den Na-Salzen der Carbonylbisphenylalanine aufgespalten werden. Die Umlagerung von *Hydantoin G*,  $C_{21}H_{22}O_4N_2$ , F. 171°, in *Hydantoin F* gelingt durch Zugabe von mindestens 1 Mol. Alkali (NaOH), wobei jedoch die Geschwindigkeit des Vorganges von der Normalität der Lauge abhängt. Während mit  $\frac{1}{2}$ -n. NaOH schon nach 1 Min. Umlagerung nachweisbar ist, dauert sie mit  $\frac{1}{10}$ - u.  $\frac{1}{20}$ -n. Lauge wesentlich länger, wobei Erhitzen in allen Fällen die Umlagerung beschleunigt. Dagegen gelang es auf diesem Wege nicht, *Hydantoin F* in *Hydantoin G* umzulagern. Zum Unterschied von *Hydantoin G* waren die Alkalisalze des Hydantoins F wl. in W., was besonders bei Verwendung von  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH hervortrat. Das Hydantoin löst sich nur anfangs völlig auf, um nach einigen Stdn. gallertig zu erstarren; hierbei konnte schon nach 16 Min. eine Steigerung der Viscosität auf das 7-fache nachgewiesen werden. Durch Ansäuern dieser Gallerten wird das Hydantoin F wieder unverändert zurück erhalten. Die Umlagerung des Hydantoins G in F (Schema über die Vorgänge bei der Verseifung der Ester u. Alkalisplaltung der Hydantoine siehe Original) wird in Anlehnung an die Untersuchungen von DAKIN (Journ. Biol. Chemistry 357 [1912]) auf eine ster. Veränderung

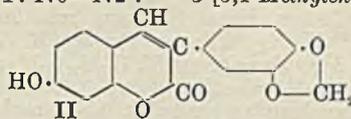
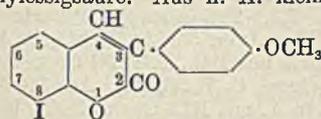
an dem esocycl. Asymmetriezentrum (II, C) zu erklären versucht, indem unter dem Einfluß von Alkali der Vorgang einer Enolisierung von II zu III, also Bldg. eines ster. Isomeren angenommen wird. (Monatsh. Chem. 50. 439—49. Dez. 1928. Wien, Univ.)

HERZOG.

G. Ponzio und M. Milone, *Untersuchungen über Dioxime*. 51. (50. vgl. C. 1928. II. 356.) Die Bldg. fester Lsgg. u. die Anomalie, die bei der Mol.-Gew.-Best. vieler organ. Verb. nach der kryoskop. Methode beobachtet wird, hat ihren Grund in der Analogie der Struktur von Gelöstem u. Lösungsm. Von diesem Gesichtspunkt aus untersucht Vf. die beiden Peroxyde, die bei der  $H_2O$ -Abspaltung aus der  $\beta$ -Form des Glyoxims  $CH_3C(:NOH) \cdot C(:NOH) \cdot Ar$  entstehen. Der höher schmelzenden Verb. wurde die Struktur I, dem niedriger schmelzenden die Struktur II zugeschrieben. Diese Annahme ist jetzt durch die Verss. bestätigt. Nur das Furoxan I kann mit III feste Lsgg. bilden. Da andererseits das bei niedrigerer Temp. schm. Peroxyd keine festen Lsgg. mit dem Furoxan III bildet, war die Formel IV für das niedriger schm. Peroxyd ausgeschlossen u. die Formel II bestätigt. — Aus Mol.-Gew.-Best. ergibt sich, daß n. Mol.-Gew. in Essigsäure, Bzl. u. Phenol zeigen: *Methylphenylfuroxan* (I, Ar =  $C_6H_5$ ), *Methyl-p-methoxyphenylfuroxan* (I, Ar =  $C_6H_4 \cdot OCH_3$ ), das *Methylphenylperoxyd* (II, Ar =  $C_6H_5$ ) u. das *Methyl-p-methoxyphenylperoxyd* (II, Ar =  $C_6H_4 \cdot OCH_3$ ). — Ein zu hohes Mol.-Gew. in *Methyl-p-methoxyphenylfuroxan* (III, Ar =  $C_6H_4 \cdot OCH_3$ ) zeigen *Methylphenylfuroxan* (I, Ar =  $C_6H_5$ ), *Methyl-p-bromphenylfuroxan*  $CH_3 \cdot C \text{---} C \cdot Ar$   
 $O \text{---} N \text{---} O \text{---} N$  I II  $N \text{---} O \text{---} O \text{---} N$  III  $N \text{---} O \text{---} N$  IV  $N \text{---} O \text{---} N \text{---} O$   
(I, Ar =  $C_6H_4Br$ ) u. *Methyl-p-methoxyphenylfuroxan* (I, Ar =  $C_6H_4 \cdot OCH_3$ ). — Normales Mol.-Gew. in *Methyl-p-methoxyphenylfuroxan* (III, Ar =  $C_6H_4 \cdot OCH_3$ ) zeigen *Methylphenylperoxyd* (II, Ar =  $C_6H_5$ ) u. *Methyl-p-bromphenylperoxyd* (II, Ar =  $C_6H_4 \cdot Br$ ). — *Methyl-p-methoxyphenylfuroxan* (III, Ar =  $C_6H_4 \cdot OCH_3$ ) zeigt n. Mol.-Gew. in *Methylphenylperoxyd* (II, Ar =  $C_6H_5$ ) u. in *Methyl-p-methoxyphenylperoxyd* (II, Ar =  $C_6H_4 \cdot OCH_3$ ). — *Methyl-p-methoxyphenylfuroxan* (III, Ar =  $C_6H_4 \cdot OCH_3$ ) zeigt zu hohes Mol.-Gew. in *Methylphenylfuroxan* (I, Ar =  $C_6H_5$ ) u. in *Methyl-p-methoxyphenylfuroxan* (I, Ar =  $C_6H_4 \cdot OCH_3$ ). — Ferner wurden Deriv. des Methyl-p-methoxyphenylfuroxans u. des Methyl-p-methoxyphenylperoxyds untersucht in bezug auf ihr Verh. gegen Methyl-p-methoxybromphenylfuroxan u. gegen Methyl-p-methoxy-nitrophenylfuroxan. *Methyl-p-methoxybromphenylfuroxan* (I, Ar =  $C_6H_3 \cdot Br \cdot OCH_3$ ) u. *Methyl-p-methoxynitrophenylfuroxan* (I, Ar =  $C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot OCH_3$ ) haben zu hohes Mol.-Gew.

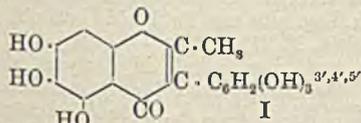
in *Methyl-p-methoxyphenylfuran* (III, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>). Die Stellung des Halogens u. der Nitrogruppe in diesen u. den folgenden Derivv. ist unbekannt. — *Methyl-p-methoxybromphenylperoxyd* (II, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>·<sup>Br</sup>OCH<sub>3</sub>) u. *Methyl-p-methoxynitrophenylperoxyd* (II, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>·<sup>NO<sub>2</sub></sup>OCH<sub>3</sub>) haben n. Mol.-Gew. in *Methyl-p-methoxyphenylfuran* (III, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·OCH<sub>3</sub>). — *Methyl-p-methoxybromphenylfuroxan* (I, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>·<sup>Br</sup>OCH<sub>3</sub>) zeigt dagegen n. Mol.-Gew. in *Methyl-p-methoxybromphenylfuran* (III, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>·<sup>Br</sup>OCH<sub>3</sub>). — *Methyl-p-methoxynitrophenylfuroxan* (I, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>·<sup>NO<sub>2</sub></sup>OCH<sub>3</sub>) zeigt n. Mol.-Gew. in *Methyl-p-methoxynitrophenylfuran* (III, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>·<sup>NO<sub>2</sub></sup>OCH<sub>3</sub>). — *Methyl-p-methoxybromphenylperoxyd* (II, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>·<sup>Br</sup>OCH<sub>3</sub>) ruft, in *Methyl-p-methoxybromphenylfuran* gel., keine Erniedrigung des Gefrierpunktes hervor. — *Methyl-p-methoxynitrophenylperoxyd* (II, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>·<sup>NO<sub>2</sub></sup>OCH<sub>3</sub>) ruft, in *Methyl-p-methoxynitrophenylfuran* gel., keine Erniedrigung des Gefrierpunktes hervor. Durch diese Verss. sind die für diese Verbb. angenommenen Formeln sichergestellt. — Ein außergewöhnliches Verh. zeigen, wie ersichtlich, die Brom- u. Nitroderivv. des *Methyl-p-methoxyphenylfuroxans* u. des *Methyl-p-methoxyphenylperoxyds* gegen die Brom- u. Nitroderivv. des *Methyl-p-methoxyphenylfurans*. (Gazz. chim. Ital. 58. 844—53. Dez. 1928. Turin, Univ.) FIEDLER.

**G. Bargellini und Lydia Monti,  $\alpha$ -Phenylcumarine.** Die Cumarine wurden nach der Methode von OGLIALORO (Gazz. chim. Ital. 9 [1879]. 428) durch Kondensation eines aromat. o-Oxyaldehyds mit einer substituierten Phenylessigsäure dargestellt. — 3-[4-Methoxyphenyl]-cumarin, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (I), aus Salicylaldehyd u. dem Na-Salz der p-Methoxyphenylessigsäure durch Erhitzen auf dem Sandbade unter Rückfluß. Aus h. A. glänzende, leicht gelbliche Plättchen, F. 142—144°. — 3-[3,4-Methylendioxyphenyl]-cumarin, C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, aus Salicylaldehyd u. dem Na-Salz der 3,4-Methylendioxyphenylessigsäure. Aus h. A. kleine Nadeln, F. 170—172°. — 3-[3,4-Methylendioxy-



*phenyl*]-7-oxy-cumarin, C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> (II), aus Resorcydaldehyd u. dem Na-Salz der 3,4-Methylendioxyphenylessigsäure u. Acetanhydrid im Sandbade über das zuerst entstehende Acetylderiv., welches bei der Verseifung mit gasförmigem NH<sub>3</sub> in A. das Oxy-cumarin ergab. Aus h. Bzl. u. dann aus w. A. Krystalle, F. 238—239°. — *Acetylderiv.*, C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, aus h. A. weiße Plättchen, F. 191—192°. — *Methyläther des Oxyzumarins*, C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, durch Methylieren mit Dimethylsulfat. Aus A. F. 195—196°. — 3-[3,4-Methylendioxyphenyl]-5,7-dioxyzumarin, C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub> + H<sub>2</sub>O, aus Phloroglucinaldehyd u. dem Na-Salz der 3,4-Methylendioxyphenylessigsäure u. Acetanhydrid über das Diacetylderiv., das wie vorher verseift wird. Aus w. A. Zers. über 260° unter Schwarzfärbung. — *Methyläther*, aus A. F. ca. 170°. — *Diacetylderiv.*, C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>, aus Essigsäure gelbliche Nadelchen, F. 198—199°. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 8. 395—99. 11/11. 1928. Rom, Univ.) FIEDLER.

**Wilson Baker und Robert Robinson, Synthetische Versuche in der Isoflavongruppe.** IV. Eine Synthese des 2-Methylirigenols (zugleich II. Mitt. über die Konstitution des Irogenins und Iridins). (III. Mitt. über Synthesen in der Isoflavongruppe C. 1929. I. 898; I. Mitt. über Irogenin C. 1928. II. 158.)



Durch Synthese des 2-Methylirigenols (I) wurde die C. 1928. II. 158 für Irogenol aufgestellte Konst.-Formel bestätigt. 4,5-Dimethoxyresorcin u. 3,4,5-Trimethoxyphenylacetonitril wurden zu 2,6-Dioxy-3,4-dimethoxyphenyl-3,4,5-trimethoxybenzylketon, (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H(ON)<sub>2</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (II) kondensiert, u. dieses durch Kochen mit Acet-

—

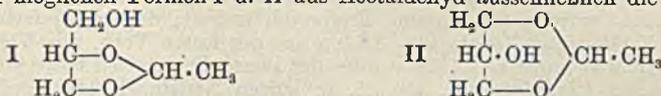
anhydrid u.  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{Na}$  u. Abspaltung der Acetylgruppe in *5-Oxy-6,7,3',4',5'-pentamethoxy-2-methylisoflavin* (Pentamethyläther von I) übergeführt. Die Konst. dieser Verb. wurde durch Methylierung zum Hexamethylderiv. u. dessen Spaltung mit Alkali bewiesen, bei der *3,4,5-Trimethoxyphenol* (Antiarol) u. *3,4,5-Trimethoxyphenylessigsäure* entstanden. Die hier beobachtete Ringschlußrichtung wurde bei verschiedenen ähnlichen Rkk. beobachtet. — I ist vom niederen Homologen Irogenol im Aussehen, Rk. mit Alkali,  $\text{FeCl}_3$  u. Färbvermögen nicht zu unterscheiden. Ebenso gibt *2-Methylgenistein* dieselben Färbungen wie *Genistein*. — Ein Vers., *Irogenintrimethyläther* aus dem Keton II durch Kondensation mit Zimtsäure, Oxydation des Styrylderiv. u. Decarboxylierung der entstandenen Carbonsäure zu erhalten, war erfolglos. — Da 4,5-Dimethoxyresorcin stets in 2-Stellung reagiert, wurde die *Reaktionsfähigkeit von Phenoläthern* unter ähnlichen Bedingungen untersucht, bzw. an Hand der Literatur besprochen. *Resorcinmonomethyläther* gibt bei der HOESCHSchen Rk. mit Phenylacetonitril ca. 3 Teile 2-Oxy-4-methoxyphenylbenzylketon u. 1 Teil 4-Oxy-2-methoxyphenylbenzylketon. *Orcinmonomethyläther* gibt mit Phenylacetonitril hauptsächlich 4-Oxy-2-methoxy-6-methylphenylbenzylketon u. ca.  $\frac{1}{6}$  2-Oxy-4-methoxy-6-methylphenylketon.

**Versuche.** *4,6-Dinitroquajacol*. Man fügt ein Gemisch von je 425 cem konz. HCl u. W. im Lauf einiger Std. zu einer Lsg. von 250 g  $\text{NaNO}_2$  in 1 Liter W., die mit einer Lsg. von 50 g Guajacol in 750 cem Ä. überschichtet ist. Liefert mit Dimethylsulfat u.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in Xylol bei  $130^\circ$  *3,5(4,6)-Dinitroveratrol* (F. 99— $100^\circ$ ). — *3,5(4,6)-Diaminoveratrol*  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$  (vgl. CHAPMAN, PERKIN u. ROBINSON, C. 1928. I. 931). Oktaedr. Krystalle aus A. F.  $106^\circ$ . Ll. in W., die Lsg. wird beim Aufbewahren dunkel u. gibt mit  $\text{HNO}_3$  eine rötlichbraune Färbung. — *4,5-Dimethoxyresorcin* (vgl. l. c.). Prismen mit  $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  aus W. F.  $74^\circ$ . Schm. beim Erhitzen auf  $100^\circ$ , erstarrt u. zeigt dann den F.  $115^\circ$  der wasserfreien Substanz. — *3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd*. Darst. nach STEPHEN (C. 1926. I. 651) war mühsam u. gab nur geringe Ausbeuten. *3,4,5-Trimethoxybenzoylchlorid* wird in sd. Xylol in Ggw. von Pd-BaSO<sub>4</sub> mit einem langsamen  $\text{H}_2$ -Strom reduziert. F.  $74$ — $75^\circ$ . Das beim kurzen Erwärmen mit Hippursäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{Na}$  u. Acetanhydrid entstehende *Azlacton* (vgl. MAUTHNER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 41 [1908]. 3662) gibt bei aufeinanderfolgender Behandlung mit NaOH u. HCl *3,4,5-Trimethoxyphenylbrenztraubensäure*. Gibt mit o-Phenylendiamin ein *Chinoxalinderiv.*  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$ , Nadeln mit  $\frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  aus A., F.  $196$ — $197^\circ$ . Das Oxim liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid *3,4,5-Trimethoxyphenylacetonitril*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$  (Krystalle aus Bzl.-Lg. F.  $77^\circ$ ), das bei Einw. von  $95^\circ/\text{öig. H}_2\text{SO}_4$  in *3,4,5-Trimethoxyphenylacetamid*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$  (prismat. Nadeln aus Bzl., F.  $121^\circ$ ) übergeht. — *2,6-Dioxy-3,4-dimethoxyphenyl-3,4,5-trimethoxybenzylketon*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_8$  (II). Aus *3,4,5-Trimethoxyphenylacetonitril* u. 4,5-Dimethoxyresorcin in Ä. mit HCl-Methanol, F.  $\text{ZnCl}_2$  bei  $0^\circ$ . Das Ketimin wird mit sd. verd. HCl verseift. Prismen aus Methanol, F.  $162^\circ$ . Gibt mit Alkali u. mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  schwach gelbe Lsgg., in A. mit wenig  $\text{FeCl}_3$  eine grünlichviolette, mit viel  $\text{FeCl}_3$  eine grauliche Färbung. — *5-Oxy-6,7,3',4',5'-pentamethoxy-2-methylisoflavin*, *2-Methylirigenin-7,3'-dimethyläther*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_8$  (Pentamethyläther von I). Aus II durch Erhitzen mit Acetanhydrid u.  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{Na}$  auf  $180^\circ$ ; das zunächst entstehende *Acetylderivat*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_9$  (Prismen aus A., F.  $232$ — $233^\circ$ ) wird mit KOH verseift. Schwach gelbe Nadeln aus A., F.  $179$ — $180^\circ$ . Unl. in wss. Alkali, ll. in alkoh. KOH (hellgelb). Mit wenig  $\text{FeCl}_3$  in A. violette, mit viel  $\text{FeCl}_3$  olivgrüne Färbung. Gibt mit Dimethylsulfat u. KOH in Methanol *5,6,7,3',4',5'-Hexamethoxy-2-methylisoflavin* [*2-Methylirigenintrimethyläther*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_8$ , Prismen aus Methanol, F.  $166^\circ$ ] gibt mit KOH bei  $180^\circ$  *Antiarol* (F.  $147^\circ$ ) u. *3,4,5-Trimethoxyphenylessigsäure* (F.  $120^\circ$ ), mit HJ (D. 1,7) bei  $130^\circ$  *5,6,7,3',4',5'-Hexaoxy-2-methylisoflavin* (*2-Methylirigenin*),  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_8$  (I). Gelbe Prismen mit  $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  aus  $50^\circ/\text{öig. Essigsäure}$ , F.  $325^\circ$  (Zers.). Dimethylsulfat in H-Atmosphäre gibt den Hexamethyläther (F.  $166^\circ$ , s. o.). — *5-Oxy-6,7,3',4',5'-pentamethoxy-2-styrylisoflavin*,  $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_8$ . Aus II mit Zimtsäureanhydrid u. Na-cinnamat; das Rk.-Prod. wird mit alkoh. KOH verseift. Gelbe Nadeln aus Essigester, F.  $270^\circ$ . Unl. in wss. A., swl. in A.; die alkoh. Lsg. gibt mit  $\text{FeCl}_3$  eine bräunlich-grüne Färbung. *Methyläther*. Schwach gelbe Nadeln, F.  $214$ — $215^\circ$ . — *3-Oxy-4,5-dimethoxyphenylessigsäure*, *Iridinsäure*. Isolierung aus dem alkal. Hydrolysat des Irogenins s. Original. Prismen aus W., F.  $118^\circ$ . Der Methyl ester liefert mit konz.  $\text{NH}_3$  das *Amid*  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$ . Prismen aus W., F.  $113^\circ$ . Wl. in Bzl., Ä., ll. in A., Aceton. Gibt schwach grüne  $\text{FeCl}_3$ -Rk. Wird äußerst leicht hydrolysiert. — *2-Oxy-4-methoxyphenylbenzylketon*. Aus Phenylacetonitril u. Resorcinmonomethyläther mit HCl u.

ZnCl<sub>2</sub> in Ä. bei 0°. F. 90°. Die Konst. ergibt sich aus der Überführung in 7-Methoxy-2-methylisoflavon (F. 135,5°) durch Acetanhydrid u. Na-Acetat bei 180°. — Bei der Kondensation entsteht außerdem 4-Oxy-2-methoxyphenylbenzylketon, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. Kristalle aus Ä.-Lg., F. 113°, Kp.<sub>13</sub> 260—265°. Gibt braunviolette FeCl<sub>3</sub>-Rk. Acetylverb. Rhomboeder aus A., F. 68°. — 4-Oxy-2-methoxy-6-methylphenylbenzylketon, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Aus Orcinmonomethyläther u. Phenylacetonitril. Tafeln aus Ä.-Lg., F. 93°. Sll. in Ä., A., Methanol, Bzl., Aceton. Gibt in A. sehr schwach gelbe FeCl<sub>3</sub>-Rk. Acetylverb., Tafeln aus A., F. 88°. — Daneben entsteht 2-Oxy-4-methoxy-6-methylphenylbenzylketon, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, F. 110°. In Ä. schwerer l. als das Isomere. Gibt starke purpurbraune FeCl<sub>3</sub>-Rk. Gibt mit Acetanhydrid u. Na-Acetat bei 180° 7-Methoxy-2,5-dimethylisoflavon, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Nadeln aus Methanol, F. 165°. L. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> farblos mit blauer Fluorescenz. (Journ. chem. Soc., London 1929. 152—61. Jan. Oxford, DYSON PERRINS Lab.)

.OSTERTAG.

**J. D. van Roon**, *Cyclische Acetate*. Zur Frage der Struktur der bei der Einw. von Aldehyden auf Glycerin gebildeten Acetale u. der Stabilität der entstehenden Ringsysteme untersuchte Vf. die bei der Rk. von Acetaldehyd u. Formaldehyd mit Glycerin gebildeten Rk.-Prodd. HIBBERT u. HILL (C. 1924. I. 2509) hatten von den beiden möglichen Formen I u. II aus Acetaldehyd ausschließlich die Bldg. eines

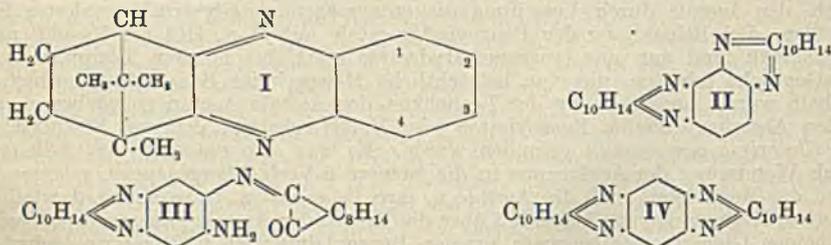


Sechsrings (II) als wahrscheinlich betrachtet. *Glycerinacetal* (Acetaldehydglycerin) wurde nach der Methode von HIBBERT durch Einw. von Paraldehyd oder Acetaldehyd auf Glycerin hergestellt. Während die Acetalbildg. mit Paraldehyd u. ca. 1% trockener HCl oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei gewöhnlicher Temp. sehr langsam verlief, wurden beim Erwärmen auf 45° bessere Resultate erhalten. Nach Neutralisieren des Rk.-Gemisches mit W.-freiem K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. wiederholtem Fraktionieren wurden 2 Prodd. vom Kp. 183,5—184° bzw. 194—195° isoliert, die auf das wahrscheinliche Vorhandensein von Isomeren hinwiesen. Da eine vollständige Reindarst. durch Dest. nicht möglich war, wurden zur vollständigen Trennung die Rohprodd. nach der von E. FISCHER (C. 1920. III. 825) angegebenen Methode benzooyliert u. dabei ein fester u. fl. Körper erhalten. Der feste Ester stellte das  $\alpha,\alpha'$ -Glycerinacetal- $\beta$ -benzoat dar, das aus Ä. in feinen Nadeln vom F. 84,8° krystallisierte, die fl. Form das  $\alpha,\beta$ -Glycerinacetal- $\alpha'$ -benzoat vom Kp.<sub>20</sub> 173°,  $n_D^{25} = 1,5100$ . Beide Ester zeigten intensiv bitteren Geschmack. Da die Acetale sich bei nicht zu hohen Temp. sehr beständig gegen Alkali zeigten, wurden die gereinigten Benzoate mit wss. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> hydrolysiert u. nach fortgesetzter Extraktion mit Ä. das Glycerin- $\alpha,\alpha'$ -acetal (II) vom Kp. 176° u. das Glycerin- $\alpha,\beta$ -acetal (I) vom Kp. 187° isoliert. Mit Phenylisocyanat lieferte II ein  $\beta$ -Phenylurethan vom F. 134° u. I ein  $\alpha'$ -Phenylurethan vom F. 129°. Zur weiteren Klärung der Konst. der erhaltenen Acetale wurden Vers. angestellt, aus den Benzoylverb. der Acetale durch Verseifung die entsprechenden Glycerinbenzoyl ester herzustellen. Bei Behandlung der Benzoyl esteracetale mit  $\frac{1}{2}$ -n. HCl bei 55—60° nach E. FISCHER fand nur eine langsame Hydrolyse statt, bei höheren Temp. wurden Rk.-Gemische erhalten, die eine beträchtliche Menge freier Benzoesäure enthielten. Deshalb wurde zur Erhöhung der Löslichkeit der Acetale Aceton zugegeben u. aus beiden Acetalen derselbe Benzoyl ester vom F. 36° erhalten, der von FISCHER für das Glycerin- $\alpha$ -monobenzoat gefunden wurde. Es war also entweder das  $\beta$ -Benzoat durch Wanderung der Acylgruppe in die isomere  $\alpha$ -Verb. übergegangen, oder es bestand die Möglichkeit, daß die Acetale u. ihre Ester cis- u. trans-Verb. darstellten. Da diese Methode keinen Aufschluß über die Konst. der Acetale gab, wurde versucht, die beiden Glycerinacetalbenzoate aus den Benzoylglycerinen u. Paraformaldehyd zu synthetisieren. Bei Acetalisierung von  $\alpha$ -Benzoylglycerin in Ggw. von HCl konnte nach Entfernung von unverändertem Ester durch Extraktion mit Ä. ein dickes Öl vom Kp.<sub>20</sub> 173°,  $n_D^{25} = 1,5093$  erhalten werden, das mit dem fl. Esteracetal ident. war, während von der festen Form im Rk.-Prod. keine Spur gefunden wurde. Zur Herst. des  $\beta$ -Benzoylacetals wurde nach der Methode von HELFERICH (C. 1928. I. 194) dargestelltes  $\alpha,\alpha'$ -Ditriptyl- $\beta$ -benzoylglycerin in Paraldehyd gel. u. HBr eingeleitet. Das Rk.-Prod. lieferte nach Vakuumsublimation reines  $\alpha,\alpha'$ -Glycerinacetal- $\beta$ -benzoat vom F. 85°. Der Rückstand im Sublimationsapp. bestand hauptsächlich aus Triphenylcarbinol. — Bei Behandlung von Mischungen der Acetale mit Säuren

zeigte sich, daß eine Spur von Säure genügte, um die eine Form in das entsprechende Isomere überzuführen u. daß die Zus. des Endprod. bei Gleichgewichtszuständen in großem Maße von der Temp. abhängig war. Bei verschiedenen Temp. zwischen  $0^{\circ}$  u.  $180^{\circ}$  wurde die Zus. des Endprod. bestimmt, u. scheinbar herrschte bei allen Temp. über  $0^{\circ}$  im Gleichgewicht des rohen Acetals das Fünfringisomere vor, dessen Menge sich mit dem Steigen der Temp. schnell vermehrte, bis bei  $180^{\circ}$  der Sechsringskomplex nicht mehr vorhanden war. Unterhalb  $0^{\circ}$  würde wahrscheinlich in analoger Weise das Gleichgewicht nach II hin verschoben werden. — Zur Unters. der analogen Formale des Glycerins, die schon von SCHULTZ u. TOLLENS (LIEBIGS Ann. 289 [1896]. 29) u. später von NEF (LIEBIGS Ann. 335 [1904]. 217) dargestellt wurden, wurden W.-freies Glycerin u. Paraformaldehyd in Ggw. von 1% trockener HCl oder der äquivalenten Menge  $H_2SO_4$  auf ungefähr  $130^{\circ}$  erhitzt, da die Kondensation bei niederen Temp. nur langsam verlief. Es ließ sich durch Rektifikation eine Fl. vom Kp. 193 bis  $194^{\circ}$  isolieren, die jedoch durch weitere fraktionierte Dest. nicht zu trennen war. Bei der Benzoylierung wurde aus dem Rk.-Prod. nach Krystallisieren aus Ä. *Glycerin- $\alpha,\alpha'$ -formal- $\beta$ -benzoyl-ester* in fester Form vom F.  $74,6^{\circ}$  u. aus den Mutterlaugen der *Glycerin- $\alpha,\beta$ -formal- $\alpha'$ -benzoyl-ester* als Fl. vom Kp.<sub>20</sub>  $173^{\circ}$ ,  $n_D^{25} = 1,5184$  erhalten. Bei der Hydrolyse dieser Verb. durch Kochen mit HCl oder  $H_2SO_4$  zur Herst. der Glycerinbenzoate wurden nur unreine Endprodd. isoliert; dagegen lieferte die Verseifung mit NaOH unter Zusatz von Aceton aus der festen Verb. das *Glycerin- $\alpha,\alpha'$ -formal* vom Kp.  $193^{\circ}$ ,  $n_D^{25} = 1,4527$ , das bei der Benzoylierung den Ester vom F.  $74,6^{\circ}$  zurücklieferte.  *$\beta$ -Phenylurethan*, aus A. in langen Nadeln, F.  $133^{\circ}$ , swl. in  $CCl_4$ . Analog wurde aus dem fl. Ester das *Glycerin- $\alpha,\beta$ -formal* vom Kp.  $192,5^{\circ}$ ,  $n_D = 1,4469$  gebildet.  *$\alpha'$ -Phenylurethan*, F.  $72^{\circ}$ , ll. in  $CCl_4$ . Zur weiteren Aufklärung der Konst. wurde  $\alpha$ -Benzoylglycerin mit  $CH_2O$  auf  $100^{\circ}$  erhitzt u. dabei der fl. Ester vom Kp.<sub>20</sub>  $173^{\circ}$  neben Spuren des festen Esters erhalten, der wahrscheinlich durch Acylwanderung entstanden war. In besserer Ausbeute entstand der  $\alpha,\beta$ -Formalglycerin- $\alpha$ -benzoyl-ester in analoger Weise aus dem entsprechenden Benzoylacetonglycerin, ohne daß der isomere Ester gebildet wurde. Trotz der größeren Stabilität des Formalverb. fand bei Behandlung mit Säuren bei niederen Temp. eine analoge Umlagerung statt wie bei den Acetalverb., nur mit dem Unterschied, daß das  $\alpha,\alpha'$ -Formal bei steigenden Temp. in größerer Menge vorhanden war als in den Gemischen der Glycerinacetale. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48. 173—90. 15/1. Weesp, Lab. von C. J. VAN HOUTEN u. Sohn.)

POETSCH.

**A. Heckendorf**, *Chinoxaline aus Campherchinon und aromatischen o-Diaminen*. Bisher ist nur das einfache *Campherchinoxalin* (I) bekannt (vgl. SINGH n. MAZUMDER, (C. 1920. I. 168). Vf. hat weitere Verb. dieser Art dargestellt. Dieselben verhalten sich — entsprechend dem kaum arom. Charakter des Campherrestes — wie Chinoxaline u. nicht wie Azine u. sind meist farblos. Theoret. können bei den meisten Kondensationen 2 Isomere entstehen, doch wurde immer nur eine Verb. erhalten, deren Konst. offen bleibt.

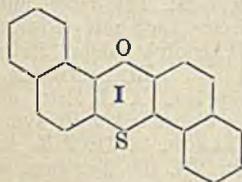


**Versuche.** [Die eingeklammerten Ziffern entsprechen den möglichen Isomeren.] *Campherchinoxalin*,  $C_{16}H_{18}N_2$  (I). Je 1 Mol. Campherchinon u. o-Phenyldiaminhydrochlorid in A. kurz erwärmen, mit W. fällen. Große Krystalle aus PAe., F.  $74^{\circ}$ . Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  orangefarbig, in rauchender  $H_2SO_4$  olivgelb. — *2(3)-Methylcampherchinoxalin*,  $C_{17}H_{20}N_2$ . Mit o-Toluyldiaminhydrochlorid. Ausäthern, äth. Lsg. mit konz. HCl ausziehen, mit W. fällen, stark kühlen. Nadelchen, F.  $50^{\circ}$ .  $H_2SO_4$ -Lsg. citronengelb. — *2(3)-Chlorcampherchinoxalin*,  $C_{16}H_{17}N_2Cl$ . Mit m-Chlor-o-phenyldiamin. Nadelchen aus Bz.-PAe. (1:1), F.  $98^{\circ}$ .  $H_2SO_4$ -Lsg. gelb. — *2(3)-Nitrocampherchinoxalin*,  $C_{16}H_{17}O_2N_3$ . Mit m-Nitro-o-phenyldiamin in h. Eg., mit W. fällen. Seidige

Nädelchen aus A., F. 149°.  $H_2SO_4$ -Lsg. gelblich (2-säuriges Salz), mit W. farblos (1-säurig). — 2(3)-Aminocampherchinoxalin,  $C_{16}H_{20}N_2$ . Voriges mit  $SnCl_2$  u. konz. HCl in A. 1 Stde. kochen, nach Zusatz von W. den A. verjagen, mit NaOH fällen, sofort in A. aufnehmen, äth. Lsg. mit HCl ausziehen, orangefarbige Lsg. mit  $NH_4OH$  fällen. Gelbe Nadeln aus A. oder PAe., F. 135°. Fluoresciert in A. grün, in Ä. blaugrün bis blau, in Chlf. u. Aceton blau, in Bzl. rötlich. Lsg. in wenig  $H_2SO_4$  farblos (1-säurig), in mehr gelb (2-säurig). Pikrat,  $C_{22}H_{22}O_7N_6$ , orangefarbiges Krystallpulver aus A., F. 216°. Acetylderiv.,  $C_{18}H_{21}ON_3$ , mkr. Nädelchen aus Eg. + W., F. 118°. — 1(4)-Aminocampherchinoxalin-3(2)-carbonsäure,  $C_{17}H_{19}O_4N_3$ . Mit 1,2,3-Triaminobenzol-5-carbonsäurehydrochlorid in sd. verd. A., nach Zusatz von W. mit Na-Acetat genau neutralisieren. Aus wenig Bzl. + viel PAe. hellgelb, F. 128—130° (Zers.). Fluoresciert in Bzl. grün.  $H_2SO_4$ -Lsg. schwach gelblich, mit W. schwach rosa. Pikrat,  $C_{23}H_{22}O_9N_6$ , goldgelbes Krystallpulver aus verd. A., F. 203° (Zers.). Acetylderiv.,  $C_{18}H_{21}O_3N_3$ , feinkrystallin. ans verd. A., F. 279° (Zers.). — 1,2,3,4-Dicampherchinoxalin,  $C_{26}H_{30}N_4$  (II). 1 Mol. 1,2,3,4-Tetraaminobenzoldisulfat in HCl lösen, 2 Moll. Campherchinon u. A. bis zur Lsg. zugeben, kurz erhitzen, mit W. fällen (Filtrat vgl. unten), aus konz. HCl + W. umfällen, mehrfach aus verd. A. umkrystallisieren. Farblos, F. 245°, wl. in konz.  $H_2SO_4$ . — 1,2(3,4)-Diaminocampherchinoxalin,  $C_{16}H_{20}N_4$ . Aus vorst. Filtrat mit  $NH_4OH$ . Aus PAe. beim Verdunsten orangerot, krystallin., F. 153—154°. Lsgg. fluorescieren nicht. Pikrat,  $C_{28}H_{26}O_{14}N_{10}$ , grünstichig gelbe Nadeln aus A., F. 175°. — 1,2,4,5-Dicampherchinoxalin,  $C_{26}H_{30}N_4$  (IV). Mit 1,2,4,5-Tetraaminobenzolhydrochlorid in A. oder Eg. + etwas HCl, tiefviolette Lsg. mit W. fällen. Orangefarbiger Nd. (zweifelloß III) geht beim Stehen in der Fl. über Nacht in farbloses IV über. Ebenso entfärben sich die Lsgg. in konz. HCl,  $H_2SO_4$  oder h. A. Kryställchen aus Bzl. (Kohle), F. 333—335°.  $H_2SO_4$ -Lsg. gelb. — 2,3-Diaminocampherchinoxalin,  $C_{16}H_{20}N_4$ . Aus je 1 Mol. derselben Komponenten in A. + etwas verd. HCl, nach Zusatz von W. den A. verjagen,  $NH_4OH$  zugeben, ausäthern, äth. Lsg. einengen, mit fast konz.  $H_2SO_4$  durchschütteln, permanganatfarbige Lsg. (2-säurig) tropfenweise mit konz.  $NH_4OH$  versetzen, orangefarbenen Nd. (1-säurig) mit wenig  $NH_4OH$  verrühren. Gelbes Pulver aus Bzl. + PAe., schwer krystallisierbar, winzige Nädelchen aus W., Erweichen bei 130—140°, F. 165°. Lsgg. fluorescieren wie beim 2(3)-Aminoderiv. Die permanganatfarbige  $H_2SO_4$ -Lsg. wird mit mehr konz. oder rauchender  $H_2SO_4$  farblos (3- oder 4-säurig). Pikrat,  $C_{28}H_{26}O_{14}N_{10}$ , orangefarbiges Pulver, F. 176°. — 1,2(3,4)-Benzocampherchinoxalin,  $C_{20}H_{20}N_2$ . Mit 1,2-Naphthylendiaminhydrochlorid. Pulver aus verd. A., F. 85—86°, l. in konz. Säuren. Lsg. in konz. HCl gibt mit sehr wenig W. gelbes Hydrochlorid, mit mehr W. die freie Base.  $H_2SO_4$ -Lsg. blutrot (2-säurig), mit wenig W. kanariengelb (1-säurig). — 2,3-Anthrachinocampherchinoxalin,  $C_{24}H_{26}O_2N_2$ . Mit 2,3-Diaminoanthrachinon in viel sd. Eg., mit W. fällen. Reinigung durch Lösen in sd. Bzl., Füllen von Verunreinigungen mit PAe. u. Einengen. Orange gelbe Nadeln, F. 211°, l. in konz. HCl, durch W. gefällt. Lsgg. fluorescieren.  $H_2SO_4$ -Lsg. gelb. (Helv. chim. Acta 12. 50—60. 1/2. Lausanne, Univ.)

LINDENBAUM.

Aaron Cohen und Samuel Smiles, Eine Synthese von Isonaphthothioxin. Die Synthese wurde wegen einiger Unsicherheiten in der Konst. verschiedener, vom Isonaphthothioxin (=  $\alpha, \beta, \beta', \alpha'$ -Naphthothioxin, I) abgeleiteter Verb. unternommen.

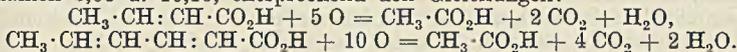


Frühere Verss. sind im Original besprochen; ein von der 1-Bromnaphthalin-2-sulfinsäure ausgehender Vers. war ebenfalls erfolglos. Naphthyl-(2)-[2-oxynaphthyl-(1)]-sulfid ließ sich durch Bromieren u. Erhitzen des Bromierungsprod., dessen Konst. durch Synthese bewiesen wurde, mit Kupferacetat in I überführen. — 1-Bromnaphthalin-2-sulfinsäure,  $C_{10}H_7O_2BrS$ . Aus diazotiertem 1-Brom-2-naphthylamin mit  $SO_2$  u. Kupferpulver oder aus 1-Bromnaphthalin-2-sulfochlorid u.

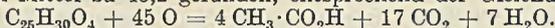
alkal.  $Na_2SO_3$ -Lsg. Nadeln aus wss. Aceton. Swl. in W. Chlorid  $C_{10}H_7OClBrS$ . Gelbe Prismen aus Bzl., F. 110°. — 1-Bromnaphthalin-2-sulfochlorid,  $C_{10}H_7O_2ClBrS$ . Diazotierte 1-Naphthylamin-2-sulfonsäure wird mit  $CuBr + HBr$  umgesetzt u. die Bromsulfonsäure mit  $PCl_5$  behandelt. Nadeln aus Essigsäure, F. 93—94°. — Bis-1-bromnaphthyl-(2)-disulfid,  $C_{20}H_{12}Br_2S_2$ . 1-Bromnaphthalin-2-sulfinsäure in A. wird mit  $SO_2$  gesätt. u. mit etwas HJ (D. 1,7) versetzt. Tafeln aus Bzl.-Eg., F. 161°. Swl. in A., Eg. — 1-Bromnaphthyl-(2)-[2-oxynaphthyl-(1)]-sulfid,  $C_{20}H_{13}OBrS$ . Aus Naphthyl-(2)-[2-oxynaphthyl-(1)]-sulfid u. Brom in Eg. bei 50°

oder aus 1-Bromnaphthalin-2-sulfinsäure u.  $\beta$ -Naphthol bei 95—100°. Blättchen aus Eg., F. 154°. Scheint auch in einer bei 135—136° schm. Form zu existieren. *Na-Verb.*, Tafeln aus W. *Acetylverb.*  $C_{20}H_{15}O_2BrS$ . Nadeln aus Essigsäure, F. 116—117°. —  $\alpha, \beta, \beta', \alpha'$ -Naphthothiozin (I). Aus dem Na-Deriv. des Bromoxysulfids u. Kupferacetat unter 1 mm Druck bei 160—170°. Gelbe Nadeln aus A., F. 151—152°. (Journ. chem. Soc., London 1929. 209—13. Jan. London, Kings Coll.) OSTERTAG.

Richard Kuhn, Alfred Winterstein und László Karlovitz. *Über konjugierte Doppelbindungen. VII. Bestimmung der Seitenketten im Bixin und Crocetin.* (VI. vgl. C. 1928. II. 775.) In der V. Mitt. wurde eine Formel für Bixin aufgestellt. Es ist Vff. gelungen, die 4  $CH_3$  quantitativ zu erfassen, u. zwar durch oxydativen Abbau mit  $KMnO_4$ . Die Polyketten werden dabei völlig zu  $CO_2$  u.  $H_2O$  verbrannt, nur die  $CH_3$  bleiben als  $CH_3 \cdot CO_2H$  erhalten. Der Rk.-Verlauf läßt sich auf zweifachem Wege beweisen: Erstens durch Best. der Oxydationszahl, d. h. der von 1 Mol. verbrauchten Anzahl O-Atome. In Modellvers. mit Croton- u. Sorbinsäure fanden Vff. die Oxydationszahlen 5,08 u. 10,15, entsprechend den Gleichungen:



Itaconsäure wird völlig zu  $CO_2$  u.  $H_2O$  verbrannt, während Citraconsäure  $CH_3 \cdot CO_2H$  u. annähernd die Oxydationszahl 5 liefert.  $CH_3 \cdot CO_2H$  ist gegen saures u. alkal.  $KMnO_4$  sehr beständig. Propion- u. Buttersäure werden nur wenig rascher angegriffen, so daß  $C_2H_5$ - u.  $C_3H_7$ -Gruppen kaum entgehen könnten. Die Oxydationszahl des Bixins wurde im Mittel zu 45,2 gefunden, entsprechend der Gleichung:



Zweitens wurde die gebildete  $CH_3 \cdot CO_2H$  titrimetr. bestimmt u. 3,97 (ber. 4) Moll. gefunden. Auch wurde die Säure als Na-Salz isoliert. — In Ergänzung der V. Mitt. ist zu sagen: Die Ungleichwertigkeit der beiden salzbildenden Gruppen im Norbixin hat vor HERZIG u. FALTISCH schon VAN HASSELT (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 30 [1911].) nachgewiesen, hielt jedoch Bixin nicht für eine Carbonsäure. Ferner hat RINKES (Chem. Weekbl. 14 [1917]. 888) den  $\beta$ -Acetylacrylsäuremethylester nicht nur aus Bixinmethylester, sondern auch aus Bixin selbst erhalten. Die Stellung der Estergruppe in der Formel der Vff. ist demnach richtig. — Der  $KMnO_4$ -Abbau wurde auch auf  $\alpha$ -Crocetin übertragen. Entsprechend der in der VI. Mitt. vorgeschlagenen Formel u. der Gleichung:  $C_{19}H_{20}O_4 + 33 O = 3 CH_3 \cdot CO_2H + 13 CO_2 + 5 H_2O$  wurden als Oxydationszahl 33,7 u. 33,6 u. ferner 2,95 Moll.  $CH_3 \cdot CO_2H$  gefunden.

Versuche. Zur Best. der Oxydationszahlen wurde eine alkal.  $KMnO_4$ -Lsg. mit 12,7 g  $KMnO_4$  u. 34 g  $Na_2CO_3$  u. eine saure  $KMnO_4$ -Lsg. mit 12,7 g  $KMnO_4$  u. 40 g  $H_3PO_4$  im l benutzt. Man läßt erst bei Raumtemp. einwirken u. führt die Rk. auf dem W.-Bad zu Ende. Croton- u. Sorbinsäure liefern mit alkal.  $KMnO_4$ -Lsg. etwas zu hohe Werte, was vermieden wird, wenn man die Oxydation mit saurer Lsg. beginnt u. nach Zusatz von Soda beendet. Bixin u.  $\alpha$ -Crocetin liefern mit alkal. Lsg. allein richtige Werte. Nach beendeter Oxydation wird mit 30%ig.  $H_2SO_4$  angesäuert, mit überschüssiger 0,4-n. Oxalsäure entfärbt u. der Überschuß letzterer mit 0,4-n.  $KMnO_4$  zurücktitriert. Daneben wird ein blinder Vers. ohne Substanz ausgeführt. Zur Best. der  $CH_3 \cdot CO_2H$  wird nach beendeter Oxydation mit  $H_3PO_4$  (D. 1,7) angesäuert, nach vorhandenes  $MnO_2$  mit etwas  $H_2O_2$  zerstört, das  $CO_2$  durch 1-std. Erwärmen unter Rückfluß auf ca. 60° u. dann unter Durchleiten von  $CO_2$ -freier Luft mit GÖCKEL-Aufsatz angetrieben, schließlich dest. u. mit 0,1-n.  $NaOH$  (Phenolphthalein) titriert. (Helv. chim. Acta 12. 64—71. 1/2. Zürich, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

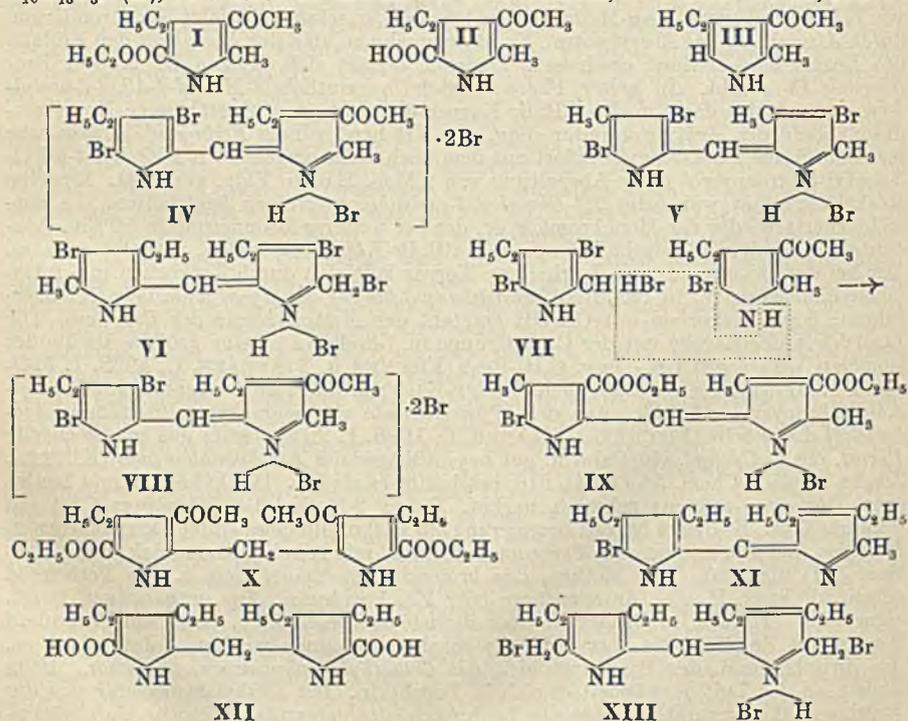
H. Fischer und R. Bäumlner, *Synthese des Octaäthylporphins.* XXI. Mitt. über Porphyrinsynthesen. (XX. vgl. C. 1929. I. 87.) Da das einzige bisher bekannte symm. substituierte Porphin, das Octamethylporphin (FISCHER u. WALACH, C. 1927. I. 452) nur in sehr schlechter Ausbeute erhalten worden war, gingen Vff. die Synthese des Octaäthylporphins an. Als Ausgangsmaterial diente das 2-Methyl-3,4-diäthylpyrrol. Durch Kondensation von Propionyllessigester über die Isonitroverb. auf reduktivem Wege mit Acetylaceton wurde das 2-Methyl-3-acetyl-4-äthyl-5-carbäthoxyppyrrrol (I) gewonnen. Red. nach WOLFF-KISHNER ergab das gesuchte Pyrrol. Propionyllessigester ist auch nach der Vorschrift von WILLSTÄTTER Ber. Dtsch. chem. Ges. 47 [1914]. 298) sehr schwer darzustellen, darum haben Vff. das 2-Methyl-3-carbäthoxy-4-äthyl-5-propionylpyrrol (FISCHER u. KLARER, C. 1927. I. 454) mit  $H_2SO_4$  in das 2-Methyl-4-äthylpyrrol überführt; das so erhaltene Prod. wurde in  $\alpha$ -Stellung carbäthoxyliert u. in  $\beta$ -Stellung acetyliert. Red. nach WOLFF-KISHNER lieferte wiederum das 2-Methyl-

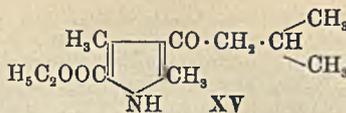
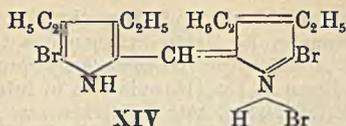
3,4-diäthylpyrrol. Da dieser Weg aber auch umständlich ist, wurde ein neues Verf. ausgearbeitet, das in sehr guter Ausbeute das gewünschte Pyrrol ergab. Vff. kondensierten *Dipropionylmethan* über die Isonitrosverb. auf reduktivem Wege mit Acetylaceton, u. erhielten so *2-Methyl-3-acetyl-4-äthyl-5-propionylpyrrol*. Mit konz.  $H_2SO_4$  wurde der  $\alpha$ -Propionylrest abgespalten u. so *2-Methyl-3-acetyl-4-äthylpyrrol* (III) erhalten, das dann durch Red. *2-Methyl-3,4-diäthylpyrrol* lieferte. Als Zwischenprod. entstehen die gut kristallisierenden Pyrrole I, II u. III. III liefert mit 4 Moll. Brom das kristallisierte *Bromhydrat eines Methens* (IV), das analog gebaut ist, wie das in Gemeinschaft mit SCHEYER (C. 1923. I. 325) aus 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol erhaltene Methen. Daß ein Acetylrest durch Brom ersetzt ist, ergab die Oxydation zu einem Imid vom F. 128° (*Bromäthylmaleinimid*?). Bromierung von III mit einem Mol. Brom liefert *2-Methyl-3-acetyl-4-äthyl-5-brompyrrol*, das bei weiterer Behandlung mit Brom in der Hitze *3,5-Dibrom-2-methyl-4-äthylpyrrol* gibt, u. dann nicht weiter bromiert werden konnte; Methenbdg. findet nicht statt. Das niedere Homologe verhält sich völlig anders, denn es entsteht glatt ein Methen, aber nicht, wie früher angenommen, das analog IV gebaute Methen, sondern das aus *Dimethylpyrrol* mit Brom erhältliche V. Dieses Verh. gegen Brom läßt sich vergleichen mit der Einw. von Brom auf Tetramethylhämatoporphyrin. Verss., aus IV Porphyrin zu gewinnen, sind gescheitert. III wurde beim Verkochen mit *Formaldehyd* ohne Zusatz von HCl in das symm. Methan überführt, im Gegensatz zu dem viel weniger reaktionsfähigen niederen Homologen, bei dem HCl zur Umsetzung nötig ist. Bei der Bromierung des Methans entsteht neben dem Methen ein zweites Prod., in dem beide Acetylreste durch Brom ersetzt sind, u. das auch in der  $\alpha$ -Methylgruppe 1 Brom enthält. Diesem Methen erteilen Vff. Formel VI u. weisen auf die Analogie zum Hämatoporphyrin hin, das bei der Bromierung in Dibromdeuteroporphyrin übergeht. VI liefert bei der Umsetzung mit *5,5'-Dibrom-3,4,3',4'-tetraäthylpyrrolpyrrolenylmethen* in minimaler Ausbeute Porphyrin.

Pyrrol (I) gibt bei der Bromierung *2-Brommethyl-3-brom-4-äthyl-5-carbäthoxy-pyrrol*, das auch aus *2-Methyl-4-äthyl-5-carbäthoxy-pyrrol* mit überschüssigem Brom entsteht. Bei stufenweiser Bromierung geht das Brom in letzterem Falle zuerst in den Kern u. erst in zweiter Phase in die  $\alpha$ -Methylgruppe. Anders verläuft die Bromierung von I; hier wird zuerst die  $\alpha$ -Methylgruppe bromiert, u. sekundär erfolgt Kernbromierung durch Abspaltung des Acetylrestes. Es ist anzunehmen, daß der Acetylrest den Eintritt des Broms in  $\beta$ -Stellung erschwert. Dadurch erklärt sich, warum III bei der Bromierung IV ergibt. In erster Phase entsteht vermutlich *2-Methyl-4-äthyl-3-acetyl-5-brompyrrol*, das dann in den  $CH_2Br$ -Körper übergeht; das überschüssige Brom verdrängt dann den Acetylrest unter Bldg. von VII bzw. seinem *Perbromid*. Dieses sehr reaktionsfähige Prod. reagiert sofort mit dem noch nicht umgesetzten *2-Methyl-4-äthyl-3-acetyl-5-brompyrrol* unter Abspaltung von 2 Moll. HBr u. Bldg. von VIII. Derselbe Reaktionsverlauf war beim *2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol* zu beobachten. Es entsteht zuerst wieder der Monobromkörper, der bei weiterer Bromierung in 50%ig. Ausbeute das Methen IX ergibt. Verss., den  $CH_2Br$ -Körper zu fassen, verliefen negativ. Der bei der Bromierung von I erhaltene Körper läßt sich durch Verkochen mit formaldehydhaltigem W. in das *Bis-[2-carbäthoxy-3-äthyl-4-acetylpyrrol]-methan* (X) überführen; beim Verkochen mit  $CH_3OH$  entsteht der *Methoxykörper der Bromverb.* Die Löslichkeit der Körper mit der  $C_2H_5$ -Gruppe in  $\beta$ -Stellung ist eine größere als die der isomeren Verb. mit  $CH_3$ - bzw.  $C_2H_5$ -Rest (FISCHER u. STANGLER, C. 1928. I. 528). Aus I u. III wird bei der Red. nach WOLFF-KISHNER in guter Ausbeute das *2-Methyl-3,4-diäthylpyrrol* erhalten. Aus dem Pyrrol wurde ein schön kristallisierender *Azofarbstoff* dargestellt (FISCHER u. KLARER, C. 1926. I. 2102), ferner das entsprechende *Pikrat*, ein  $\alpha$ -Aldehyd, ein *Oxim* u. gut kristallisierendes *Diäthylmaleinimid* (KÜSTER, Ztschr. physiol. Chem. 55 [1908]. 516, beschreibt es als Öl). Diäthylmaleinimid besitzt (wie Tierverss. zeigten) schwach narkot. Eigg.; *2-Methyl-3,4-diäthylpyrrol* ist ein schweres Gift. Es liefert bei der Bromierung ein *Perbromid* eines einfach kerngebromten Methens, das mit Aceton sein *Perbrom* verliert u. mit Alkohol-Ammoniak in die freie Base (XI) übergeht. Das Methen, das bromwasserstoffsäure Salz u. das *Perbromid* geben mit konz.  $H_2SO_4$ , Ameisensäure oder Eg. Porphyrin. Zur präparativen Darst. eignet sich Erhitzen im Druckrohr oder Bernsteinsäureschmelze. Aus dem *Perbromid* konnte mit Zn-Staub-Eg. das *Octaäthylporphyrin* gewonnen werden; dabei gelang es, das Zwischenprod. der Porphyrinbdg., das *Octaäthylporphyrinogen*, zu fassen. Beim Stehen an der Luft verwandelt es sich in Porphyrin. Der Reaktionsmechanismus der Synthese führt vermutlich über die Leukoverb. des gebromten Methens, *3,4-Diäthyl-*

5-brompyrryl]-[3',4'-diäthyl-5'-methylpyrryl]-2-methan. Als Nebenprod. entsteht 2-Methyl-3,4-diäthylpyrrrol. Die spekt. Werte des Octaäthylporphins sind in Chlf.-Ä., Chlf.-Eg., Pyridin-Ä. u. Eg.-Ä. ident. mit denen des Äthioporphyrins, in HCl dagegen beobachtet man, sobald alles Hydrochlorid auskristallisiert ist, nach kurzer Zeit ein 6—7 Banden zeigendes Spektrum. Vermutlich ist dasselbe bedingt durch einen ganz bestimmten Neutralitätsgrad des Gesamtmol. — Chlor-, Brom- u. Jodhäm in kristallisieren sehr gut, spekt. sind sie verschieden; auch das Phyllin zeigt ein typ. zweibandiges Spektrum, desgleichen das Cu-Salz. Durch Oxydation des Porphyrins wird Diäthylmaleinimid erhalten. Mit PbO<sub>2</sub> in Chlf.-Eg. geht Octaäthylporphin in das entsprechende Xanthoporphinogen über, das zäh Krystallwasser zurückhält. — Octaäthylporphin konnte noch auf einem zweiten Wege synthetisiert werden, analog wie das Isoäthioporphyrin: Als Ausgangsmaterial diente 2-Methyl-3,4-diäthyl-5-carbäthoxy-pyrrrol. (Ident. mit dem durch katalyt. Hydrierung von 2-Methyl-3-vinyl-4-äthyl-5-carbäthoxy-pyrrrol erhaltenen Körper, FISCHER u. STANGLER, C. 1928. I. 528.) Aus dem durch Bromierung gewonnenen Körper entstand durch Verseifung die Methan-dicarbonensäure XIII, die mit Ameisensäure bei 40° in guter Ausbeute Octaäthylporphin liefert. — Mit Ameisensäure u. Mineralsäure läßt sich das 2-Methyl-3,4-diäthylpyrrrol in gut kristallisierendes Methen überführen, das bei der Bromierung das Prod. XIII liefert. XIII gibt mit dem 5,5'-kernbromierten Methen XIV ebenfalls Octaäthylporphin. — 2,4-Dimethyl-5-formylpyrrrol wird durch überschüssiges Brom in das dreifach bromierte Methen des 2,4-Dimethylpyrrrols überführt. Bei der Bromierung des 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-5-formylpyrrrols wurde dagegen das bromwasserstoffsäure Salz des 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrrolmethens erhalten. — Zum Schluß erwähnen Vff. das 2,4-Dimethyl-3-isovaleroyl-5-carbäthoxy-pyrrrol (XV), das zur Darst. von Isovaleryporphyrinen dienen soll, zwecks Vergleich mit den kürzlich beschriebenen Umsetzungsprod. der Porphyrinester mit CH<sub>3</sub>MgJ (FISCHER u. TREIBS, C. 1928. II. 2722).

Versuche. 2-Methyl-3-acetyl-4-äthyl-5-carbäthoxy-pyrrrol (I), beim Kochen von 2-Methyl-4-äthyl-5-carbäthoxy-pyrrrol mit Acetylchlorid u. AlCl<sub>3</sub> in trockenem CS<sub>2</sub>, graugrüne Krystalle aus Lg., F. 115°. — 2-Methyl-3-acetyl-4-äthylpyrrrol-5-carbonsäure, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N (II), aus I durch Kochen mit alkoh.-wss. NaOH, Nadeln aus wss. A., F. 208°.

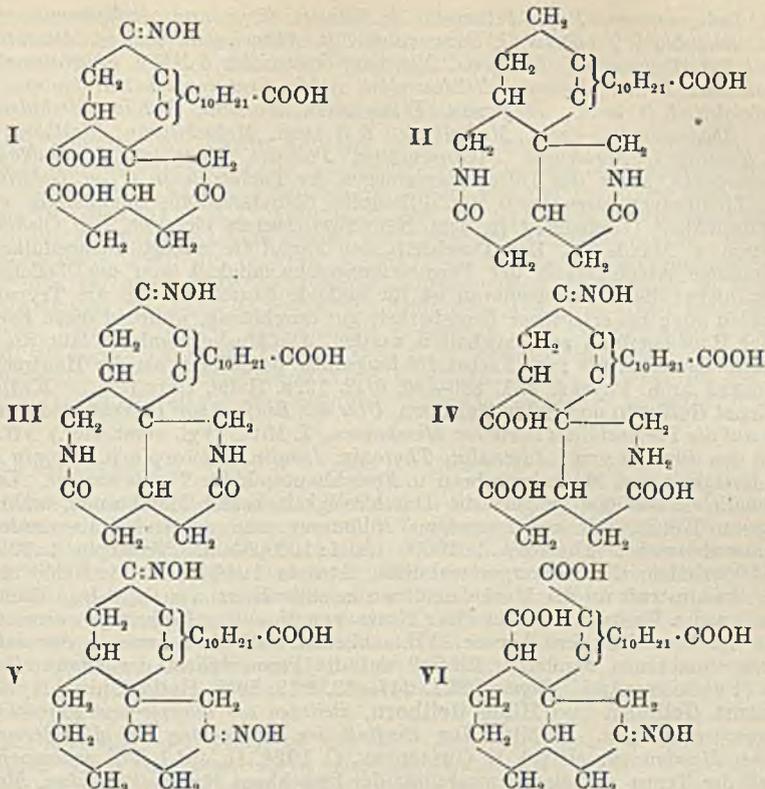




— *2-Methyl-3-acetyl-4-äthylpyrrol*,  $C_9H_{13}ON$  (III), aus II durch trockenes Erhitzen, Krystalle aus Bzl.-Pae., F. 129°. — *2-Methyl-3-acetyl-4-äthyl-5-bromopyrrol*,  $C_9H_{12}ONBr$ , aus III mit Brom in Eg., Tafeln, F. 149°. — *2-Methyl-3-brom-4-äthyl-5-bromopyrrol*,  $C_7H_9NBr_2$ , aus vorst. Verb. beim Kochen mit überschüssigem Brom in Chlf., Nadeln aus Chlf.-Pae., F. 161°. — Bei der Einw. von 4 Moll. Brom auf III entsteht das Methen IV,  $C_{16}H_{17}ON_2Br_2$ , rote Prismen, bei 260° noch nicht geschmolzen. Mit Sodaslg. in Chlf. bildet sich ein Prod. vom F. 110°. — *2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-5-bromopyrrol*,  $C_9H_{12}O_2NBr$  (**Platz**), aus *2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol* mit 1 Mol. Brom in Ä., Platten aus verd. A., F. 96° (Zers.). — *5-Brom-4-methyl-3-carbäthoxy-pyrrol-5'-methyl-4'-carbäthoxy-3'-methylpyrrolenylmethen*,  $C_{13}H_{21}O_4N_2Br$ , aus dem Monobromkörper mit 1 Mol. Brom in Eg., Krystalle, bei 260° noch nicht geschmolzen. Freie Base, Krystalle aus verd. Aceton, F. 153°. — *Bis-[2-methyl-4-äthyl-3-acetylpyrrol]-methan*,  $C_{19}H_{26}O_2N_2$ , aus III durch Verkothen mit 40%<sub>ig</sub>. Formaldehyd, Blättchen aus Pyridin-W., F. 259°. Bromierung des vorst. Methans in h. Eg. mit überschüssigem Brom liefert VI,  $C_{15}H_{18}N_2Br_4$  intensiv gelbe, in der Durchsicht rote Nadeln aus Chlf.-Pae., ohne F. — *2-Brommethyl-3-acetyl-4-äthyl-5-carbäthoxy-pyrrol*, aus *2-Methyl-3-acetyl-4-äthyl-5-carbäthoxy-pyrrol* (I) mit 1 Mol. Brom in  $CCl_4$ , Krystalle vom F. 120°, läßt sich nicht umkrystallisieren. Geht mit sd. A. in *2-Oxymethyl-3-acetyl-4-äthyl-5-carbäthoxy-pyrrol*,  $C_{12}H_{17}O_3N$ , über; Nadeln aus A.-W., F. 101°. — *Bis-[2-carbäthoxy-3-äthyl-4-acetylpyrrol]-methan*,  $C_{23}H_{30}O_6N_2$  (X), aus *2-Brommethyl-3-acetyl-4-äthyl-5-carbäthoxy-pyrrol* durch Verkothen mit W. u. wenig Formaldehyd, Nadeln aus A.-W., F. 115°. — *2-Brommethyl-3-brom-4-äthyl-5-carbäthoxy-pyrrol*,  $C_{10}H_{13}O_2NBr_2$ , aus I mit überschüssigem Brom in h. Eg., Bzl. oder am besten  $CCl_4$ ; Nadeln aus wenig Chlf., F. 170°. Auch bei der Bromierung des *2-Methyl-4-äthyl-5-carbäthoxy-pyrrols* in  $CCl_4$  u. bei der Weiterbromierung von *2-Brommethyl-3-acetyl-4-äthyl-5-carbäthoxy-pyrrol* entsteht *2-Brommethyl-3-brom-4-äthyl-5-carbäthoxy-pyrrol*. — *2-Methyl-3-brom-4-äthyl-5-carbäthoxy-pyrrol*,  $C_{10}H_{14}O_2NBr$ , aus *2-Methyl-4-äthyl-5-carbäthoxy-pyrrol* mit 1 Mol. Brom in  $CCl_4$ , Prismen aus A.-W., F. 124°. Der so erhaltene Körper liefert mit 1 Mol. Brom in  $CCl_4$  *2-Brommethyl-3-brom-4-äthyl-5-carbäthoxy-pyrrol*. — *2-Methyl-3-acetyl-4-äthyl-5-propionylpyrrol*,  $C_{12}H_{17}O_2N$ , aus *Dipropionylmethan* in Eg. mit  $NaNO_2$ , Versetzen mit *Acetylaceton*, Behandeln mit Zinkstaub bei 70° u. nachfolgendem Kochen, Nadeln aus A.-W., F. 137°. Abspaltung der  $\alpha$ -Propionylgruppe erfolgt durch verd.  $H_2SO_4$  bei 65–70° unter Bldg. von *2-Methyl-4-äthyl-3-acetylpyrrol*. Durch Red. nach WOLFF-KISNER entsteht dasselbe Prod. wie bei der Decarboxylierung von *2-Methyl-3-acetyl-4-äthyl-5-pyrrolcarbonsäure*. Abspaltung der  $C_2H_5$ -Gruppe über 70°, Versetzen der erhaltenen Lsg. unter Kühlung mit Lauge u. Behandeln des Ätherauszuges mit äth. *Pikrinsäure* führt zum *Pikrat* des *2-Methyl-4-äthylpyrrols*. — *2-Methyl-3,4-diäthylpyrrol*, aus *2-Methyl-3-acetyl-4-äthyl-5-carbäthoxy-pyrrol* oder *2-Methyl-3-acetyl-4-äthylpyrrol* beim Erhitzen mit Natriumäthylat u. *Hydrazinhydrat* im Autoklaven auf 160–170°. Aufarbeitung wie beim Kryptopyrrol. Das Pyrrol ist ein farbloses Öl, Kp. 202–203°, Kp.<sub>13</sub> 104–105°. *Pikrat*,  $C_{15}H_{18}O_7N_4$ , gelbe Prismen aus A.-W., F. 101°. — *2-Methyl-3,4-diäthyl-5-formylpyrrol*,  $C_{10}H_{15}ON$ , aus *2-Methyl-3,4-diäthylpyrrol* mit HCN in Ä. unter Einleiten von trockenem HCl-Gas; Tafeln aus W., F. 74°. *Additionsverb. von Cu-Acetat mit dem Iminchlorhydrat des 2-Methyl-3,4-diäthyl-5-formylpyrrols*, rotbraune, sehr hygroskop. Prismen, F. ca. 150°. — *Diäthylmaleinimid*,  $C_8H_{11}O_2N$ , durch Oxydation des *2-Methyl-3,4-diäthylpyrrols* mit rauchender  $HNO_3$ , Krystalle durch Sublimation, F. 68°. Rhomb. Tafeln (**Steinmetz**). Synthet. konnte *Diäthylmaleinimid* auf folgendem Wege erhalten werden:  $\alpha$ -*Brombuttersäureester* wurde in *Äthylacetylbernsteinsäureester* überführt, daraus *Äthylmethylparakonsäure* u. *Xeronsäureanhydrid* dargestellt, die Umsetzung zum Imid erfolgte mit alkoh. Ammoniak im Druckrohr bei 100–110° (**Helberger**). *Monoxim des Diäthylmaleinimids*,  $C_8H_{12}O_2N_2$ , Krystalle aus W., F. 194°. — *5,5'-Dimethyl-3,4,3',4'-tetraäthylpyrrolenylmethenperchlorat*,  $C_{12}H_{22}O_4N_2Cl$ , aus *2-Methyl-3,4-diäthylpyrrol* mit *Ameisensäure* u. wenig  $HClO_4$ , rote Nadelchen aus Chlf.-Pae., F. 173°. *Hydrochlorid*. *Hydrobromid*,  $C_{19}H_{29}N_2Br$ , Krystalle aus Chlf.-Pae., F. 202°. *Freie Base*,  $C_{19}H_{29}N_2$ , gelbrote Rhomben aus A.-Ammoniak, F. 92°. *Cu-Komplexsalz*,  $C_{38}H_{54}N_4Cu$ , grünblaue Prismen, F. 176°. — *5,5'-Brommethyl-3,4,3',4'-tetraäthylpyrrol-*

pyrrolenylmethen,  $C_{10}H_{27}N_2Br_3$ , aus dem Hydrobromid des 5,5'-Dimethyl-3,4,3',4'-tetraäthylpyrrolpyrrolenylmethen mit 2 Moll. Brom in Eg., rote Prismen aus Chlf.-PAc. — 5-Brom-3,4-diäthylpyrrol-5'-methyl-3',4'-diäthylpyrrolenylmethenperbromid,  $C_{18}H_{25}N_2Br_3$ , aus 2-Methyl-3,4-diäthylpyrrol mit Brom in Eg., blauviolette u. intensiv rote Blättchen aus Eg., F. 132°. Hydrobromid,  $C_{18}H_{26}N_2Br_2$ , rote Blättchen aus Bzl.-PAc., F. 194°. Freies Methen,  $C_{18}H_{25}N_2Br$  (XI), braunrote Nadeln aus A.-W., F. 97°. — Octaäthylporphin,  $C_{36}H_{46}N_4$ , aus dem Perbromid mit HBr-Eg. im Druckrohr bei 160 bis 170°, oder aus dem Perbromid mit Bernsteinäure bei 180°; aus Chlf.- $CH_3OH$ , dann Pyridin, dann Essigsäureanhydrid, blauviolette Prismen (Andreaskreuze), halogenhaltig, F. 318°. Hydrochlorid, blauviolette Nadeln aus Aceton durch Fälln. mit PAc. Octaäthylporphinogen,  $C_{36}H_{52}N_4$ , aus dem Perbromid oder dem Hydrobromid mit Zn-Staub in Eg., Prismen aus Eg. oder  $CH_3OH$  u. W., F. 184°; färben sich an der Luft dunkel unter Bldg. von reinem Octaäthylporphin, Blättchen aus Chlf.- $CH_3OH$ , F. 322°. — Hämין des Octaäthylporphins,  $C_{36}H_{44}N_4ClFe$ , chlorhaltige Nadeln aus Chlf.-Eg., sintern bei 280—300°. — Bromhämין des Octaäthylporphins,  $C_{36}H_{44}N_4BrFe$ , blaue Nadeln aus Chlf.-Eg. Jodhämין,  $C_{36}H_{44}N_4JFe$ , Blättchen aus Chlf.-Eg., im durchfallenden Licht grün, im auffallenden blauviolett. — Phyllin des Octaäthylporphins,  $C_{36}H_{44}N_4Mg$ , aus dem Hydrochlorid oder dem freien Porphin mit überschüssigem  $MgO$  u. methylalkoh. Kali im Druckrohr bei 180°, blauviolette Tafelchen aus Pyridin + wenig h. W., bis 400° kein F. Cu-Komplexsals des Octaäthylporphins,  $C_{36}H_{44}N_4Cu$ , rote Nadeln aus Chlf.-Eg., F. 310°. Oxydation des Octaäthylporphins mit rauchender  $HNO_3$  ergab nach vierwöchentlichem Stehen ein Öl, aus dem sich nach Monaten einige schlecht ausgebildete Kristalle abschieden. Oxydation mit  $H_2O_2$  u. konz.  $H_2SO_4$  lieferte neben Diäthylmalcinimid sehr wenige dunkelblaue Prismen. Durch Photooxydation konnte ein kristallisiertes Imid gewonnen werden. — Bei der Einw. von überschüssigem Brom auf Octaäthylporphin wurde ein hellblauer Körper,  $C_{36}H_{46}N_4Br_1$ , erhalten, der keinen F. besitzt, sich aber bei 120° dunkel färbt. — 2-Methyl-3,4-diäthyl-5-carbäthoxyppyrol,  $C_{12}H_{19}O_2N$ , aus 2-Methyl-3,4-diäthylpyrrol mit  $C_2H_5MgBr$  u. nachfolgendem Kochen mit Chlorkohlensäureester, Nadeln aus A.-W., F. 75°. Das vorst. Pyrrol setzt sich mit 1 Mol. Brom in absol. Ä. in 2-Brommethyl-3,4-diäthyl-5-carbäthoxyppyrol um, sehr unbeständig, läßt sich nicht umkristallisieren, F. 105°. Kochen der vorst. Verb. mit  $CH_3OH$  u. wenig Formaldehydsg. u. nachfolgende Entfernung des nicht isolierbaren Dicarbäthoxymethans mit verd. NaOH führt zum Bis-[2-carboxy-3,4-diäthylpyrrol]-Methan,  $C_{19}H_{26}O_4N_2$  (XII), Rhomben aus A.-W., F. 78°. — 5,5'-Dibrom-3,4,3',4'-tetraäthylpyrrolpyrrolenylmethenbromhydrat,  $C_{17}H_{23}N_2Br_3$ , aus vorst. Methandicarbonsäure mit 2 Moll. Brom in Eg., rote Prismen aus Chlf.-PAc. Die Säure XII liefert mit Ameisensäure beim Durchleiten von Luft u. nachfolgendem Erhitzen auf dem Wasserbad Octaäthylporphin, das auf dem Maquenneblock bei 326° schm. Das Octaäthylporphin aus 5,5'-Dibrom-3,4,3',4'-tetraäthylpyrrolpyrrolenylmethenbromhydrat (XIV) u. 5,5'-Brommethyl-3,4,3',4'-tetraäthylpyrrolpyrrolenylmethenbromhydrat (XIII) mittels Bernsteinäureschmelze gab mit dem vorst. beschriebenen keine Depression. Octaäthylxanthoporphinogen,  $C_{36}H_{46}O_4N_4$ , gelbe Prismen oder Blättchen, kristallisiert mit  $2\frac{1}{2}$  Moll.  $H_2O$ . — 2,4-Dimethyl-3-isovaleroyl-5-carbäthoxyppyrol,  $C_{11}H_{21}O_3N$ , aus 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxyppyrol u. Isovaleroylchlorid in trockenem  $CS_2$  mit  $AlCl_3$ , Prismen aus A. von schwachem valeriansäureähnlichem Geruch, F. 99°. (LIEBIGS Ann. 468. 58—98. 23/1. München, Techn. Hochsch.) HILLGER.

Martin Schenck und Henry Kirchof, Zur Kenntnis der Gallensäuren. XXII. Mitt. (XXI. vgl. C. 1928. II. 2153.) Veress., im Monoxim der Biliansäure (I), das sich bei der Red. des Nitrosokörpers  $C_{23}H_{33}NO_8$  zurückbildet (vgl. l. e.), den Ketoximring 3 umzulagern, blieben ohne Erfolg. In dem von SCHENCK (C. 1923. III. 932) beschriebenen Isodioxim der Dehydrodesoxycholsäure ( $\alpha$ -Diketocholansäure) läßt sich mit HCl kein  $NH_2OH$  abspalten. Es enthält also keinen Ketoximring u. entspricht der Formel II. Das Isotrioxim der Dehydrocholsäure (vgl. C. 1914. I. 1489) liefert mit  $HNO_3$  eine blaugrüne Färbung wie das entsprechende Trioxim, besitzt also die für das Auftreten dieser Färbung charakterist. N-OH-Gruppe an der  $C_{12}$ -Stelle, entsprechend der Formel III. Dafür spricht auch die allmähliche Abspaltung von 1 Mol.  $NH_2OH$  mit HCl. Isodesoxybiliansäureoxim gab mit  $HNO_3$  Gelbfärbung, Desoxybiliansäureoxim Gelbfärbung mit schwach grünem Farbton. Deutlich positiv war die Rk. mit Verb.  $C_{24}H_{38}N_2O_8$  (IV) (SCHENCK l. c.), erhalten durch Kochen von Biliansäureisodioxim mit HCl. Eine Grünfärbung mit  $HNO_3$  lieferte auch  $\beta$ -Diketocholansäureisodioxim (V). Das Umlagerungsprod., des  $\beta$ -Diketocholansäureisoxims gibt eine allmähliche Grün-



färbung u. Abspaltung von  $\text{NH}_2\text{OH}$  mit  $\text{HCl}$ , weshalb angenommen wird, daß auch hier ein Oximlactam mit Lactamring 2 u. ein Ketoximring 3 vorliegt. Für das *Pseudo-desoxybilansäureoxim* wird mit Hinblick auf die  $\text{HNO}_3$ -Rk. — Gelbfärbung mit schwach grünem Farbton — die Formel VI angenommen. (Ztschr. physiol. Chem. 180. 107—23. 4/1. Leipzig, Univ.) GUGGENHEIM.

## E. Biochemie.

Hans Lullies, *Über die Polarisation in Geweben. I. Mitt. Die Polarisation der Haut.* Messungen von Widerstand u. Polarisationskapazität einer blanken  $\text{Pt}$ -Elektrode in  $\text{KCl}$ -Lsg., einer  $\text{Hg}$ -Elektrode in mit  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  gesätt.  $\text{KCl}$ -Lsg. u. in  $\text{KCl} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2$  mit unpolarisierbarem Nebenschluß u. an *Froschhaut* bei Wechselströmen verschiedener Frequenz. Die *Froschhaut* verhielt sich wie eine „umkehrbare“ mit einer „unangreifbaren“ in Serie liegende Elektrode, zu denen ein Ohmscher Widerstand im Nebenschluß liegt. Menschenhaut scheint sich ähnlich zu verhalten. Die „unangreifbaren“ Schichten sind wahrscheinlich in den verhornten Zellagen der Epidermis zu suchen, die „umkehrbaren“ Schichten offenbar auf lebende tiefere Zellagen zurückzuführen; als Nebenschluß machen sich vor allem Lücken in den unangreifbaren Schichten bemerkbar. Je nach dem Vorwiegen der einen oder der anderen der 3 Komponenten ergeben sich verschiedene Bilder. Durch Rechnung lassen sich die einzelnen Bestandteile eines solchen komplizierten polarisierbaren Gebildes trennen. (PFLÜGERS Arch. Physiol. 221. 296—318. 6/12. 1928.) KRÜGER.

Ernst Gellhorn, *Über die Permeabilität tierischer Membranen für Farbstoffe. Vf.* untersucht die Permeabilität der Muskelmembran u. des *Froschhautsackes* für Patentblau, Cyanol, Säurerhodamin, Eosin, Fluorescein, Erythrosin, Azorubin S, Tartrazin, Säurealizarinrot B, Orange G, Wollviolett, Bordeauxrot, Säurefuchsin, Martiusgelb, Neupatenblau, Safranin, Bismarckbraun, Methylenblau, Orange I u. IV, Säurealizarin-

violett, Indigocarmin, Rapid-Filtergelb, Azofuchsin, Trypanrot, Indigocarmin, Methylorange, Benzoblau, Tropäolin O, Säureviolett 7 B, Alizarin gelb, Gallein, Aurantia, Alizarinrot PS, Trypanblau, Lichtgrün, Nigrosin, Säureviolett 6 BN u. Säurealizarinrot G, Krystallviolett B u. G, Pyronin, Nilblausulfat, Rubin, Gentianaviolett, Hofmanns Violett, Methylviolett I B konz., Äthylgrün, Viktoriabluu, Fuchsin, Dahlia, Methylenazur I u. II, Rhodamin 6 G extra, Methylviolett 6 B extra, Malachitgrün, Lichtblau, Capriblau, Neutralrot, Acridinrot, Pikraminsäure, Ponceau, Kongorot, Carminblau B u. Benzopurpurin, sowie das Diffusionsvermögen der Farbstoffe in 4%ig. Gelatine. An beiden Membranen permeieren die diffusiblen Säurefarbstoffe unabhängig von der Lipoidlöslichkeit (Löslichkeit in dem NIRENSTEINSCHEN Gemisch von Ölsäure, Diamylamin u. Mandelöl). Der Durchtritt der Farbstoffe erfolgt intracellulär. Eine gesetzmäßige Abhängigkeit der Permeationsgeschwindigkeit von der Teilchengröße besteht nicht; die Muskelmembran ist für kolloide Säurefarbstoffe wie Trypanrot u. Benzoblau auch bei erhaltener Erregbarkeit gut durchlässig, während diese Farbstoffe von der Hautmembran zurückgehalten werden. Die Muskelmembran läßt die Säurefarbstoffe schneller, die bas. Farbstoffe langsamer permeieren als die Hautmembran. (PFLÜGERS Arch. Physiol. 221. 230—46. 6/12. 1928. Halle, Univ.) KRÜGER.

**Ernst Gellhorn und Hilde Gellhorn.** *Über den Einfluß von Inkreten und vegetativen Giften auf die Permeabilität tierischer Membranen.* I. Mitt. (Vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchen den Einfluß von l-Adrenalin, Thyroxin, Insulin, Pilocarpin u. Atropin auf die Durchlässigkeit von Muskelmembran u. Froschhautsack für Traubenzucker. Lsg. von l-Adrenalin 1:1000000 steigert die Durchlässigkeit beider Membranen, während in geringeren Konz. mit zunehmender Verdünnung eine permeabilitätsvermindernde Wrkg. vorherrscht. Thyroxin 1:10000 bis 1:1000000 u. Pilocarpin 1:10000 bis 1:50000 erhöhen die Zuckerpermeabilität, Atropin 1:10000 bis 1:30000 setzt sie herab. Insulin ruft an der Muskelmembran in einer Konz. von  $\frac{1}{50}$ — $\frac{1}{200}$  Einheit pro cem u. an der Hautmembran in einer Konz. von  $\frac{1}{50}$ — $\frac{1}{100}$  Einheit pro cem eine Zunahme der Durchlässigkeit hervor. Vff. schließen, daß die Inkrete u. das autonome Nervensystem einen regulator. Einfluß auf die Permeabilität der Organzellen ausüben. (PFLÜGERS Arch. Physiol. 221. 247—63. 6/12. 1928. Halle, Univ.) KRÜGER.

**Ernst Gellhorn und Hilde Gellhorn.** *Beiträge zur allgemeinen Physiologie der Temperaturwirkungen.* II. Mitt. *Der Einfluß der Temperatur auf die Permeabilität tierischer Membranen.* (I. vgl. E. GELLHORN, C. 1924. II. 494.) Vff. untersuchen den Einfluß der Temp. auf die Permeabilität der Froschhaut für Methylenblau, Methylenazur II, Aurantia, Cl', Traubenzucker u. auf die Permeabilität der Muskelmembran für Säurerhodamin, Patentblau, Fluorescein, Methylenazur I, Cyanol, Cl', Traubenzucker. Der Temp.-Quotient  $Q$  der Permeabilität ist je nach der Natur der permeierenden Substanz u. der Beschaffenheit der Zelle verschieden. Bei Substanzen, für die bei mittlerer Temp.  $Q_{10}$  ca. 2 ist, sinkt in einem weiteren Temp.-Bereich (5—30°)  $Q_{10}$  mit steigender Temp. Der Temp.-Koeffizient der Permeiergeschwindigkeit läßt sich experimentell verändern (durch Veränderung der Rk., kurze Vorbehandlung in Ringerlsg. bei 45°, langsames Absterbenlassen in Ringerlsg. bei Zimmertemp.); dabei ist die absolute Veränderung der Durchlässigkeit für die Veränderung des Temp.-Koeffizienten nicht entscheidend. Die vermehrte Permeation von Cl' u. Säurefarbstoffen u. die verminderte Permeation von bas. Farbstoffen nach kurzer Behandlung der Haut mit Ringerlsg. bei 45° wird durch die Bldg. von sauren Stoffwechselprod. in der Zelle erklärt, die die Farbstoffkationen in erhöhtem Maße binden. (PFLÜGERS Arch. Physiol. 221. 264—81. 6/12. 1928. Halle, Univ.) KRÜGER.

**Albrecht Bethe.** *Ionendurchlässigkeit der Körperoberfläche von wirbellosen Tieren des Meeres als Ursache der Giftigkeit von Seewasser abnormer Zusammensetzung.* Bei n. Taschenkrebsen (Carcini) u. Seeschnecken (Aplysien) schwankt die ionale Zus. des Bluts, im Mittel ist aber der Ca- u. K-Geh. höher als im n. Außenmedium; der Mg-Geh. des Carcinusblutes ist viel geringer als der des Seewassers, der Mg-Geh. des Aplysio-blutes kommt ihm fast gleich. In künstlichem Seewasser, in dem ein Ion fehlt oder im Überschuß vorhanden ist, ändert sich die Menge dieses Ions im Blut der Tiere in der gleichen Richtung. Die Durchlässigkeit der Körperoberfläche u. zwar in beiden Richtungen wird für Ca<sup>++</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>++</sup> u. Cl<sup>-</sup> bewiesen u. für SO<sub>4</sub><sup>==</sup> wahrscheinlich gemacht. Die Änderungen im inneren Ionenmilieu erklären auch die physiolog. Änderungen, die in Seewasser von unveränderter Ionenzus. auftreten. Ca-Verminderung hat im Gegensatz zum Verh. der Wirbeltiere Tonusfall u. Sinken der Reflexfähigkeit, Ca-Vermehrung Tonusanstieg u. Steigerung der Reflexe zur Folge. Die Veränderungen

im physiolog. Verh. u. im Salzgeh. des Blutes sind reversibel. Der verminderte Ca-Geh. des Blutes macht sich funktionell erst geltend, wenn er unter 50% des n. gesunken ist. (PFLÜGERS Arch. Physiol. 221. 344—62. 6/12. 1928. Neapel, Zoolog. Station.) KRÜ.

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

**Otto Warburg und Erwin Negelein**, *Über den Einfluß der Wellenlänge auf die Verteilung des Atmungsfermentes. (Absorptionsspektrum des Atmungsferments.)* Belichtet man Hefe in CO-O<sub>2</sub>-Gemischen, so ändert sich die Verteilung des Atmungsferments zwischen CO u. O<sub>2</sub> (WARBURG, C. 1927. I. 117). Vf. untersuchen den Einfluß der Wellenlänge des Lichts auf die Verteilung des Atmungsferments. Ist Fe das Atmungsferment, FeO<sub>2</sub> die O<sub>2</sub>-Verb. u. FeCO die CO-Verb. des Atmungsferments, so wird das Verhältnis FeO<sub>2</sub>/FeCO gemessen, indem man die Atmung in Luft (A<sub>0</sub>) mit der Atmung in CO-O<sub>2</sub> (A) vergleicht. Setzt man A/A<sub>0</sub> = n, so ist FeO<sub>2</sub>/FeCO = n/(1 - n). Belichtet man, so ändert sich A u. damit n. Vf. unterscheiden n „dunkel“ u. „hell“ als n<sub>d</sub> u. n<sub>h</sub> u. setzen FeO<sub>2</sub>/FeCO = V. V ist nach der Theorie, die durch den Vers. bestätigt wird, bei konstantem CO- u. O<sub>2</sub>-Druck eine lineare Funktion der Lichtintensität i<sub>λ</sub>. Es ist also für eine bestimmte Wellenlänge d V/di = konstant. d V/di ist

das Maß der photochem. Wrkg. W u. nach der Gleichung 
$$\frac{dV}{di} = \frac{n_h}{1-n_h} - \frac{n_d}{1-n_d}$$

zu berechnen. Die photochemische Wirkung W wurde im monochromat. Licht für 8 verschiedene Wellenlängen gemessen. — Versuchsmaterial war die Hefe *Torula utilis*. Die Atmung wurde manometr., die Lichtintensität bolometr. gemessen. Nimmt man an, daß jedes absorbierte Quantum gleich wirkt, daß also die Unterschiede der Wrkkg. auf Unterschieden der Absorption beruhen, so bedeuten die W-Werte das Absorptionsspektrum des Atmungsferments bzw. dessen CO-Verb. Dies Spektrum hat den Bau eines Häminspektrums. Da ferner Verss. mit Nicotin-Hämin ergeben, daß die W-Kurve wirklich das Absorptionsspektrum ist, so folgt, daß das *Atmungsferment eine Häminverb.* ist. (Biochem. Ztschr. 193. 339—46. 1928. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Biologie.) KREBS.

**Karl Myrbäck**, *Die Kozymase der Hefe, ihre Extraktion und Reinigung.* Zur Gewinnung eines kozymasereichen *Hefenextraktes* verfährt Vf. folgendermaßen: Brauereihefe wird in möglichst hohem Zylinder in strömendem W. gewaschen, bis dieses fast farblos abläuft. Die Hefe wird zentrifugiert oder filtriert, danach durch Abpressen auf ein Trockengewicht von ca. 25% gebracht, zerkleinert u. in einen mit 80° w. W. (1 Tl. Preßhefe auf 4 Tle. W.) gefüllten Kessel mit Rührwerk gebracht u. diese Temp. weitere 10 Min. aufrecht erhalten. Man filtriert oder zentrifugiert h. u. konz. im Vakuum. Der so bereitete Extrakt läßt sich in bei 80° sterilisierten Einschmelzflaschen eine Zeitlang aufbewahren. Ausbeute ca. 70% der in der Hefe enthaltenen Kozymase. — Zur Reinigung wird der konz. Kochsaft durch eine Kolloidmembran dialysiert, das Dialysat mit neutralem Pb-Acetat gefällt u. das klare Zentrifugat vom Pb-Nd. nach EULER u. MYRBÄCK mit Pb-Acetat + NaOH gefällt. Zwecks Feststellung der günstigsten Fällungsbedingungen werden besondere Verss. mit verschiedenen Mengen Pb-Acetat bzw. NaOH angestellt, aus denen sich ergibt, daß die Grenzen für eine optimale Fällung der Kozymase sehr eng sind (p<sub>H</sub> = ca. 8; ca. 4 g Pb-Acetat auf 250 ccm eines vorher mit Pb-Acetat in neutraler Lsg. gefällten Dialysats). Da die einzelnen Kochsäfte voneinander sehr verschieden sind, ist es schwer, die günstigsten Bedingungen zu treffen. Bessere Ergebnisse zeitigten Fällungen mit Hg<sup>++</sup>-Acetat. Man versetzt das mit Pb-Acetat gefällte, vom Pb durch H<sub>2</sub>S, vom H<sub>2</sub>S durch Luft befreite Dialysat mit Hg<sup>++</sup>-Acetat, dekantiert nach 2 Stdn. u. zentrifugiert den Bodensatz; letzterer wird wie oben von Schwermetall befreit. Durch die Pb- u. Hg-Fällung werden ca. 90% der inakt. Substanzen des Extraktes entfernt. — Um zu prüfen, ob Kozymase durch CuSO<sub>4</sub> + Kalkmilch fällbar ist, wird ein kozymaschaltiger Muskelextrakt mit diesem Reagens vollständig ausgefällt u. der Nd. wie üblich mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. H<sub>2</sub>S zerlegt; Kozymase kann nicht nachgewiesen werden. (Svensk Kem. Tidskr. 41. 3—8. Jan.) W. WOLFF.

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

**Thomas Dillon**, *Ein Jodbefreier aus Laminarien.* Ein wss. Extrakt aus frischem Seetang macht beim Ansäuern Jod aus KJ-Lsg. frei. Es handelt sich wahrscheinlich

um die Wrkg. eines organ. dialysierbaren Körpers. Diese Fähigkeit gestattet vielleicht den Laminariaarten, das in so niedriger Konz. im Meerwasser enthaltene Jod dadurch in sich anzureichern, daß durch sie freigeschafftes Jod sich an ungesätt. Körper (z. B. Säuren) in den Pflanzen anlagert. Die im Sectang gefundenen anorgan. Jodide sind dann sekundäre Stoffwechselfrodd. (Nature 123. 161—62. 2/2. Galway, Univ. Coll.)

BEHRLE.

**A. Floyd Heck**, *Untersuchung über die Natur der Stickstoffverbindungen in Pilzgeweben und über ihre Zersetzung im Boden*. Der C-Geh. aller untersuchten Gewebe liegt in der Regel zwischen 40 u. 44%; der N-Geh. wild gewachsener Pilze schwankt zwischen 1,5 u. 7%, der von auf Kulturmedien gezogenen liegt in denselben Grenzen. Der N der Pilze ist zu 40—70% l. in W. u. 80—92% sind davon dialysierbar. 80—85% des Gesamt-N sind l. in alkoh. NaOH. 40—65% des in W. u. A. l. N sind frei von Aminoverbb. Harnstoff konnte nicht nachgewiesen werden. Die Mehrzahl der untersuchten Pilzgewebe zersetzten sich schnell im Boden; in 26 Tagen werden 40—60% ihres C-Geh. als CO<sub>2</sub>-frei u. 30—42% ihres N-Geh. erscheinen als Nitrat. Der Betrag der Nitrifikation hängt von der Größe u. Art der Energiequellen ab. Bei Ggw. von Cellulose ist die Nitrifikation — wie bekannt — erheblich abgeschwächt. Vf. führt diese Erscheinung darauf zurück, daß im letzteren Falle die Zers. nicht durch Bakterien, sondern überwiegend durch Pilze bewirkt wird. (Soil Science 27. 1—45. Jan.) TRÉNEL.

**Shū Furukawa**, *Untersuchungen über Bestandteile von Ginkgo biloba L. Blätter*. I. Die lufttrockenen u. gepulverten Blätter genannten Baumes (Mädchenhaarbaum) wurden mit sd. A. extrahiert u. der harzige Rückstand des Extraktes mit verschiedenen Lösungsm. (W., Ä., A., Alkalicarbonat, Ätzalkali) behandelt. So wurden 5 krystall. Substanzen (A bis E) erhalten. — A. Zus. C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> + 2 H<sub>2</sub>O, Platten aus A., F. 325° (Zers.). *Diacetylderiv.*, Prismen aus Bzl., F. 290—292°. Mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> entsteht ein *Monomethyläther*, mit überschüssiger NaOH (W.-Bad) eine *Oxysäure* (Ag.-Salz, *Acetylderiv.* analysiert). A scheint also einen Lactonring zu enthalten. — B. Zus. C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> + 1/2 H<sub>2</sub>O, gelbe Nadeln aus CH<sub>3</sub>OH, F. 240°. Gibt in A. mit Mg u. HCl in Ggw. von Hg Rotfärbung, scheint also ein Flavon oder Flavonol zu sein. *Triacetylderiv.*, F. 170 bis 171°. *Entmethylierungsprod.*, nicht bis 330° schm. *Dimethylderiv.*, F. 224—226°. Durch Kalischmelze wurden *p-Oxybenzoesäure* u. anscheinend ein *Trioxybenzoesäuremonomethyläther* erhalten. — C. Zus. C<sub>27</sub>H<sub>56</sub>O, F. 80—80,5°, sek. Alkohol. *Acetylderiv.*, F. 43,5—44°. Zugehöriges *Keton*, F. 73—74°; *Ocin*, F. 49—50°. C ist wahrscheinlich ident. mit dem von KAWAMURA (C. 1928. II. 2255) aus der Frucht des Baumes isolierten *Ginnol*. — D. Platten aus A., F. 240—241°. Gibt blaue LIEBERMANNsche Rk., ist vermutlich ein *Phytosterin*. — E. Zus. C<sub>33</sub>H<sub>40</sub>O<sub>4</sub>, Krystalle aus A., F. 296° (Zers.). *Diacetylderiv.*, seidige Nadeln aus A., F. 169—170°. (Bull. Inst. physical chem. Res. [Abstracts], Tokyo 2. 5—7. Jan.)

LINDENBAUM.

**Ernest H. Huntress**, *Die Chemie der roten und blauen Pigmente von Blumen und Früchten*. III. (II. vgl. C. 1929. I. 912.) Beschreibung der methylierten *Anthocyanine* u. *Anthocyanidine* u. der Stellung des Kohlenhydratrestes in den Anthocyaninen. (Journ. chem. Education 6. 52—58. Jan. Cambridge [Mass.], Inst. of Technology.)

POETSCH.

**Kurt Noack**, *Zur Entstehung des Chlorophylls und dessen Beziehung zum Blutfarbstoff*. Aus Kürbissamenhäuten gewann Vf. das bisher fast nur spekt. untersuchte grüne, rot fluoreszierende *Protochlorophyll*, das eng mit dem Chlorophyll verwandt ist, da mit Säure Mg abgespalten u. durch die Grignardrk. wieder eingeführt werden kann. Das Grignardprod. ist spektral mit *Protochlorophyll* ident., während das prachtvoll rote Mg-freie Deriv. Absorptionsbanden zeigt, die sich als nahezu ident. mit denen des *Phylloerythrins* (= *Bilipurpurins*) erwiesen. *Phylloerythrin* lieferte nach Einführung von Mg einen grünen, mit *Protochlorophyll* spektral nahezu ident. Farbstoff. Es konnten in *Phylloerythrin* eine oder mehrere Carboxylgruppen freigelegt werden. Aus den *Phäophytinen* (Mg-freien Derivv.) von *Chlorophyll a* bzw. *b*, ebenso aus ihren allomerisierten Zuständen u. aus Chlorinen konnte das Mg-freie *Protochlorophyllderiv.* ohne Abspaltung der Estergruppe der *Phäophytine* größtenteils in guter Ausbeute hergestellt werden. Die Verseifung der noch veresterten Rk.-Prodd. u. des Mg-freien *Protochlorophyllderiv.* ergab Carbonsäuren, die, wie ihre Methyl ester, dasselbe Absorptionsspektrum zeigten, das mit dem des aufgespaltenen *Phylloerythrins* übereinstimmt, worin sie grundsätzlich mit den *Blutporphyrinen* ident. sind. Durch Belichtung, also wohl auf dem Weg einer durch ihre Fluorescenz begünstigten Photooxydation, lassen sich die Carbonsäuren in grüne Körper überführen. Demnach kann

also durch einfache Red. eine Brücke vom Blattfarbstoff zum Blutfarbstoff geschlagen werden, u. es dürfte die letzte Stufe der *Chlorophyll*bdg. in der Pflanze ein Photooxydationsprocz sein. (Naturwiss. 17. 104. 8/2. Erlangen, Botan. Inst.) BEHRLE.

**Marie Braecke**, *Über die Gegenwart von durch Emulsin spaltbaren Heteroglucosiden in der Gattung Pedicularis*. *Pedicularis palustris* L. (ganze Pflanze) enthält ein oder mehrere durch Emulsin spaltbare Heteroglucoside; enzymolyt. Red.-Index 79. *P. sylvatica* hat den Index 63. Der Auszug beider Pflanzen färbt sich während der Hydrolyse schwarz unter gleichzeitiger Bldg. eines schwarzen Nd. Auf solche Hydrolyse ist auch die Schwärzung der Pedicularien beim Trocknen zurückzuführen. Die Körner von *P. sylvatica* L. enthalten 3,450% Saccharose u. ein durch Emulsin hydrolysierbares Heteroglucosid (gleichzeitig brauner Nd.), verschieden von dem in der ganzen Pflanze enthaltenen; Index 350. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 67. 38. 26/1.) A. MÜLLER.

**Paul Degand**, *Über die chemische Zusammensetzung der Blätter von Sycygium ovariensis (Pflanze aus dem Kongo)*. Alkaloide konnte Vf. nicht nachweisen. Allgemeine Analyse der Blätter: Feuchtigkeit 10%, Asche 5,25 bzw. 5,85% (in trockenen Blättern), darin nachgewiesen PO<sub>4</sub><sup>'''</sup>, Ca, Mg, Fe [Spuren], Na, K; Albumine 8,42 bzw. 9,35%; Cellulose 27,56 bzw. 30,60%; Ätherextrakt 11,35% (der trockenen Blätter). (Journ. Pharmac. Belg. 11. 57—59. 27/1. Univ. Löwen, chem.-analyt. Lab.) A. MÜ.

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

**M. Domontowitsch**, *Untersuchungen über die Phosphaternährung der Pflanzen*. Die vom Vf. angestellten Verss. ergaben: 1. daß in den Grenzen eines bestimmten, physiolog. unschädlichen Intervalls (in den Verss. des Vfs. p<sub>H</sub> = 7,5—4,5) die p<sub>H</sub> der Ausgangslsgg. auf die Energie der P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Aufnahme keinen Einfluß ausübt; 2. daß in bezug auf die Fähigkeit der Pflanzen, Phosphorsäurelsgg. auszunutzen, zwischen verschiedenen Kulturpflanzen keine scharfen u. charakterist. Unterschiede bestehen: die minimalen Grenzkonz. von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, die noch für die Pflanzenwurzeln zugänglich waren, erwiesen sich in den Verss. für verschiedene Pflanzenarten als fast gleich. 3. Die Konz. von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im Blutungsst. der Wurzel kann nicht als quantitatives Maß für die Geschwindigkeit der P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Aufnahme durch die Pflanzen dienen. (Trans. Inst. Fertilizers [russ.: Trudy nauchnogo Instituta po Udobreniam] 1928. No. 52. 3—35.) GOINKIS.

**W. H. Metzger und George Janssen**, *Die Beziehung von Natriumnitrat und anderen Stickstoffdüngemitteln zur Entwicklung der Chlorose des Reises*. Im überfluteten Boden werden alle Nitrate schnell reduziert. Infolgedessen leiden die Reispflanzen an N-Mangel u. werden chlorot. Die Chlorose nahm mit zunehmender Ammonifikation ab. In Böden mit hohem Humusgeh. trat keine Chlorose auf. Erneute N-Düngung beseitigte die Chlorose. Bespritzen der Blätter mit FeSO<sub>4</sub> u. Überfluten des Bodens mit W., das Fe-Citrat enthielt, war ohne Wrkg. auf die Chlorose. Auch Kalkung wirkte nicht günstig. Durch die Überschwemmung wurde der Boden alkalischer. Oberhalb p<sub>H</sub> 6,00 trat Chlorose auf, die jedoch nicht durch Fe-Mangel verursacht sein kann. (Journ. agricult. Res. 37. 589—602. 15/11. 1928. Arkansas, Agric. Exp.-Stat.) TRÉNEL.

**John R. Skeen**, *Die Empfindlichkeitsgrenze von Samen für Aluminium und Eisen und die Gegenwirkung von Calcium*. Vf. studiert das Wachstum der Keimlinge von *Lupinus albus* u. *Phaseolus vulgaris* in Fe- u. Al-Lsgg. mit u. ohne Ggw. von Ca bis zu 72 Stdn. bei verschiedenen Tempp. (17—29°). Bei 17—21° ist die lethale Dosis für Bohnen 0,35%<sub>00</sub>, für Lupinen 1,15%<sub>00</sub>. Bei p<sub>H</sub> 4,5 kommen die Bohnenkeimlinge gerade noch fort; ihre Empfindlichkeit gegen Fe<sup>'''</sup> ist 10-mal so groß als gegen H<sup>+</sup>. Auch für Lupinen ist Fe<sup>'''</sup> erheblich giftiger als H<sup>+</sup>; ihre Keimlinge kommen noch bei p<sub>H</sub> 3,8 fort. In schwachen Dosen ist Al<sup>'''</sup> weniger giftig als Fe<sup>'''</sup>. Mit steigender Temp. nimmt die tox. Wrkg. von Fe<sup>'''</sup> u. Al<sup>'''</sup> zu. Durch Ca<sup>''</sup> wird die Giftigkeit von Fe<sup>'''</sup> u. Al<sup>'''</sup> aufgehoben. Vf. zieht aus diesem Ergebnis den Schluß, daß die Bodenrk. selbst von geringer Bedeutung für das Wachstum der Pflanzen ist. (Soil Science 27. 69—80. Jan. Univ. of Pennsylvania.) TRÉNEL.

**T. B. Mc Clelland**, *Untersuchungen über den Lichtbedarf von Kulturpflanzen*. Vf. hat das Wachstum von „süßen Kartoffeln“, Kartoffeln, Zwiebeln, Ananas, Mais u. Bohnen bei abgestufter künstlicher u. natürlicher Belichtung verfolgt. Bei Bohnen u. Ananas wirkte die längere Belichtungszeit günstig ein. Bei „süßen Kartoffeln“ erwies sich die kürzere, 11-std. Exposition als die günstigere, während der Einfluß des Lichtes bei Zwiebeln u. Kartoffeln stark von der Sorte abhängig war. Bei Kartoffeln wurde die Knollenbdg. durch die kürzere Belichtungszeit u. die Krautentw. durch die längere günstig beeinflusst. Auf die Vermehrung der Zwiebelknollen war das Licht

ohne Einfluß. Mais zeigt bei der längsten Belichtung stärkeres Längenwachstum, jedoch war der Ertrag kleiner als bei n. Belichtung. (Journ. agricult. Res. 37. 603—28. 15/11. 1928. Portokico, Agric. Exp. Stat.)  
TRÉNEL.

**Leo F. Rettger, George Valley und Wayne N. Plastridge**, *Studien über Desinfektionswirkung von Alkylphenolen. I. n-Butylresorcin*. Der Phenolkoeffizient des n-Butylresorcins ist 25, abhängig von dem Reinheitsgrad der geprüften Verb. Eine besonders starke Wrkg. entfaltet das Präparat besonders gegenüber Kokken, dann folgen Coli, Typhus u. Paratyphus A; Bact. aerogenes ist weniger empfindlich. Bei Verwendung von Pufferlsg. von verschiedenem pH zeigt sich, daß saure Rk. die Wirksamkeit der Lsgg. wenig beeinträchtigt, während bei alkal. Rk. die Desinfektionskraft bei längerer Aufbewahrung (16 Monate) nachläßt. Ebenso kann CaCO<sub>3</sub> nach so langer Aufbewahrungszeit wirkungsverschlechternd wirken, innerhalb von 30 Tagen bleibt aber die Wrkg. unverändert. A. u. Glycerin schädigen die Lsg. nicht, in Ggw. von Seifen nimmt die Baktericide um 50% ab. Organ. Material (Pepton, Gelatine oder 1% Serum) hemmt die Desinfektionswrkg. nicht. Ratten vertragen bei Fütterung 0,3 g pro Tag. Die Verfütterung von Butylresorcin führt zu einem Verschwinden bestimmter Anteile der Darmflora. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. I. Abt. 110. 80—92. 2/1. Yale, Lab. of gen. bact.)  
SCHNITZER.

**J. Zeissler und L. Raffeld**, *Die Kohlehydratspaltung durch die anaeroben Bazillen*. Sehr sorgfältige, in großen Tabellen zusammengefaßte Unterss. an 200 verschiedenen Anaerobierstämmen gegenüber 12 verschiedenen Kohlehydraten, deren Ergebnisse im Referat nicht wiedergegeben werden können. Die Kohlehydratspaltung stellt ein wertvolles Mittel zur Ergänzung von Artbest. u. Differentialdiagnose der Anaerobier dar. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. I. Abt. 110. 24—44. 2/1. Altona, Bakt. Unters.-Amt.)  
SCHNITZER.

**W. Kryshanowski**, *Über die biochemischen Beziehungen der Diphtheriebazillen zu den Eiweißkörpern des Tierorganismus. (Zur Frage vom Virulenzfaktor und den partiellen Antigenen des Diphtheriebacillus.)* Mit Ammonsulfat gefällte Fraktionen von n. u. antitox. Serum wurden mit Diphtheriekultur zusammengebracht u. Meer-schweinchen injiziert. Es ergab sich, daß Fibrinoglobulin u. Albumin mit Diphtheriebacillensubstanz unter Toxinbildg. reagieren, während Euglobulin u. Pseudoglobulin in gleicher Weise Antitoxine bilden. Die Rk. kann in vitro ebenso wie in vivo herbeigeführt werden. Die Affinität der Diphtheriebacillensubstanz zu den Globulinen ist stärker als zum Albumin. Mit den ersteren reagiert sie unter Toxinbildg. (Virulenzfaktor) mit dem letzteren unter Bldg. von *Protoxin* (Walbum). (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. I. Abt. 110. 1—9. 2/1. Ufa, Bakt. Inst.)  
SCHNITZER.

**Otto Herrmann**, *Über den Virulenzverlust des in Glycerin konservierten fixen Virus*. Rückenmark wutkranker Kaninchen (Virus fixe) bleibt in sterilem reinem Glycerin bei +5—8° 11 Monate für Kaninchen pathogen. Nach 1 Jahr langer Konservierung wurden Kaninchen nicht mehr getötet. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. I. Abt. 110. 45—47. 2/1. Kasan, Inst. f. ärztl. Fortbildung.)  
SCHNITZER.

**Robert Percival Cook und Marjory Stephenson**, *Bakterielle Oxydationen durch molekularen Sauerstoff. I. Die aerobe Oxydation von Glucose und ihren Gärungsprodukten in ihrer Beziehung zur Lebensfähigkeit des Organismus*. Vf. untersuchten den Grad der Oxydation, den Glucose u. a. durch B. coli, B. alkaligenes u. B. sporogenes erleiden, u. den Zustand der Oxydation bewirkenden Bakterien. — Bei den Verss. mit B. coli wurden pro Molekül Lactat u. pro halbem Molekül Glucose ca. 4 Atome Sauerstoff aufgenommen. Acetat nimmt schnell 3 Atome Sauerstoff auf. — A. 1/100-mol. blieb unverändert. Dies beruht offenbar auf dem Mangel an geeigneten Enzymen bei den benutzten Organismen. Giftig wirkt A. nicht, denn Zusatz von 1/100-mol. A. zu dem Vers. mit 1/100-mol. Lactat beeinträchtigt dessen Oxydation nicht. — Acetaldehyd u. Oxalat wurden nicht oxydiert, Formiat dagegen vollständig. — B. alkaligenes verhielt sich ähnlich wie B. coli, außer daß es Glucose nicht oxydierte. B. sporogenes hatte keinerlei oxydierende Wrkg. Entweder braucht dieses anaerobe Bakterium ganz andere Bedingungen, oder es besitzt keine Oxydationsfähigkeit. — Wird die Zahl der lebenden Colibakterien durch Ultraviolettbestrahlung wesentlich vermindert, so hat das nur geringen Einfluß auf die Oxydation. (Biochemical Journ. 22. 1368—86. 1928. Cambridge, Biochemical Lab.)  
ENGEL.

**John Lewis Yuill**, *Alkoholische Gärung durch Aspergillus flavus, Brefeld*. Vf. untersuchte Aspergillus flavus, ob er wie Aspergillus oryzae fähig ist, aus Kohlehydraten in Ggw. von Kreide Ca-Kojat zu bilden, doch verlief der Vers. negativ. Er bildet jedoch

2—3% A., d. h. 15—25 Gewichtsprozent des verbrauchten Zuckers. — Während der Gärung mit *Aspergillus flavus* wird ein Teil der Kreide verbraucht. Es entstehen Ca-Citrat u. einige I. Ca-Salze. — Während der Sporenbldg. wird die Ausbeute an A. viel geringer, die Menge Citrat größer. (Biochemical Journ. 22. 1504—07. 1928.) ENGEL.

**Artturi I. Virtanen**, *Über die Milchsäuregärung*. Ref. eines auf der III. Nord. Chemikerversammlung gehaltenen Vortrages, der sich inhaltlich mit der C. 1928. I. 2183 referierten Arbeit deckt. (III. Nordiska Kemistmötet 1926. 217—26. 1928. Sep.) W. WOLFF.

**M. L. Anson** und **A. E. Mirsky**, *Häm und Gewebeseisen*. Vff. fechten das Ergebnis von v. EULER u. FINK (C. 1927. I. 2555), wonach nur etwa  $\frac{1}{100}$  des Gesamteisens der Hefe in Form von Häm (= Fe-Pyrrolkomplex des Hämoglobins) vorliegt, als zu gering an. Vff. gaben immer zu 4 g feuchter Hefe 1,5 ccm einer 1,5-n. NaOH u. 1 ccm Pyridin u. verglichen die Intensität der  $\alpha$ -Bande in der gesamten Hefe-Pyridinmischung spektroskop. mit der Intensität der  $\alpha$ -Bande einer Reihe von bekannten Lsgg. von Pyridin-Hämochromogen. In reinen Hämochromogenlsgg. läßt sich ein 10<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. Unterschied der Konz. leicht an der verschiedenen Stärke der  $\alpha$ -Bande erkennen. Diese Analysenmethode ergibt, daß 40<sup>0</sup>/<sub>10</sub> ( $\pm$  10<sup>0</sup>/<sub>10</sub>) des Gesamteisens von Bäckerhefe in Form von Häm vorliegt. 1 g trockene Hefe enthält insgesamt 0,07 mg Fe. Bei der Unters. von Flügelmuskeln von Bienen, die 0,196 mg Fe pro g Trockengewicht haben, wurde ebenfalls ca. 40<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Fe als Häm gefunden. Die Schwäche des Analysenverf. liegt in der nicht gesicherten Identität des Hämochromogens verschiedener Herkunft. (Journ. gen. Physiol. 12. 401—05. 20/1. Boston, Harvard Univ.) BEHRLE.

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

**Max Mapes Ellis**, *Untersuchungen über Guanidin*. II. *Verteilung des Guanidins bei akuter Guanidintetanie und parathyreoopriver Tetanie*. (I. vgl. C. 1929. I. 1242.) Bei akuter Guanidintetanie ist der Geh. an Guanidin in Leber, Niere u. im Gehirn hoch. Im Gehirn wird bei n. Tieren kein Guanidin gefunden. Im Muskel u. im Blut ist der Geh. an Guanidin meist niedriger als beim n. Tier, so daß die Tetanie nicht durch einen erhöhten Guanidingeh. im Muskel bedingt sein kann. Auch bei parathyreoopriver Tetanie ist der Guanidingeh. des Gehirns relativ hoch. (Biochemical Journ. 22. 930—36. 1928. Glasgow, Physiol. Inst. of the Univ.) MEIER.

**Max Mapes Ellis**, *Untersuchungen über Guanidin*. III. *Wassergehalt bestimmter Gewebe während akuter Guanidintetanie und parathyreoopriver Tetanie*. (II. vgl. vorst. Ref.) Der W.-Geh. des Gehirns, der Niere u. des quergestreiften Muskels ist bei beiden Tetanieformen erhöht. Das Verhältnis Asche:festen Bestandteilen ist wie beim n. Tier. Der W.-Geh. des Blutes ist vermindert. (Biochemical Journ. 22. 937—40. 1928. Glasgow, Physiol. Inst. of the Univ.) MEIER.

**Max Mapes Ellis**, *Untersuchungen über Guanidin*. IV. *Durch Traubenzucker hervorgerufene Änderungen bei der Guanidinwirkung und der parathyreoopriven Tetanie*. (III. vgl. vorst. Ref.) Bringt man Dextrose u. Guanidinbase unter Abschluß von Luft u. CO<sub>2</sub> in absol. A. zusammen, so entsteht in guter Ausbeute ein Guanidindextrosekomplex, es ist eine weiße hygroskop. Substanz, l. in W. mit leicht gelber Farbe. In der Lsg. gibt nur ein Teil des Guanidins seine chem. Rkk. Am Tier ist diese Verb. wesentlich weniger tox. als Guanidin. Gleichzeitige Injektion von Guanidin u. Dextrose sind weniger tox. als Guanidin allein. Das Leben von Tieren in parathyreoopriver Tetanie läßt sich durch Injektion von Glucose u. dem Blutzucker erhöhenden Adrenalin verlängern. (Biochemical Journ. 22. 941—46. 1928. Glasgow, Physiol. Inst. of the Univ.) MEIER.

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

**J. Markowitz**, **Frank C. Mann** und **Jesse L. Bollman**, *Die glykogenbildende Funktion des Skelettmuskels beim Hund ohne Leber, mit besonderer Berücksichtigung der Rolle, die das Insulin dabei spielt*. Die grundlegende Frage nach dem Wesen der Wrkg. des *Insulins* läßt sich erst entscheiden, wenn der Unterschied im Verh. des nichtdiabet. u. des diabet. Muskels erklärt ist. — Bekommt ein Hund, dessen Leber entfernt ist, mindestens 1 g Traubenzucker pro kg Körpergewicht u. Stde., so steigt das Glykogen der quergestreiften Muskeln deutlich an. (Es wurden kleine Stücke aus verschiedenen Extremitätenmuskeln vor u. nach Zufuhr des Zuckers entfernt.) Diese Zunahme des Muskelglykogens fehlte, wenn außer der Leber auch das Pankreas entfernt wurde. Gibt man aber in diesem 2. Fall große Mengen Insulin, so steigt das Muskelglykogen wieder. — Gelegentlich versagt die Glykogenablagerung im Muskel

trotz Zufuhr großer Insulinmengen. Sie muß oft unter nicht immer vorauszu sehenden Bedingungen sehr hoch sein. — Wenn man einem Hunde ohne Leber einige Stdn. nach der Entfernung der Leber u. mehrfacher Zufuhr von Traubenzucker Insulin einspritzt, so fehlt oft die Blutzuckersenkung, außer wenn ganz enorme Insulinmengen verwandt werden. — Alle Beobachtungen veranlassen zur der Auffassung, daß beim intakten Tier die Leber eine bedeutende Rolle in der Insulinwrkg. spielt. Möglicherweise ist außerdem ein noch unbekannter Faktor nötig, damit im intakten Tier Insulin auf Kohlehydrat einwirken kann. — Jedenfalls hängt die außerhalb der Leber vor sich gehende Wrkg. des Insulins nicht direkt mit dem Glykogengeh. des quergestreiften Muskels zusammen. — Bei Hunden ohne Pankreas, deren Nieren entfernt waren, war es nach Zufuhr von großen Mengen Traubenzucker nicht leicht, eine Glykogenbldg. im Muskel nachzuweisen, immerhin gelang es mehrfach. (Amer. Journ. Physiol. 87. 566—83. 1/1. Rochester, Mayo-Found. Div. of Exp. Surg. and Pathol.)

FRANZ MÜLLER.

**Genichiro Eda**, *Über den Einfluß des Ergotamins auf den Blutzucker gehalt*. Beim gesunden Kaninchen wurde nach Injektion von 0,25 mg *Ergotamin* niemals Senkung des Blutzuckerspiegels in nüchternem Zustande gefunden. Nach größeren Mengen *Ergotamin* wurde beim Hund 2—3 Stdn. nach der Injektion eine sehr geringe Senkung festgestellt. Diese Senkung war deutlich sowohl bei Zuckerkranken wie bei pankreaslosen Hunden mit erhöhtem Blutzuckerspiegel. Sie ist aber nicht auf *Ergotamin*, sondern auf die Wrkg. des Hungerns zu beziehen. — Nach Zufuhr von Kohlehydrat u. dadurch Steigerung des Blutzuckerstandes wirken aber beim gesunden Menschen 0,25 mg *Ergotamin* oft, nicht immer, deutlich hemmend, deutlicher 0,3—0,5 mg beim Diabetiker. — Da gleichzeitig störende Nebenwrkgg. zu beobachten waren, dürfte sich diese Behandlungsart beim Diabetiker nicht empfehlen. (Journ. Biochemistry 10. 101—14. Okt. 1928. Tokio, Med. Klinik.)

FRANZ MÜLLER.

**Erich Simenauer** und **Hans Pulfer**, *Zur Klinik und Pharmakologie des Dilaudids*. Verss. an Kaninchen u. Menschen. Der Blutzuckerspiegel beim Menschen nach *Dilaudid*injektion war weder beim Gesunden, noch beim Diabetiker erhöht. Entgegen der allgemein gehegten Anschauung trat aber auch nach subcutanen Morphindarreichungen keine Hyperglykämie auf. Im Tiervers. trat nach Morphin regelmäßig eine Erhöhung des Blutzuckerspiegels ein. (Dtsch. med. Wchschr. 55. 147—48. 25/1.) FRANK.

**Arthur Scheumert**, *Die physiologische Bedeutung der Rohkost*. Vi. bekämpft die von E. FRIEDBERGER inaugurierte Annahme, daß eine Schädigung der Kost durch Kochen stattfindet, die im Rattenvers. nachweisbar wäre. Auch die Vitamine A u. B werden durch Kochen oder Einweichen nicht wesentlich herabgesetzt. Viel leichter zerstörbar durch Hitze ist das Vitamin C. Bei den Kompotten u. eingewecktem Obst war der Vitamin C-Geh. im ungünstigsten Falle um etwa 50% vermindert. Erheblicher war die Herabsetzung bei Gemüsen (bei Rot- u. Weißkraut auf  $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{20}$ ), bei der Kartoffel betrug sie höchstens 50%. Wichtig hierbei ist aber, daß die gekochten Gemüse u. Kompotte stets noch Spuren von Vitamin C enthalten. Es liegt also kein Grund vor, eine allgemeine Rohkosternährung einzuführen, die, abgesehen von ihrer Eiweißarmut u. dem Vorhandensein pathogener Keime u. tier. Parasiten, auch noch den Nachteil hat, daß sie sehr teuer ist. (Volksernährung 4. 18—22. 20/1. Leipzig, Tierphysiolog. Inst. Univ.)

HIRSCH-KAUFFMANN.

**J. Zaykowsky** und **W. Iwankin**, *Die Ernährung der Ferkel mit saurer Molke*. Die nach Kultivierung der Kefirkörner erhaltene saure Molke drängt das Wachstum der Ferkel zurück. Ebenso übt der Molkennd. der Kefirkörner trotz seines Eiweiß- u. Vitamingeh. keinen positiven Einfluß auf das Wachstum der Ferkel aus. (Biochem. Ztschr. 199. 326—32. 31/8. 1928. Leningrad, Zootechn. Inst. Detskoje Selo, Agronom. Inst.)

HIRSCH-KAUFFMANN.

**Tomosaburo Ogata**, **Shintaro Kawakita**, **Harumichi Oka** und **Shigeru Kago-shima**, *Reiserkrankung des Geflügels (kakkeähnliche Krankheit oder Polyneuritis gallinarum)*. I. Mitt. Als wichtige Tatsachen aus der groß angelegten Arbeit sind hervorzuheben: 1. Die Reiserkrankung wird nur durch Kohlehydratfütterung (Reis, Dextrin, Rohr Zucker, Traubenzucker) hervorgerufen. — 2. Das Absinken des respirator. Quotienten bei Ausbruch der Erkrankung hängt mit der infolge Vitaminmangels bedingten, nicht mehr physiolog. verlaufenden Glykolyse zusammen. — 3. Die Hyperglykämie, die gerade im Augenblick der Senkung des respirator. Quotienten auftritt, spricht für eine Störung im Kohlehydratstoffwechsel. Gleichzeitig tritt Glykosurie auf u. Glykogenschwund in der Leber. Ebenso muß die Acidose bei der Reiserkrankung

als sekundäre Erscheinung infolge des gestörten Kohlehydratstoffwechsels aufgefaßt werden. — 4. Die wichtigsten Veränderungen bei der Reiserkrankung liegen nicht im Nervensystem (Polyneuritis), sondern in den endokrinen Organen (Hypertrophie der LANGERHANSschen Inseln, Hypertrophie u. Hyperplasie der Nebennierenrinde u. der Hypophyse). — 5. Das Vorhandensein von Vitamin B ist für den physiolog. Kohlehydratstoffwechsel absol. notwendig. Mangelt bei Kohlehydratfütterung das Vitamin, so entsteht eine Stoffwechselkrankheit, die Reiserkrankung, bei der Störungen des Kohlehydratstoffwechsels die Hauptrolle spielen. Vff. schlagen daher vor, die Reiserkrankung als „Kohlehydratnährschaden“ zu bezeichnen. (Mitt. d. medicin. Fakultät d. Kaiserlichen Univ. zu Tokyo 27. 467—614. 1921. Tokyo, Patholog. Inst. d. Univ. Sep.)

HIRSCH-KAUFFMANN.

**E. Maurer und P. Hofmann**, *Untersuchungen über die antibakterielle Resistenz experimentell-rachitischer Ratten*. Die antibakterielle Resistenz weißer, wachsender n. ernährter Ratten gegen *Bact. suispestifer* ist um das 7—8-fache größer als die Resistenz von Ratten entsprechenden Alters, die durch MC COLLUMSche Kost 3143 (Maiskörner 33%, Weizenkörner 33%, Maiskleber 15%, Gelatine 15%, CaCO<sub>3</sub> 3%, NaCl 1%) racht. gemacht wurden. Durch Zugabe (vom 1. Versuchstag an) von 3/10 1-std. mit BACHScher Höhensonne bestrahltem Sesamöl, oder von 3/10 Lebertran zur Rachitis-kost kann die antibakterielle Resistenz experimentell-rachit. Ratten um 4- bzw. 3-fache gehoben werden; eine weitere Steigerung dieser Resistenz durch Zugabe von 6/10 1-std. bestrahltem oder 3/10 3-std. bestrahltem Sesamöl erfolgt nicht. (Arch. Hygiene 100. 367—76. 1928. München, Tierhygien. Inst. u. Kinderpoliklinik. Univ.) HIRSCH-K.

**Max Busch**, *Histologische Befunde an avitaminotischen Ratten und an bei ihnen beobachteten Spontantumoren*. Eine wahrnehmbare spezif. Organveränderung auf Grund der Fütterungsart bei Ratten konnte nicht festgestellt werden. In einem verhältnismäßig großen Prozentsatz fanden sich Hinweise auf infektiöse Erkrankungen. 4 einwandfreie Gewächse konnten in der Versuchsreihe beobachtet werden: 3 drüsige Krebse, voraussichtlich ausgehend von dem Milchdrüsenewebe u. ein Papillom der Schleimhaut des Vormagens. (Arbb. Reichsgesundh.-Amt 60. 194—205. Dez. 1928. Patholog.-anatom. Lab. d. Bakteriolog. Abt. d. Reichsgesundh.-Amtes.) HIRSCH-K.

**K. Scheer**, *Vitamine und Säuglingsernährung*. Übersichtsreferat. (Klin. Wchschr. 8. 121—24. 15/1. Frankfurt a. M., Univ.)

FRANK.

**Kurt Hembd**, *Zur Bewertung der Hefe und ihrer Heilfaktoren (Vitamin R)*. Die in der Hefezelle deponierten Heilfaktoren u. besonders ihre proportionale Anreicherung in einem Extrakt wie Vitamin R, stellen eine von der Natur geschaffene Komposition dar, die die Aufbau- u. Abwehrkräfte des Körpers mobilisieren. Es steigt nicht nur die Widerstandsfähigkeit des Organismus gegen Infektionen aller Art (Grippe, Tuberkulose etc.), sondern auch durch Funktionssteigerung innersekretor. Drüsen wurden auch Stoffwechselleiden, wie Diabetes, Furunkulose u. a. günstig beeinflusst. Auch bei Heilung von Wunden, Knochenbrüchen ist die Anwendung von *Vitamin R* (Vitamin, Rohkostextrakt) der *Vitamin G. m. b. H.* (früher Sedina), Stettin, erfolgreich. (Volksernährung 4. 22—25. 20/1.)

HIRSCH-KAUFFMANN.

**F. Depisch und R. Hasenöhrl**, *Weiterer Beitrag zur Blutzuckerregulation, Fett- und Kohlehydratstoffwechsel*. Fettzufuhr bis zu 50 g zeigte keinen Einfluß auf die Blutzuckerkurve beim Normalen u. hatte keine Ausschüttung von Insulin zur Folge. Beim Diabetiker verläuft die Blutzuckerkurve nach Fettzufuhr parallel mit der Hungerkurve. *Adrenalin*injektion bewirkt beim Normalen 3 Stdn. nach Fettzufuhr einen steileren u. höheren Blutzuckeranstieg als im Hungerkontrollvers., woraus auf eine abnorme Lockerung des Leberglykogens durch das Fett geschlossen wird. Fettzufuhr schwächt sowohl die Wrkg. des exogen zugeführten, wie des endogen nach Zuckerzufuhr gebildeten Insulins deutlich ab. Unter Umständen genügen minimale Zuckermengen, um einen hypoglykäm. Zustand zu beseitigen bzw. zu verhindern. (Klin. Wchschr. 8. 202—04. 29/1. Wien, Kaiserin Elisabeth-Spital.)

FRANK.

**B. Romeis und J. Wüst**, *Über die Wirkung kleinster Thyroxindosen auf den Stoffwechsel von Wirbellosen*. Lsgg. von Thyroxin in der Stärke von 1 mg in 500 cmm 1/10ig. NaCl-Lsg. oder von 1 mg in 1000 cmm W. (also 1:10<sup>3</sup>) ergab eine während 8—14 Tagen andauernde Steigerung des Sauerstoffverbrauchs von Schmetterlingspuppen um ca. 50%. Bei verdünnteren Lsgg. 1:10<sup>4</sup>, 1:10<sup>5</sup> u. 1:10<sup>6</sup> blieb der O-Verbrauch während der ersten Tage nach der Injektion ziemlich unverändert, stieg am 4. oder 5. Tage bis auf das 10-fache, in einigen Fällen auf das 30—40-fache des gewöhnlichen Wertes an, blieb 1—2 Tage auf dieser Höhe, um dann rasch auf oder meist

unter den n. Wert herabzusinken. Bei noch größeren Verdünnungen 1:10<sup>7</sup>, 1:10<sup>8</sup> u. 1:10<sup>9</sup> begann die sprunghafte Steigerung erst am 7. bis 10. Tag, sonst blieben die Erscheinungen dieselben. In der verdünntesten Lsg. wirkten noch 20 Billionstel (2 × 10<sup>-11</sup>) g Thyroxin auf ein Tier von 800 mg Gewicht. (Naturwiss. 17. 104—05. 8/2. München, Anatom. Anstalt, Abt. f. exp. Biologie.) BEHRLE.

**Yntaka Komori, Chnji Iwao und Hideo Nakamura**, *Über die Bilirubinbildungsfähigkeit der Hundemilz in vivo.* (Vgl. KOMORI u. IWAO, C. 1928. I. 2105.) Es wurde bei Hunden durch intravenöse Einspritzung von körperwärmem dest. W. Hämolyse erzeugt u. der Bilirubingeh. im Blut von Milzvene u. -Arterie verglichen. Es fand sich  $\frac{1}{2}$ —3 Stdn. nach der Injektion regelmäßig Bilirubin im Blut der Milzvene, während das Blut der Milzarterie regelmäßig weniger Bilirubin u. das Blut der Milzvene vor der Injektion fast immer überhaupt kein Bilirubin aufwies. Vff. schließen daraus, daß die Milz des Hundes bei der Entstehung von Bilirubin eine ausschlaggebende Rolle spielt. (Journ. Biochemistry 10. 11—16. Okt. 1928. Nagasaki, Med. Univ.-Klinik.) FRANZ MÜLLER.

**Terumi Kamei**, *Zur Kenntnis der vergleichenden Biochemie. IV. Über das Verhalten der Aminobenzoesäuren im Organismus der niederen Tiere.* (III. vgl. C. 1926. II. 1662.) Beim Frosch werden die 3 isomeren Aminobenzoesäuren nach Verfütterung zu etwa 20% im Harn unverändert ausgeschieden. Auch bei Schildkröten wurde diese unveränderte Ausscheidung für die Meta- u. Para-Aminobenzoesäure festgestellt, während die Ortho-Aminobenzoesäure sehr leicht umgewandelt wird u. zu weniger als 3% unverändert im Harn erscheint. In welcher Form die Ortho-Verb. ausgeschieden wird, welche Paarung sie eingeht, ist noch nicht festgestellt. (Journ. Biochemistry 10. 189—95. Okt. 1928. Nagasaki, Physiol. chem. Inst. u. chirurg. Klin.) FRANZ MÜ.

**O. Gros**, *Narkosen durch Kombination steuerbarer und nicht steuerbarer Anästhetika.* Bei einer Kombinationsnarkose ist außer Berücksichtigung der Eigg. beider Narkotica die Kenntnis der gegenseitigen Beeinflussung notwendig. Es ist verfrüht, das Avertin als Basisnarkoticum für die Anwendung am Menschen zu empfehlen. (Dtsch. med. Wchschr. 55. 130—31. 25/1. Leipzig, Univ.) FRANK.

**Christian Schmidt**, *Novalgin als schmerzlinderndes Mittel bei Geburten.* Vff. empfiehlt Novalgin als schmerzlinderndes Mittel bei Geburten. (Dtsch. med. Wchschr. 55. 148. 25/1. Hannover, Provinzial-Hebammenlehranstalt.) FRANK.

**E. Grünthal und P. Hoefler**, *Untersuchungen über akute und chronische Morphinwirkungen.* Verss. am Menschen mit Morphin, Dicodid, Pantopon u. Eukodal. Morphin übt eine akute Wrkg. in Form einer Abstumpfung auf den Druck- u. Schmerzsinne der Haut, dagegen nicht auf die Temp.-Empfindlichkeit aus. Bei chron. Morphingaben bleibt die Beeinflussung des Druck- u. Temp.-Sinnes unverändert, die Schmerzwellen steigt allmählich, so daß schließlich höhere als die Anfangsgaben von Morphin nötig sind, um eine sichtbare akute Beeinflussung des Schmerzsinnes hervorzurufen. Dicodid, Pantopon u. Eukodal wirken in gleicher Weise wie Morphin. Vff. sehen in diesem Ergebnis eine Möglichkeit, nach ihrer Methode messend zu prüfen, ob ein neues Morphinpräparat zur Gewöhnung führt oder nicht. In 2 Gefäße mit physiol. NaCl-Lsg. von bestimmter Temp. taucht je eine Elektrode eines Pantostaten, in diese Gefäße steckt die Versuchsperson Zeigefinger u. Mittelfinger einer Hand. Der Reiz erfolgt mit galvan. Strom. Es wird der Zeitpunkt angegeben, zu dem gerade ein laises Schwirren verspürt wird, das bekanntlich die Erregung des Drucksinnes darstellt, u. weiter der Beginn einer deutlichen Schmerzempfindung. Die zur Auslösung beider Reize notwendigen Milliamperezahlen werden jeweils notiert. Derartige Verss. wurden nun vor der Einspritzung der zu prüfenden Präparate u. in gewissen Zeitabständen danach vorgenommen u. die Messungen in Form einer Kurve, deren Abszisse die Zeit u. deren Ordinate die Milliampere verzeichnete, dargestellt. (Klin. Wchschr. 8. 104—07. 15/1. Würzburg, Univ.) FRANK.

**Albert Dingmann**, *Die Unterstützung der Reparatur im Kindesalter durch Ferronovin.* Klin. Bericht. Nach Ferronovin zeigten Hämoglobinwert, Erythrocytenzahl u. Körpergewicht eine beachtenswerte Besserung bei in der Rekonvaleszenz befindlichen Kindern. (Dtsch. med. Wchschr. 55. 148. 25/1. Berlin, Städt. Obdach.) FRANK.

**Heinrich Mayerhofer**, *Die Beeinflussbarkeit subfebriler Temperaturen durch Pyramidon.* Alle Temp., die durch kleine Pyramidondosen zu beeinflussen sind, können nicht mehr als n. gelten. Gleichgültig, ob sie unter oder über 37° liegen. Umgekehrt dürfen jene Temp., die sich auf Pyramidon nicht ändern, sich also wie die Temp. Gesunder Antipyreticis gegenüber verhalten, als nicht durch krankhafte Vor-

gänge bedingt angesehen werden. (Wien. klin. Wchschr. 42. 107—08. 24/1. Wien, Willhelminenspital.) FRANK.

**Alfred Cohn**, *Zur Biologie des Gonococcus und zur Spezifität des Gonovitans*. Vf. prüfte eine Ampulle *Gonovitan* (Sächsisches Serumwerk) bakteriolog., u. fand darin keine Gonokokken, dagegen eine Reinkultur eines Bakteriums, das zur Gruppe des *Micrococcus catarrhalis* gehört. Es wird die Hoffnung ausgesprochen, daß die angebliche Gonokokkenlebendvakzine *Gonovitan* recht bald aus dem Verkehr verschwindet, da sie überhaupt keine Gonokokken enthält, u. der *Micrococcus catarrhalis* für den menschlichen Organismus vielleicht nicht immer ungefährlich ist. Vf. teilt ferner mit, daß 2 von der gleichen Firma bezogene Proben von agglutinierendem Cholera-serum auch in weit stärkeren als den üblichen Konz. überhaupt keine Agglutination ergaben, sondern sich wie Normalseren verhielten. Für diagnost. Zwecke sind diese Proben wertlos u. können bei Fällen echter Cholera zu einer falschen negativen Diagnose führen. (Dtsch. med. Wchschr. 55. 146—47. 25/1. Berlin, Inst. „ROBERT KOCH“.) FK.

**Atusi Huruya**, *Untersuchung über die Phosphorvergiftung bei Kaninchen*. Bei der P.-Vergiftung von Kaninchen wird zuerst die Leber geschädigt, erst später die Niere. Anfangs nimmt die N-Ausscheidung im Harn zu, dann ab, dagegen steigt das Verhältnis von Nütharnstoff-N u. Ammoniak-N zum Gesamt-N stark an. Auch die Ausscheidung von S im Harn nimmt zu, besonders ist der Neutral-S stark vermehrt. Entsprechend den Veränderungen in der Leber sinkt der  $O_2$ -Verbrauch. — Der Geh. an W. u. an Nichteisweiß-N in der Leber nimmt mit zunehmender Autolyse des Gewebes zu. Gleichzeitig steigt der Geh. an Fett u. Cholesterin in der Leber, da beides in ihr nicht mehr weiterverarbeitet wird, so daß der Fettgeh. des Blutes sich nicht ändert. — Sobald die Niere stark geschädigt ist, steigt der Nichteisweiß-N des Blutes hoch an, der Sulfatgeh. des Blutes sogar noch früher u. noch erheblicher. — Die N-Ausscheidung im Harn sinkt mit zunehmender Störung der Nierentätigkeit. Das Verhältnis von Gesamt-N-Ausscheidung zu Abnahme des  $O_2$ -Verbrauchs gegenüber der Norm sinkt bei ausgesprochener Vergiftung stark. (Journ. Biochemistry 10. 63—95. Okt. 1928. Niigata, Med. Coll. Biochem. Dept.) FRANZ MÜLLER.

**Margaret Reed Lewis und Harriet Cossman**, *Der Katalasegehalt von bösartigen Geschwulstgeweben*. Der Katalasegeh. eines lange Zeit überimpften Hühnertumors in verschiedenen Geweben wurde mit dem der gleichen n. Gewebe verglichen. Die Tumormasse enthielt wenig Katalase, etwa ebensoviel wie Muskulatur, das Tumovirus dagegen wurde durch  $H_2O_2$  in Mengen inaktiviert, die denen einer 10%ig. Peroxydsg. entsprachen. Der Tumorextrakt verhielt sich anders als der von anderen Organen u. ähnelte am meisten dem Extrakt von Muskulatur. — Das Gewebe von einem WALKER-Sarkom u. von einem Adenocarcinom bei weißen Ratten enthielt eine viel stärkere Katalase als der Hühnertumor. (Amer. Journ. Physiol. 87. 584—93. 1/1. Baltimore, JOHNS HOPKINS Med. School, CARNEGIE-Inst.) FRANZ MÜLLER.

## F. Pharmazie. Desinfektion.

**G. Malcolm Dyson**, *Arsen in Pharmazie und Chemie*. I. *Das Element: seine Geschichte und Verbindungen*. Kurze geschichtliche Angaben; Aufzählung einiger As-haltiger Mineralien; Gewinnung des metall. As; Anführung einiger As-Verbb. ( $As_2O_3$ , Pariser Grün, Pb- u. Ca-Arseniat); As-Zubereitungen (FOWLERSche Lsg., salzsaure Lsg. von  $As_2O_3$ , CLEMENSche Lsg., Königsgelb, „Speculum metal“ = eine As-Bronze). (Pharmac. Journ. 122. 72—73. 26/1.) A. MÜLLER.

**Loevenich**, *Ist Phosphor-Lebertransemulsion haltbar?* (Vgl. C. 1928. II. 1905.) Nach Vf. unterliegt Phosphor in Mulgatum phosphoratum bei wenigstens viermonatiger Aufbewahrung nicht der Oxidation. Die Gehaltsbest. wurde nach dem Verf. von GADAMER vorgenommen. Mitteilung von Unters.-Ergebnissen (Tabelle). (Pharmaz. Ztg. 74. 130—31. 26/1. Köln.) A. MÜLLER.

**P. Bohrisch**, *Erwiderung zu der Arbeit von Loevenich: „Ist Phosphor-Lebertransemulsion haltbar?“*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Haltbarkeit von Phosphor-Lebertransemulsion wird bestritten. (Pharmaz. Ztg. 74. 131. 26/1. Dresden.) A. MÜLLER.

**L. Greve**, *Über die Wirkung der grauen Quecksilbersalbe*. Gutachten über die Frage, ob es möglich ist, daß einer an sich unschädlichen Quecksilbersalbe durch Zusatz verdorbenen Öls oder Fettes oder durch Erwärmen eine schädliche Wrkg. zukommt. Vf. bejaht diese Möglichkeit, wenn auch nicht in dem zur Begutachtung vorliegenden Falle. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. 37. 69—71. 2/2. Oldenburg i. Gr.) FRANK.

**H. Schwarz**, *Zahnpasten*. Allgemeine Ausführungen über schäumende und nicht schäumende Zahnpasten. (Seifensieder-Ztg. 55. Der Parfümeur 2. 119—20. 1912. 1928.)

SCHWARZKOPF.

**August Hirschegger**, *Über die desinfektorische Wirkung von Rein- und Rohchloramin*. Rein- u. Rohchloramin erwiesen sich mit geringem Unterschiede als sehr energ. wirkende, unschädliche u. billige Desinfektionsmittel. (Wien. med. Wchschr. 79. 159—61. 26/1. Graz, Univ.)

FRANK.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, *Gewinnung von wasser- und lipoidlöslichen Hormonen aus Geschlechtsdrüsen*, die zunächst mittels Chemikalien oder Fermenten hydrolysiert u. dann mit W.-unl. Lösungsm. extrahiert werden, wobei die lipoidlöslichen Hormone in das Lösungsm. gehen, während die wasserlöslichen Hormone in der wss. Lsg. bleiben. — *Stierhoden* werden mit 20%ig.  $H_2SO_4$  hydrolysiert u. das Hydrolysat mit Ä. extrahiert. Der wss. Rückstand wird mit Kalkmilch neutralisiert, filtriert u. im Vakuum eingedampft. Der Rückstand, der die wasserl. Hormone enthält, wird mit W. aufgenommen, u. die wss. Lsg. wird durch Behandlung mit Pb- oder Hg-Salzen oder Phosphorwolframsäure gereinigt. Der Ä.-Extrakt wird zur Trockne gedampft u. der Rückstand durch Behandlung mit Alkali gereinigt oder nach den Verf. der E. P. P. 113311 u. 226372; C. 1926. II. 1666 aufgearbeitet. — Im zweiten Beispiel werden *Ovarien* unter Zusatz von verd.  $Na_2CO_3$ -Lsg. gemahlen u. einer trypt. Verdauung unterworfen. Die abgetrennte Fl. wird mit Ä. extrahiert, mit  $H_2SO_4$  neutralisiert u. eingedampft. Die weitere Aufarbeitung des Ä.-Extraktes u. des Eindampfrückstandes geschieht wie im ersten Beispiel. — Im dritten Beispiel werden kleingehackte *Ovarien* mit alkoh. Kalilauge erhitzt; die M. wird eingedickt, mit W. verdünnt u. mit Ä. extrahiert. Der wss. Rückstand wird wie vorher aufgearbeitet. Die äther. Lsg. wird zunächst mit W., dann mit verd. Säure u. wieder mit W. gewaschen, getrocknet u. eingedampft. Der Rückstand wird direkt verwendet oder weiter gereinigt. (E. P. 299060 vom 19/10. 1928, Auszug veröff. 12/12. 1928. Prior. 20/10. 1927.) M. F. Mü.

**Auguste Boidin**, Seclin, Frankreich, und **Jean Effront**, Brüssel, *Herstellung konzentrierter Diastase und von Enzymen* (Nachtrag zu E. P. 221 860; C. 1926. I. 2385) mit Hilfe von aeroben Mikroorganismen durch Benutzung von klaren u. alkal. Würzen, welche Spuren von Eisen- u. Mangansalzen enthalten. Diese Salze werden während der ganzen Dauer des Arbeitsvorganges in gelöstem Zustande erhalten. Das Fällen der Fe- u. Mn-Salze wird in der alkal. Lsg. z. B. durch Zugabe von oxysauren Salzen verhindert. Bei Ersatz der proteinhalt. Nährlg. durch mineral. Würze werden Zucker, Dextrin oder l. Stärke u. oxysaure Salze zugegeben. Die Nährwürze wird aus dem Saft gequetschter Früchte oder Knollen (Kartoffeln) bereitet, dem stickstoffreiche Stoffe u. oxysaure Salze u. Mineralsalze zugegeben werden. Zur Impfung der Würze werden bei konstanter Temp. u. unter mäßiger Lüftung hergestellte Ansätze verwendet. (D. R. P. 470 740 Kl. 6b vom 4/7. 1923, ausg. 2/2. 1929. F. Prior. 3/7. 1922.) F.M.Mü.

„**Pharmagans**“ **Pharmazeutisches Institut Ludwig Wilhelm Gans A.-G.**, Oberursel, *Gewinnung von Phosphatiden*. Phosphatide werden aus nicht zerkleinertem tier. oder pflanzlichen Materialien durch W. oder verd. A. (15%ig) in wasserlöslicher Form gewonnen. Hierbei wirken die Zellenwände als Dialysiermembranen. Die Extraktion läßt sich durch Erzeugung eines *Potentialgefälles* in der Dialysierungsfl. beschleunigen; hierfür ist eine besondere Vorr. angegeben. Aus dem Dialysat werden die Phosphatide entweder durch vorsichtiges Eindampfen oder Fällung mittels organ. Lösungsm., wie A. oder Aceton, abgeschieden; ferner lassen sie sich durch adsorbierende Mittel, wie  $Al(OH)_3$ ,  $Fe(OH)_3$  oder akt. Kohle, aus der Lsg. gewinnen. Auch die Anwendung von Elektrodialyse ist möglich. — Die so erhaltenen Phosphatide haben infolge der Vermeidung höherer Temp. als 37° während der Extraktion keinen Abbau erlitten u. höhere physiolog. Wrkg. als die nach den üblichen Verf. dargestellten Prodd. (E. P. 285 417 vom 17/8. 1927, Auszug veröff. 12/4. 1928. D. Prior. 16/2. 1927.)

ALTPETER.

**Hermann Bollmann**, Hamburg, *Reinigung von Phosphatiden*. Rohe Phosphatide, wie sie z. B. bei der Gewinnung von *Soyabohnenöl* anfallen, werden von den sie begleitenden Bitterstoffen u. freien Fettsäuren durch Vakuumdest. befreit, wobei das in dem Rohprod. enthaltene W. bei der Verdampfung diese Stoffe mitreißt. Ist der Wassergeh. sehr niedrig, so wird während der Dest. W. zugesetzt oder Dampf durchgeleitet. Der Dest.-Rückstand ist infolge seines reinen Geschmacks zur Herst. von *Margarine* geeignet. Soll das Gemisch der Phosphatide zerlegt werden, so wird das

mittels Dest. gereinigte Prod. mit A. (96<sup>o</sup>/<sub>o</sub>ig) auf 60° erwärmt, vom unl. Teil (etwa 48<sup>o</sup>/<sub>o</sub>) abfiltriert u. auf 40° abgekühlt. Bei dieser Temp. fallen 9<sup>o</sup>/<sub>o</sub> aus. Durch Abkühlen des Filtrates auf 20° werden weitere 12,6<sup>o</sup>/<sub>o</sub> abgeschieden; das Filtrat hiervon ergibt nach Einengen im Vakuum reines *Lecithin* (30<sup>o</sup>/<sub>o</sub> des Ausgangsmaterials). (E. P. 259 166 vom 9/8. 1926, Auszug veröff. 24/11. 1926. D. Prior. 6/10. 1925.) ALTPETER.

**Mary Fulford Foster**, Washington, V. St. A., übert. von: **Hermann Bollmann**, Hamburg, *Reinigung von Phosphatiden*. Die bei der Extraktion von Ölsaaten wie *Soyabohnen* abfallenden Rohphosphatide werden mit etwa der 3-fachen Menge 96<sup>o</sup>/<sub>o</sub>igem A. auf ca. 60° erhitzt u. hierauf auf 45° abgekühlt, wobei sich Öl, Fettsäuren u. andere Beimengungen abscheiden. Die hiervon abgetrennte Lsg. wird auf 35° gekühlt, wobei der Rest des gel. Öles sowie in A. unl. Phosphatide ausfallen. Bei weiterem Kühlen auf 25° scheidet sich der Rest an A.-unl. Phosphatiden ab. Die nunmehr abgetrennte alkoh. Lsg. enthält reines *Lecithin*, das durch Eindampfen im Vakuum vom Lösungsm. befreit wird. Das im Rohstoff enthaltene Neutralöl läßt sich auch aus der h. alkoh. Lsg. durch Zusatz von W. u. Kühlen auf 50° abscheiden, worauf die Lsg. der Phosphatide wie oben durch stufenweises Abkühlen weiter zerlegt wird. Weitere Reinigung wird durch Behandlung der Lsg. der einzelnen Fraktionen mit Kohle erzielt. (A. P. 1 667 767 vom 28/5. 1925, ausg. 1/5. 1928. D. Prior. 14/4. 1925.) ALTPETER.

**Mary Fulford Foster**, Washington, V. St. A., übert. von: **Hermann Bollmann**, Hamburg, *Reinigung von Phosphatiden*. (Vgl. vorst. Ref.). Die rohen Phosphatide werden mit einem sd. Gemisch von 90 Teilen A. (96<sup>o</sup>/<sub>o</sub>ig) u. 10 Teilen Bzl. kurze Zeit behandelt, von ungel. Verunreinigungen abgetrennt u. die Lsg. auf 20° erkalten gelassen, wobei sich die in A. unl. Phosphatide, sowie Neutralöl, frei von Bitterstoffen abscheiden. Die nunmehr verbleibende Lsg. wird im Vakuum eingedampft u. der aus *Lecithin*, Neutralöl u. Bitterstoffen bestehende Rückstand mit Aceton gewaschen, wodurch reines *Lecithin* erhalten wird (etwa 30<sup>o</sup>/<sub>o</sub> des Ausgangsmaterials). (A. P. 1 673 615 vom 13/7. 1925, ausg. 12/6. 1928. D. Prior. 13/6. 1925.) ALTPETER.

**Johann Abraham von Wülfing**, Berlin, *2-Phenylchinolin-4-carbonsäure-n-propylester*. Der nach üblichen Verff., wie Veresterung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder HCl-Gas erhaltliche *n-Propylester*, farblose oder leicht gelbliche Krystalle, F. 63°, besitzt größere harnsäurelösende Wrkg. als die freie Säure oder die bisher bekannten Ester, ist unl. in W., ll. in Magensaft. (E. P. 279 745 vom 17/6. 1927, ausg. 24/11. 1927.) ALTP.

**Garrett N. Banker**, Kew Gardens, New York, V. St. A., *Mittel gegen Seckkrankheit*. Gelatinekapseln, welche folgendes Gemisch enthalten: *Scopolamin* (0,16 mg), *Äthylmorphinhydrochlorid* (8,1 mg), *Strychninsulfat* (0,54 mg) u. *Ceroxalat* (0,125—0,25 g). Die einzelnen Bestandteile werden trocken vermischt. Bereits eine Kapsel soll die Erscheinungen der Seckkrankheit beseitigen. (A. P. 1 634 315 vom 1/7. 1926, ausg. 5/7. 1927.) ALTPETER.

**August Fischer**, Bern, Schweiz, *Heilmittel für Magenkrankheiten*. Deriv. des Atropins, wie *Atropinmethylobromid* oder *Atropinsulfat*, werden mit einem Lokalnarkotikum u. Pfefferminzöl unter Zusatz der üblichen Füllstoffe zu Tabletten verarbeitet; der Geh. soll je Tablette 0,5 mg *Atropinmethylobromid*, 0,1 g *Aminobenzoesäureäthylester* u.  $\frac{1}{4}$  Tropfen *Pfefferminzöl* betragen. (A. P. 1 656 784 vom 24/3. 1926, ausg. 17/1. 1928.) ALTPETER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Desinfektionsmittel* für Nahrungsmittel, pharmazeut. u. techn. Prodd. aller Art, bestehend aus Prodd., die keine freie Phenolgruppe mehr besitzen, z. B. *Phenoläther*, *anissaure Salze* etc. — Z. B. wird Marmelade mit 0,15<sup>o</sup>/<sub>o</sub> anissaurem Na konserviert. — Ein pulverförmiges Konservierungsmittel wird hergestellt aus 3 g *Acetanisidin*, 20 g ZnO, 27 g Weizenstärke u. 50 g Talk. — Ein desinfizierendes Haarwaschmittel wird hergestellt durch Auflösen von 5 g *Brenzcatechindimethyläther* in 100 g A. (E. P. 297 074 vom 14/6. 1927, ausg. 11/10. 1928.) M. F. MÜLLER.

**Victor Désiré Buot**, Frankreich, *Sterilisation von Verbandstoffen, chirurgischen Instrumenten u. dgl.* Die zu sterilisierenden Gegenstände werden in doppelwandigen Autoklaven in dampf- u. gasdurchlässigen Behältern untergebracht, die im Autoklaven enthaltene Luft mittels Dampfes verdrängt, der Druck verstärkt, bis im Autoklaven eine Temp. von 120—125° herrscht u. der, gegebenenfalls andere Desinfektionsmittel enthaltende Dampf durch die dampfdurchlässigen Behälter hindurch abgeleitet. Nach genügendem Durchleiten wird unter Heizung des Autoklaven durch Zuführung von Heizmitteln zu den Doppelwänden evakuiert u. schließlich im sterilen Luftstrom abgekühlt. (F. P. 646 657 vom 31/12. 1927, ausg. 14/11. 1928.) KÜHLING.

## G. Analyse. Laboratorium.

**P. Thor**, *Zur Frage der Temperaturmessung mit optischen Pyrometern*. Anweisungen zum Gebrauch. (Tonind.-Ztg. 53. 42—44. 10/1. Bremen.) SALMANG.

**S. Erk**, *Über die Handhabung des Englerschen Zähigkeitsmessers*. (Chem. Fabrik 1928. 715—16. Glas u. Apparat 9. 253—54. Petroleum 25. 99—100. — C. 1929. I. 774.) JUNG.

— *Die Verfahren zur Bestimmung des Dampfdruckes*. Bericht über eine groß angelegte Unters. der California Natural Gasoline Association über 5 verschiedene Verff. zur Best. des Dampfdruckes, von denen das des „Bureau of Explosives“ mittels einer Bombe sich am besten bewährt hat. Die Unters., die durch Abbildungen u. Diagramme erläutert ist, wird fortgesetzt. (Oil Gas Journ. 27. No. 32. 186, 188, 190, 209, 210, 212, 214. 27/12. 1928.) NAPHTALI.

**K. Philipp**, *Über den Ersatz des Wasserdampfes in der Wilsonschen Nebelkammer bei Atomzertrümmerungsversuchen*. (Vgl. C. 1929. I. 676.) Es wird vorgeschlagen, bei Atomzertrümmerungsvers. in der WILSONSchen Nebelkammer den W.-Dampf durch einen nicht H-haltigen Dampf zu ersetzen. Man braucht dann keine besonderen Vorsichtsmaßnahmen anzuwenden, um natürliche H-Strahlen auszuschließen, wenn Atomtrümmer (H-Teilchen) sichtbar gemacht werden sollen. Auch vermeidet man W.-Häute auf dem Präparat, die sich bisher bei genauen Reichweitemessungen nach der Wilsonmethode sehr störend bemerkbar machten. Bei Vers. des Vf. hat sich *Tetrachlorkohlenstoff* als durchaus geeigneter Ersatz für W.-Dampf erwiesen. Es wurde mit der im Kais. Wilh.-Inst üblichen Anordnung (C. 1926. II. 1615) gearbeitet; die bei W.-Dampf verwendete Gelatine wurde durch Rohgummi ersetzt, der in  $\text{CCl}_4$  außerordentlich stark quillt. Das Gas-Dampfgemisch Luft- $\text{CCl}_4$  erfordert ein ziemlich hohes Expansionsverhältnis (1,89); mit kleinerem Expansionsverhältnis läßt sich arbeiten, wenn statt Luft Argon verwendet wird. (Ztschr. Physik 53. 100—101. 1/2. Berlin-Dahlem, Kais. Wilh.-Inst.) WRESCHNER.

**G. Szivessy und Cl. Münster**, *Über eine Methode zur Messung schwach elliptisch polarisierten Lichts im Ultravioletten*. Es wird eine Methode zur Best. der Konstanten der Schwingungsbahn von schwach polarisiertem Licht im ultravioletten Spektralbereich angegeben. Die Methode ermöglicht, das Azimut einer Schwingungsbahn auf Bruchteile einer Minute u. eine Elliptizität von der Größe 0,005 mit einer Genauigkeit von rund 1% zu messen. Es wird ein Spektralpolarimeter beschrieben, das für die Ausführung der Methode besonders geeignet ist. (Ztschr. Physik 53. 13—51. 1/2. Münster i. W., Physik. Inst. d. Univ.) LESZYNSKI.

**L. Köhler**, *Vereinfachte Elektroden nach Dr. Tödt zur elektrometrischen  $p_{\text{H}}$ -Messung*. Die von TÖDT konstruierten Elektroden sind eine Kalomelchinhydron- u. eine Kalomel- $\text{H}_2$ -Elektrode, sowie eine Kalomelchinhydronmikroelektrode. Sie zeichnen sich gegenüber anderen Elektroden durch Einfachheit der Handhabung, verringerten Widerstand, u. dadurch eine um das Vielfache gesteigerte Meßgenauigkeit aus. Die kombinierten Elektroden werden von der Firma STÖHLEIN & Co., Düsseldorf, hergestellt. (Chem.-Ztg. 52. 69—70. 23/1. Düsseldorf.) JUNG.

**M. Berger**, *Heizwertschreiber*. Der von O. DOMMER konstruierte Heizwertschreiber soll dadurch Fortschritte bringen, daß er 1. den auf 0° trocken reduzierten Heizwert aufschreibt, 2. daß er verhältnismäßig wenig Platz beansprucht, 3. billig ist. Der App. wird abgebildet u. seine Arbeitsweise erläutert. (Allg. Österreich. Chem. u. Techn.-Ztg. 47. 11. 15/1. Berlin.) NAPHTALI.

## Elemente und anorganische Verbindungen.

**S. Rosanow**, *Colorimetrische Bestimmung der Phosphorsäure in Phosphoriten nach Denigès*. Zwecks Feststellung der Brauchbarkeit der Methode von DENIGÈS für colorimetr. Best. der Phosphorsäure in Phosphoriten, untersuchte Vf. 1. den Einfluß des Königswassers auf die Genauigkeit der Resultate; 2. den Grad der Verdünnung der Auszüge aus den Phosphoriten; 3. den Grad der Genauigkeit der Resultate nach dieser Methode. Die Ergebnisse waren folgende: Die Methode von DENIGÈS gestattet die Best. von  $\text{P}_2\text{O}_5$  in Phosphoriten leicht u. schnell auszuführen. Das Königswasser beeinflusst in der der zur Zers. der Phosphorite gebrauchten Konz. die Genauigkeit der erhaltenen Resultate gar nicht. Die optimale Konz. des  $\text{P}_2\text{O}_5$  zur colorimetr. Best. ist die Konz. von 0,5—0,3 mg im Liter. Bis zu dieser Konz. müssen die Auszüge aus den Phosphoriten verdünnt werden. Die Genauigkeit der colorimetr. Best. ist im

Vergleich mit der Molybdän-Citratmethode absolut  $\pm 0,47\%$ , relativ  $\pm 2,0\%$ . Die möglichen maximalen Abweichungen von der gravimetr. Methode sind  $\pm 1\%$  (absol.). Die Methode von DENIGES kann verwendet werden in allen Fällen, wo schnelle u. massenweise Best. von  $P_2O_5$  in Phosphoritrohstoffen nötig sind, da die Bestat. dreimal schneller gehen, als bei der Citratmethode. (Trans. Inst. Fertilizers [russ.: Trudy nauchnoho Instituta po Udobreniam] 1928. Nr. 55. 139—57.) GOINKIS.

**R. Wasmuht**, *Einige vergleichende colorimetrische Untersuchungen*. Vf. empfiehlt die Verwendung des *Eintauchcolorimeters* zur Best. sehr kleiner Fe- u. Mn-Mengen in hüttenmänn. Prodd. Die quantitative Best. von Fe geschieht mit Hilfe einer KCNS-Lsg. unter entsprechender Behandlung einer Vergleichs- $FeCl_3$ -Lsg. (0,0001 g Fe/ccm). Zur Best. von Mn wird die mit  $HNO_3$  angesäuerte u. erhitzte Probelsg. mit  $PbO_2$  oxydiert u. die entstandene Färbung nach dem Absitzen des überschüssigen  $PbO_2$  mit der einer  $KMnO_4$ -Lsg. (0,0001 g Mn/ccm) verglichen. — Die gefundenen Werte stimmen mit den auf andere Weise ermittelten Zahlen gut überein. (Ztschr. angew. Chem. 42. 133—34. 2/2. Aachen, Techn. Hochsch.) W. WOLFF.

**P. Dickens**, *Apparatur zur Kieselsäurebestimmung in Stahl und Eisen nach dem Chlorverfahren*. Vf. bespricht eine neue, prakt. angeordnete Apparatur. Skizze im Original. (Chem. Fabrik 1929. 51—52. 30/1. Düsseldorf.) JUNG.

**L. H. Borgström**, *Bestimmung des Schmelzpunktes von Schwefel- und Arsenmineralien*. Es wird ein neues Verf. zur Best. des F. hochschm. Mineralien beschrieben, das der in der organ. Chemie üblichen Methode ähnelt. Einige mg der zu prüfenden Substanz werden in feingepulvertem Zustande in eine Glascapillare (bei Temp.  $> 900^\circ$  Quarzglas) gebracht, die in eine in einem Pt-Tiegel befindliche geschm. Salzmischung geeigneter Zus. taucht; die Temp. wird mittels eines LE CHATELIER-Thermoelements gemessen, dessen Lötstelle (ohne Schutzrohr) in die Salzmischung eingeführt wird. Die Beobachtung der Substanz geschieht bei Temp. oberhalb Rotglut durch kurzes Herausnehmen der Capillare aus dem Bade. — Metalloidsulfidmineralien haben relativ niedrige FF., z. B. *Realgar*,  $AsS$ , F.  $310^\circ$ ; *Auripigment*,  $As_2S_3$ , F.  $325^\circ$ ; *Antimonglanz*,  $Sb_2S_3$ , F.  $546^\circ$ ; *Wismutglanz*,  $Bi_2S_3$ , F.  $718^\circ$ . Die Metallsulfide u. -arsenide schm. meist zwischen  $800^\circ$  u.  $1200^\circ$ , teilweise unter Zers. Die Mehrzahl der FF. der Metallsulfarsenide, -sulfantimonide u. verwandter Verbb. liegen zwischen  $400^\circ$  u.  $600^\circ$ , doch schm. beispielsweise die Mineralien der Tetraedritgruppe zwischen  $600^\circ$  u.  $700^\circ$  u. einige Bi-Sulfosalze erst über  $800^\circ$ . Einige Sulfosalze schm. besonders niedrig: *Dufrenoyit*,  $Pb_2As_2S_6$ , F.  $450^\circ$ ; *Stephanit*,  $Ag_5Sb_3S_8$ , F.  $470^\circ$ ; *Pyrrargyrit*,  $Ag_3Sb_3S_4$ , F.  $480^\circ$ . (Vortrag.) (III. Nordiska Kemistmötet 1926. 169—71. 1928. Sep.) W. WOLFF.

### Organische Substanzen.

**J. F. Reith**, *Die Mikro-Jodbestimmung in organischen Rohstoffen*. Vorläufige Mitteilung zwecks Feststellung, daß die von Vf. demnächst zu veröffentliche Methode unabhängig von der von SCHWAIBOLD (C. 1929. I. 1133) ausgearbeitet wurde. (Chem. Weekbl. 26. 26—27. 12/1. Utrecht.) K. WOLF.

**H. H. Escher**, *Versuche zur quantitativen Bestimmung höherer ungesättigter Fettsäuren*. (Vgl. auch C. 1929. I. 1436.) Das neue Verf. des Vfs. beruht im Prinzip auf der Überführung von Fettsäuren mittels  $SOCl_2$  in die Chloride u. Kondensation dieser mit p-Aminoazobenzol zu Verbb. der allgemeinen Formel  $R \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_5$  (kurz AAB-Verbb. genannt), welche meist mit fast quantitativer Ausbeute erhalten werden,  $40\text{--}80^\circ$  höher schm. als die freien Säuren, daher bei Raumtemp. stets fest sind u. gut kristallisieren. Um eine Trennung der gesätt. von den ungesätt. Säuren zu ermöglichen, wird das Verf. auf das bromierte Fettsäuregemisch angewandt. Da die AAB-Verbb. gewisser sonst schwer trennbarer Säuren ziemlich ausgeprägte Löslichkeits- u. F.-Unterschiede besitzen, scheinen sie sich gut zur Trennung der gesätt. von den ungesätt., ferner auch einiger ungesätt. Säuren voneinander zu eignen, weniger jedoch zur Trennung gesätt. Säuren voneinander, da hier die FF. allzu benachbart sind. FF. von AAB-Verbb.: *Palmitinsäure* 121,5—122,5°, *Stearinsäure* 123—124°, *Ölsäure* ca. 93—94°, *Elaidinsäure* ca. 111,5—112,5°, *Öldibromsäure* (neue Bezeichnung für Ölsäuredibromid) ca. 90—91,5°, *Elaidindibromsäure* ca. 131—132°, *Linoltribromsäure* ca. 137—138°. *Öldibromsäure-p-aminoazo-p-xylderiv.*, F. ca. 155°. — Verseifung der Fette u. Bromierung der Fettsäuren werden so ausgeführt, daß die empfindlichen Säuren vor Veränderung bewahrt bleiben. Weiter wird gezeigt, wie man gleichzeitig mit den verschiedenen Operationen an der gesamten verarbeiteten Fettsäuremenge, also ohne Entnahme von Separatproben, die wichtigsten Kennzahlen mit hin-

reichender Genauigkeit ermitteln kann. Diese „präparativen“ Kennzahlen bilden wichtige Kontrollen der üblichen quantitativen Verf.

**Versuche.** Das Verf. gestaltet sich in großen Zügen wie folgt: Ca. 6 g Fettsäureester mit 25 ccm 2-n. methylalkoh. KOH in Medizinfläschchen mit zugebundenem Gummistopfen bei 30° (1—2 Tage) verseifen, überschüssiges KOH mit n. bis 2-n. HCl (Phenolphthalein) bei —10 bis —15° neutralisieren, nach Zusatz von 500 ccm eiskaltem W. u. Methylorange mit derselben HCl auf bräunlichrosa titrieren. Nach stärkerem Ansäuern Fettsäuren mit Ä. (wl. mit Chlf.) quantitativ ausschütteln, waschen, ohne Trocknen filtrieren, Lösungsm. in tariertem Kolben bei ca. 30° im Vakuum, schließlich im Hochvakuum in Ggw. von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entfernen, Rückstand in CCl<sub>4</sub> lösen (10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ig). — Das zu verwendende Br wird mit CaBr<sub>2</sub> getrocknet, dest. u. als 2-n. CCl<sub>4</sub>-Lsg. in einer eigens konstruierten Pipette (Abbild. im Original) in einem lichtdichten Holzkästchen aufbewahrt. 2—10 g Fettsäuregemisch bei —12 bis —15° in verdunkeltem Raum mit berechnetem Überschuß Br-Lsg. versetzen, nach einiger Zeit erst mit ca. 10 ccm W., dann mit 3—500 ccm W. u. berechnetem Überschuß 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ig. KJ-Lsg. schütteln, J mit 2-n. Thiosulfatlsg. zurücktitrieren. Umschlag auch ohne Stärke scharf. Darauf den abgespaltenen HBr mittels KJO<sub>3</sub> u. Thiosulfatlsg. bestimmen. Zur definitiven Entfärbung ist noch mehrmaliger Zusatz von wenig Thiosulfatlsg. nötig. CCl<sub>4</sub>-Lsg. abtrennen, event. bei wl. Hexabromsäuren (aus Leinöl) nach Erwärmen auf 30—40° u. Zufügen von Essigester, waschen, filtrieren, in tariertem Kolben bei 40° wie oben im Vakuum zur Trockne bringen, Rückstand mit soviel Chlf. versetzen, daß bei 50° klare Lsg. eintritt, rasch auf 25° abkühlen, mit PAe. versetzen, worauf bald Nadelchen ausfallen. Nach Stehen über Nacht bei 0° filtrieren, Filtrat zur Trockne bringen, in PAe. lösen, wieder stehen lassen, wobei meist nur noch wenig ausfällt. — Zur Darst. der Säurechloride 1 g Säure mit 4 ccm SOCl<sub>2</sub> in tariertem Kölbchen mit zwischenklügeltem Steigrohr (Abbild. im Original) im Glycerinbad 12 Min. auf 85—90° oder ca. 1 Stde. auf ca. 70° erwärmen, SOCl<sub>2</sub> im Vakuum unter mehrfacher Zusatz von PAe. entfernen. Chlorid in ca. 30 ccm über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknetem Dichlormethan („Solästhin“) lösen, in auf —15° gekühlte Lsg. von p-Aminoazobenzol in demselben Solvens oder Chlf. fließen lassen, ca. 15 Min. bei 20° halten, ca. 60 Tropfen Dimethylanilin oder Pyridin zugeben, 10 Min. auf 40° erwärmen, nach Zugabe einer 1—2 cm hohen Schicht W. Lösungsm. abdest., schließlich im Vakuum, Rückstand mehrmals mit ca. 40<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ig. A. unter Zusatz von etwas HCl auskochen. Die AAB-Verb. werden als gelbe, von W. nicht benetzbare Pulver oder als dunkelbraune, an der Kolbenwand nicht klebende Ölkugeln erhalten, welche beim Abkühlen zu siegellackartigen Massen erstarren. Weitere Reinigung aus CH<sub>3</sub>OH oder 80<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ig. A. + etwas W. Bei gelungener Kondensation dürfen jetzt nur hellgelbe Krystalle ausfallen.

Aus vorst. beschriebenem Verf. ergibt sich folgendes Schema zur Analyse der Fettsäuren eines natürlichen (basenfreien) Estergemisches mit gleichzeitiger Ermittlung präparativer Kennzahlen: 1. Verseifung. 2. Rücktitrierung des freien KOH gegen Phenolphthalein = *VZ*. 3. Titrierung der Kaliseifen gegen Methylorange = *Fettsäurezahl*. 4. Extraktion des nicht Verseiften = *Unverseiftes*. 5. Isolierung der Fettsäuren = *Fettsäuregewicht*. 6. Bromierung. 7. Rücktitrierung des Br-Überschlusses = *Bromzahl*. 8. Best. des HBr = *HBr-Zahl*. 9. Isolierung der bromierten Fettsäuren = *Br-Aufnahme*. 10. Isolierung der „festen“ Bromsäuren durch PAe. = *Tetrabromid- u. Hexabromidzahl*. 11. Überführung der Restsäuren in die Chloride = *Säurechloridzahl*. 12. Kondensation mit p-Aminoazobenzol. 13. Fraktionierte Krystallisation der AAB-Verb. = *Bromsäuren*. 14. Verseifung der bromfreien AAB-Verb. gesätt. Säuren, Trennung durch wss. Aceton oder Dest. der Methyl ester = *gesätt. Säuren*. (Helv. chim. Acta 12. 27—49. 1/2. Zürich, Univ.) LINDENBAUM.

H. HÉRISSEY und A. CHALMETA, *Über die Bestimmung reduzierender Zucker, insbesondere der Glucose durch alkalische Kupferlösungen in Gegenwart von Cyanwasserstoff*. Die Ggw. von HCN stört bei der Best. aller reduzierenden Zucker nach den Methoden, die auf der quantitativen Best. des ausgefallenen Kupferoxyduls beruhen. Bei Ggw. von HCN wird zu wenig Cu<sub>2</sub>O gefunden. Die volumetr. Best. der Glucose mit alkal. Kupferlsg. gibt zwar auch in Ggw. von HCN genaue Werte, aber der Endpunkt der Titration ist schwer festzustellen. Es ist daher nötig, HCN vor der Zuckerbest. entweder durch Erhitzen der Lsg. oder durch Durchleiten eines Luftstromes oder durch Fällung mit AgNO<sub>3</sub> zu entfernen. (Journ. Pharmac. Chim. [8] 8. 393—406. 1/11. 1928.) E. JOSEPHY.

—, *Standardmethode für die Analyse von Ferrocyankalium*. Da die Best. der Ferro-

cyanwasserstoffsäure durch Titration mit  $\text{KMnO}_4$ , nur in sehr verd. u. stark saurer Lsg. genaue Resultate liefert, sind die Gelbkalifabrikanten übereingekommen, als Schiedsanalyse die Zinksulfattitrationsmethode anzuwenden. (Metallbörse 19. 65. 9/1.)

JUNG.

#### Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

**Iwao Ogawa und Kezo Kodama**, *Eine neue Mikromethode zur Bestimmung des Blutzuckers*. Das Blut wird durch eine Spur K-Oxalat ungerinnbar gemacht, 0,05 oder 0,1 ccm abgemessen u. im Reagensglas durch 5 ccm  $0,3\%$  Essigsäure verd. Es wird auf 6 ccm aufgefüllt. Eine mit gesätt. NaCl-Lsg. hergestellte genaue  $1\%$  Traubenzuckerlsg. als Stamm wird 1:100 vor Gebrauch verd. u. davon 1 ccm mit 5 ccm  $0,3\%$  Essigsäure gleichfalls verd. Beide Gläserchen werden im kochenden Wasserbad 3 Min. erhitzt, abgekühlt, in jedes 3 ccm einer  $\frac{1}{200}$ -mol. Ferricyankaliumlsg. getan (1,646 g in 1 Liter, frei von Ferrosalzen), gemischt. Nach einigen Minuten wird die Blutprobe durch ein Filter von 7 mm Durchmesser klar filtriert. 5 ccm des Filtrats u. der Vergleichslsg. werden mit 1 ccm einer  $10\%$  Sodalslg. gemischt (aus reinem W.-freien Carbonat hergestellt, darf nicht selbst reduzieren). Nach 6 Min. Aufenthalt in kochendem Wasserbad u. Abkühlen setzt man zu jeder Probe 1 ccm einer Ferrichloridlsg., die im Liter 1,65 g Ferrichlorid u.  $30\%$  Essigsäure enthält. Darauf wird die blaue Farbe in einem Colorimeter, wenn nötig durch Vorschalten eines braunen Farbfilters, um die gelbe Farbe wegzunehmen, verglichen. Das Verhältnis der Ablesung des Blutfiltrats zu der Standardlsg. multipliziert mit 0,1 gibt die Menge Traubenzucker im Blut in  $g\%$ , wenn 0,1 ccm Blut verwandt wurde. — Das Ergebnis entsprach fast genau dem der HAGEDORN-JENSEN-Methode. (Journ. Biochemistry 10. 1—4. Okt. 1928. Nagoya, Aichi, Med. Coll. Biochem. Lab.) FRANZ MÜLLER.

**Horkheimer**, *Neuere Untersuchungen über den qualitativen Nachweis von Aceton und Acetessigsäure im Harn und deren Bedeutung für die ärztliche Praxis*. Bei Störung der N. Fettverbrennung im Organismus treten Acetonkörper (1.  $\beta$ -Oxybuttersäure, 2. Acetessigsäure u. 3. Aceton) auf, u. zwar je nach Störungsgrad 1., 2. u. 3. oder nur 2. u. 3. Daß Aceton allein in frischem Diabetikerharn auftritt, konnte nicht beobachtet werden. Beim Erhitzen in saurer Lsg. zerfällt 2. rasch in 3. u.  $\text{CO}_2$ , so daß zur Best. präformierten Acetons die LIEBENSche Methode nicht brauchbar ist. Mit den bekanntesten Rkk. zum Acetonnachweis wird meist nicht dieses, sondern Acetessigsäure nachgewiesen. Für den Acetonnachweis kommen die Salicyl- u. die Jodoformprobe in Betracht. Der Acetonnachweis ist aber weder wichtig, noch notwendig, vielmehr kommt es auf die qualitative (Ringprobe nach LANGE) u. die quantitative (LIPLIANSKYsche Methode) Acetessigsäurebest. an. (Südttsch. Apoth.-Ztg. 69. 49. 22/1. Nürnberg; Pharmaz. Ztg. 74. 131. 26/1.) A. MÜLLER.

**Jinye Onizawa**, *Untersuchungen über das Verhalten des Cholesterins im Tierkörper*. I. *Eine Methode, die zur Cholesterinbestimmung in jeder Art von Gewebe empfohlen werden kann*. Das feinerzkleinerte Gewebe wird unter Zusatz des doppelten Vol. einer  $2\%$  Natronlauge mehrere Stdn. stehen gelassen u. die aufgequollene M.  $\frac{1}{2}$ —1 Stde. im Wasserbad erhitzt, bis alles gel. ist. Nach Abkühlung wird im Scheidetrichter unter W.-Zusatz u. Zugabe von 20 ccm Aceton sowie reichlich Ä. unter Schütteln extrahiert. Nach Absitzen wird noch zweimal weiter mit einer größeren Menge Ä. extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden zweimal mit 5—10 ccm alkal. gemachtem W. gewaschen, um Fettsäuren u. anderes zu entfernen; darauf mehrmals mit dest. W. bis zum Aufhören der alkal. Rk. gewaschen u. der Ä. verdampft. Der Rückstand wird schließlich bei  $80^\circ$  getrocknet u. durch einen Asbestfilter nach Lösen in Ä. filtriert, schließlich mit Aceton versetzt, nochmals durch Asbest filtriert, dann in Chloroform oder Ä. gel. In dieser fast farblosen Lsg. wird die Cholesterinbest. mit Digitonin u. wenn man die Cholesterinester auch bestimmen will, nach Verseifen mit alkoh. Soda gemacht. (Journ. Biochemistry 10. 45—61. Okt. 1928. Tokio, Biochem. Univ.-Inst.) FRANZ MÜLLER.

**Ernst Meinicke**, *Eine neue Syphilisreaktion (Mkr.)*. Die neue Meinicke-Klärungs-rk. (Mkr.) arbeitet wie die MEINICKE-Trübungs-rk. (Mtr.) mit Tolubalsamextrakten, die nicht aus Pferdeherzen, sondern aus Rinderherzen hergestellt werden. Sie enthalten bei im übrigen gleicher Zus. wie die Mtr.-Extrakte etwa 3-mal so viel Tolubalsam wie diese. Das Charakteristikum der neuen Rk. ist im positiven Falle die Klärung der vorher undurchsichtigen Mischung von Serum u. Extraktverdünnung. (Klin. Wchschr. 8. 112—13. 15/1. Hagen-Ambrock, Landesversicherungsanstalt.) FRANK.

**A. Schamelhout**, *Die siebente Ergänzung der französischen Pharmakopöe*. Die 7. Ergänzung betrifft: eine Neuaufnahme: „Essence de santal d'Australie“; 4 Änderungen: 1. Essence de santal in „Essence de santal citrin — Oleum santali albi aethereum“; 2. der  $H_3PO_4$ -Geh. von mit Zucker granuliertem Ca-Glycerophosphat ist auf die Hälfte reduziert; 3. u. 4. die Artikel über Ca-Glycerophosphat u. von bas. Bi-Nitrat sind von Grund auf geändert. Vf. bespricht eingehend die amtlichen Angaben u. kritisiert dieselben (Einzelheiten siehe Orig.). (Journ. Pharmac. Belg. 11. 1—3, 21—23, 41—43. 20/1.)

A. MÜLLER.

**F. Wolter**, *Die Dichtebestimmung des D.A.B. 6*. Vf. kritisiert die Dichtebest. des D.A.B. 6 u. zeigt an einem Beispiele, wie man die D. auch ohne Umrechnung mittels der bekannten Formel bestimmen kann. (Süddtsch. Apoth.-Ztg. 69. 63. 29/1. Düsseldorf-Grafenberg.)

A. MÜLLER.

**L. Rosenthaler**, *Pharmakognostische Notizen*. I. Für den mikrochem. Nachweis von Nitraten in Drogen dienen 1. Diphenylaminschwefelsäure, 2. Nitron, 3. ( $\alpha$ -Dinaphthomethyl)-amin. Jedoch sind Rkk. mit nur einem dieser Reagenzien nicht eindeutig, aber Irrtümer lassen sich durch Kombination von Rkk. mit allen dreien ausschalten. — II. Vf. berichtet über 2 südamerikan. Chinarinden, Castronarinde mit 3%<sub>0</sub> u. Naradjarinde mit 2,6%<sub>0</sub> Gesamtalkaloidgeh. — III. Es ist notwendig, Flores Cinao auf Santonin zu prüfen (Reagens von GILG u. SCHÜRHOFF). — IV. Über japan. Ingwer. — V. Ind. Traganth (Sterculiagummi) gibt mit 50%<sub>0</sub>ig. A. eine Gallerte; mittels dieser Rk. konnte Vf. noch 5%<sub>0</sub> ind. Traganth, der echtem Traganth beigemischt war, nachweisen. (Pharmaz. Ztg. 74. 75—77. 16/1. Univ. Bern.)

A. MÜLLER.

**Franziska Stengel**, *Ein Rechenschieber für Stoffwechseluntersuchungen*. Beschreibung mit Abb. eines Rechenschiebers, mit dem sich sämtliche für die Gasstoffwechseltechnik erforderlichen Berechnungen ohne weitere mathemat. Behelfe durchführen lassen. (Wien. klin. Wchsehr. 42. 77—79. 17/1. Wien, Allg. Krankenh.) FRANK.

**L'Air Liquide (Soc. an. pour l'Etude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude)**, Frankreich, *Automatisches Abmessen bei Gasanalysen*. Der wesentlichste Bestandteil der benutzten Vorr. ist die Meßbürette, welche an ihrem Ober- wie an ihrem Unterteil in Kapillarröhren endigt, in einem becherförmigen Gefäß befestigt ist, aus welchem Absorptionslg. in sie hineingetrieben bzw. aus ihr entfernt werden kann, und andererseits mit mehreren Behältern verbunden ist, mittels derer unter Mitwirkung eines von dem erwähnten becherförmigen Gefäß aufsteigenden offenen Rohres Niveaugleichheit der Absorptionslsgg. hergestellt wird. (F. P. 646 236 vom 11/5. 1927, ausg. 8/11. 1928.)

KÜHLING.

## H. Angewandte Chemie.

### II. Gewerbehygiene; Rettungswesen.

**H. Zangger**, *Die modernen Gifte in forensisch-gewerbetoxikologischer Hinsicht*. Zusammenfassender Vortrag über moderne Gifte, vor allem ihre Verbreitung in der nichtchem. Industrie. Schilderung der Wege, die zur Vergiftung führen können, der Möglichkeiten, sie zu diagnostizieren u. sie zu heilen. Erörterung der Bedeutung, der den verschiedenen Vergiftungen, ihrer mehr oder weniger strengen Nachweisbarkeit für die Rechtslagen zukommt. Diskussion der Bedeutung der Überempfindlichen für die Industrie selbst u. für die forens. toxikolog. Fragen. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 138. 82—104. Dez. 1928. Zürich.)

MAHN.

**Brauer**, *Die Gefahren beim Aufarbeiten alter Bildstreifen und ihre Verhütung*. Vf. schildert die verschiedenen Methoden zur Aufarbeitung alter Bildstreifen, die dabei auftretenden Gefahren, einige dabei entstandene Brandfälle u. die Maßnahmen zur Verhütung derselben. (Zentralblatt Gewerbehygiene, Unfallverhütung 15. 323—37. Nov. 1928.)

BRAUNS.

**Otto Treichel**, *Über das Feuerlöschen durch Schaum*. Experimentelle Nachprüfungen des D. R. P. 430 137 (C. 1926. II. 1086) haben bewiesen, daß auch  $H_2$  u.  $O_2$  in Schaumlamellen feuerlöschend wirken. Damit muß die Hypothese des Schaumlöschens durch freierwerdende Stickgase verlassen werden. Als eigentliches feuerlöschendes Agens bleibt im Schaum somit nur das W. übrig. Es befindet sich im Schaum in aufgelockerter Form, die Wärmeströmungen innerhalb des Schaumes ausschließt, andererseits tritt die geringe Wärmekapazität der Flammgase mit der hohen Ver-

dampfungswärme des W. zusammen. Die Flammengase werden also von den nacheinander zerstörten Wasserlamellen energ. gekühlt, so daß sich die Wärmeenergie der Flamme in geometr. Reihe vermindert. (Chem.-Ztg. 53. 69. 23/1. Berlin.) JUNG.

**Deutsche Gold- & Silber-Scheide-Anstalt vorm. Roessler**, Frankfurt a. M., *Alkali-peroxydhydrate für Inhalationsapparate*. (F. P. 645 275 vom 9/11. 1927, ausg. 23/10. 1928. D. Prior. 10/11. 1926. — C. 1928. I. 1447.) KAUSCH.

**Excelsior Feuerlöschgeräte Akt.-Ges.**, und **R. Schnabel**, Berlin, *Schaumfeuerlöschmittel*, erhalten durch Einpressen von CO<sub>2</sub> oder eines anderen Gases in die schaum-erzeugende Fl., der eventl. l. oder unl. Substanzen zugesetzt werden, die ein Absorptions- oder Freimachungsvermögen für das Gas besitzen. (E. P. 299 097 vom 22/7. 1927, ausg. 15/11. 1928.) M. F. MÜLLER.

**Excelsior Feuerlöschgeräte Akt.-Ges.**, Berlin, **R. Schnabel**, Berlin, und **J. Jacobsen**, Neuruppin, *Apparatur zur Erzeugung von Schaum für Feuerlöschzwecke* aus einem Gas u. einem schaum-erzeugenden Mittel. Bei Verwendung eines festen Schaummittels wird das unter Druck stehende Gas durch eine gasdurchlässige Schicht, wie Filtersteine, Asbestplatten, Fasermaterial, Gewebe etc., in feinsten Verteilung in das Schaummittel hineingepreßt. Das Gas wird dann, mit dem Schaummittel innig gemischt, in ein unter dem gleichen Gasdruck stehendes Gefäß geleitet, das eine Fl. enthält, die mit dem festen Schaummittel Schaum zu bilden vermag, z. B. W. Bei Verwendung eines fl. Schaummittels wird das komprimierte Gas in feiner Verteilung, z. B. durch eine Siebplatte, die am Boden des mit der schaum-erzeugenden Fl. gefüllten Gefäßes sich befindet, in die Fl. eingeleitet u. mit der Fl. durch ein zentrales Steigrohr geführt. Das untere Eintrittende des Steigrohrs ist so ausgebildet, daß die Fl. mit dem Gas in eine wirbelnde, schaum-erzeugende Bewegung gerät, so daß der gebildete Schaum durch das Steigrohr in den darüber befindlichen Sammelbehälter aufsteigt u. von dort hinausgeschleudert wird. Dem Gas werden Halogene oder Halogenverb. vor der Vereinigung mit dem Schaummittel zugesetzt. Dem Schaummittel werden das Gefrieren verhindernde oder feuerlöschende Mittel zugesetzt. (E. P. 297 782 vom 24/5. 1927, ausg. 25/10. 1928.) M. F. MÜLLER.

**C. Kenneth Tinkler** and **Helen Masters**, *Applied chemistry: a practical handbook for students of household science and public health*. Vol. 1. Water, detergents, textiles, fuels etc. 2nd ed. rev. London: Crosby Lockwood 1929. (296 S.) 15 s. net.

### III. Elektrotechnik.

**Johannes Becker**, *Einige neuere elektrochemische Verfahren*. Beschreibung des osmot. Diaphragmaverf. zur Herst. dest. W.; die Verwendung des Ozons als Oxydationsmittel, zur Alterung von Spirituosen, Ta als Ersatz für Platin. (Chem. Fabrik 1929. 49—51. 30/1.) JUNG.

**Irving P. Langmuir**, *Die Entstehungsgeschichte der gasgefüllten Glühlampe*. Ein Beitrag zur Frage der technisch-wissenschaftlichen Forschung. Übersetzung eines Auszuges der bereits C. 1928. I. 1898. 2435. 2852 referierten Arbeit. (Naturwiss. 16. 1019 bis 1024. 30/11. 1928. Schenectady.) LESZYNSKI.

**C. Drotschmann**, *Das Zinkblech im Leclanchéelement*. Die Wrkg. gewisser Verunreinigungen im Zn u. im Elektrolyten auf die Blechkorrosion nach der Literatur u. eigenen Verss. des Vf. Die vollständige Amalgamation des Zn-Blechtes ist abhängig von der gleichmäßigen Verteilung des Mehles im Elektrolyten, von der Menge an l. Hg-Salz, der Temp. u. der Zeit. Eine Steigerung des Hg-Gehaltes über 0,4% steigert die Leistung der Batterie nicht mehr. Auftreten von Ungleichmäßigkeiten in der Amalgamation bei gleichzeitigem Einsatz der Puppen ist auf Berührung von Garn oder Puppe mit Zn zurückzuführen. Es gelang nicht, einen schädigenden Einfluß des Cu, Fe, Pb oder Lötzinns nachzuweisen. As ergab einen sehr hohen Korrosionskoeffizienten. Schädigende Einw. haben Fremdmetalle aber in der Puppe oder im Elektrolyten, da sie Zn nutzlos in Lsg. bringen. KOHENS (Elektromarkt 1927/28) Ablehnung der Lötung der Zn-Becher kann Vf. nicht beipflichten. Die beobachtete Erscheinung hat ihre Ursache in ungenügender Bodenisolierung. Auch Erhitzung der Zellen an einigen Stellen des Bechermantels bis zur Bräunung des Mehles führten nicht zu Zerfressungen des Zn. Durch Analyse ließ sich die Ursache der Schwarzfärbung des Zn nicht ermitteln. Durch Austausch des Braunsteins oder Zusatz von Reagenzien zur Elek-

trodenmasse ließ sich das Auftreten ausschalten. In einem Falle war die Schwarzfärbung Folge einer Selbstentladung durch Verwendung ungeeigneten Mehles u. ist auch als Folge schlechter Isolation zu beobachten. Vf. teilt das Verf. KOHENS zur Prüfung von Zn-Blech auf Brauchbarkeit für Elemente mit. Wichtig ist die Anfangstemp. Tabellen u. Kurvenbilder im Original. (Chem.-Ztg. 53. 29—31. 50—52. 66—68. 9/1. Berlin.) JUNG.

C. C. Lauritsen und R. D. Bennett, *Eine neue Hochspannungsröntgenröhre*. Vorläufiger Bericht über die Entw. einer Röntgenröhre für Spannungen von 300—750 kV mit einer Leistung von 225 kVA. Als Elektronenquelle dient k. Metall, da bei den hohen Spannungen die Emission auch bei tiefen Temp. hinreichend reproduzierbar vor sich geht. Die Schwärzung photograph. Platten, die durch Al-, Zn-, Cu-, Pb- etc. Folien gegen die direkte Strahlung abgeschirmt sind, wächst mit zunehmendem Atomgewicht; anscheinend ist die Sekundärstrahlung in höherem Maße photochem. wirksam als die Primärstrahlung. (Physical Rev. [2] 32. 850—57. Dez. 1928.) EITZ.

Juri Katounski, Rußland, *Elektrische Heizkörper*. Widerstandsdrähte aus Nickelchrom werden auf Stäbe oder Platten aufgewickelt, welche durch Glühen getrockneter ininger Mischungen von Feldspat, Wasserglas u. fein gepulvertem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erhalten worden sind. Auf die Wickelungen wird eine breiförmige gleichartige Mischung aufgebracht, das Ganze getrocknet u. bei 500—700° gegläht. (F. P. 647 696 vom 26/1. 1928, ausg. 27/11. 1928.) KÜHLING.

Westinghouse Electric & Mfg. Co., übert. von: Arthur L. Brown, Wilkinsburg, Pennsylvania, *Herstellung von Schichten aus Faserstoffen*. Man tränkt Schichten aus Papier, Asbest, Gewebe usw. mit einem katalyt. wirkenden Stoff, wie Hexamethylentetramin u. dann mit einer Mischung von Phenolen und einem polymerisierbaren Öl, wie chines. Holzöl, hierauf wird erhitzt. (A. P. 1 695 912 vom 16/3. 1923, ausg. 18/12. 1928.) FRANZ.

Diamond State Fibre Co., Bridgeport, übert. von: James Mac Intosh, Norristown, Pennsylvania, *Herstellung aus mehreren Schichten bestehender Gegenstände*. Man geht mit Faserstoffschichten durch die Lsg. eines Celluloseesters, Celluloseacetat, u. legt nach dem Verdampfen der Lösungsm. u. dem Trocknen soviel Schichten übereinander, bis die gewünschte Dicke erreicht ist, dann wird in der Wärme gepreßt. Die so erhaltenen Prodd. dienen zur Herst. von elektr. Isolatoren usw. (A. P. 1 697 077 vom 30/1. 1926, ausg. 1/1. 1929.) FRANZ.

Hartstoff-Metall Akt.-Ges. (Hametag), übert. von: Emil Podszus und Erwin Kramer, Berlin, *Geformte Metallteilchen*. Zerklümmerte Metalle werden in einem Gehäuse der Einw. eines sehr schnell gedrehten Rührwerkes ausgesetzt. Es bilden sich hohle Körperchen von 0,5—0,01 mm Durchmesser, welche in Verb. mit Graphit oder Isolierstoffen zur Herst. elektr. Maschinen- o. dgl. -teile geeignet sind. (A. P. 1 699 205 vom 16/7. 1926, ausg. 15/1. 1929. D. Prior. 10/10. 1925.) KÜHLING.

Caesar Vogt, Berlin, *Herstellung eines pastenförmigen Elektrolyten bei gewöhnlicher Temperatur für galvanische Elemente*, dad. gek., daß einem Gemisch von 50 Teilen W. u. 50 Teilen konz. Chlorzinklauge 5—8 Teile Kartoffelstärke hinzugefügt werden. — Der innere Widerstand der mit diesem Elektrolyten beschickten Elemente ist gering. (D. R. P. 470 597 Kl. 21b vom 15/3. 1927, ausg. 22/1. 1929.) KÜHLING.

Richard Schuster, Berlin, *Elektrolyt für Chromsäure-Elemente nach Patent 453204*, 1. dad. gek., daß der Elektrolyt in Hülsen von paraffiniertem Asbestpapier, in porösen Tonzellen oder in Bleituben untergebracht ist. — 2. Verf. zum Betrieb galvan. Elemente mit einem Elektrolyten nach Anspruch 1, dad. gek., daß die Hülsen als Ersatzpatronen zur Ergänzung der Elektrolyten in fertig angesetzte Elemente eingebracht werden. Die arbeitenden Elemente bleiben auf der Anfangsspannungshöhe. (D. R. P. 470 945 Kl. 21 b vom 1/12. 1923, ausg. 31/1. 1929. Zus. zu D. R. P. 453204; C. 1928. I. 561.) KÜHLING.

Westinghouse Lamp Co., Pennsylvania, übert. von: John Wesley Marden, East Orange, V. St. A., *Glühkathoden*. Mischungen von Halogenverb. des Th, besonders Doppelsalzen, wie KThF<sub>6</sub> u. zweckmäßig etwas mehr als der äquivalenten Menge Aluminiumpulver werden auf einen zu aktivierenden Faden aus hochschm. Metall aufgetragen oder die Mischung in seiner Nähe angeordnet u. im Vakuum erhitzt. (A. P. 1 698 850 vom 31/3. 1923, ausg. 15/1. 1929.) KÜHLING.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland, *Glühkathoden*. Auf geeignete Träger werden Salze stark positiver Metalle, wie Alkali- oder Erdalkalimetalle,

mit amphoteren Metalloxyden, z. B. Alkali- oder Erdalkalialuminate, -zinkate, -chromite, -zirkoniate aufgebracht. Hierbei werden die Salze entweder in fertigem Zustand oder es werden ihre Bildungskomponenten gleichzeitig oder nacheinander verwendet. Als Träger können Metalle dienen, welche durch Oxydation amphotere Oxyde bilden. Auf diesen wird eine derartige Oxydschicht erzeugt, das Oxyd oder ein geeignetes Salz eines stark positiven Metalls aufgetragen u. die Salzbdg. durch Erhitzen bewirkt. (Schwz. P. 128 076 vom 8/6. 1927, ausg. 1/10. 1928. D. Prior. 9/6. 1926.) KÜHLING.

**N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken**, Eindhoven, Holland, *Herstellung von Oxydkathoden*. (D. R. P. 470 421 Kl. 21g vom 29/6. 1924, ausg. 21/1. 1929. Holl. Prior. 18/2. 1924. — C. 1926. I. 1255.) KÜHLING.

**Robert Bosch Akt.-Ges.**, Stuttgart, *Elektrischer Kondensator*. Der Kondensator wird durch einen doppelten Schutzüberzug gegen Feuchtigkeit geschützt, welcher aus einer Schellack- u. darüber angeordneten Kunstharzschicht besteht. (Schwz. P. 127 878 vom 23/6. 1927, ausg. 17/9. 1928. D. Prior. 28/8. 1926.) KÜHLING.

**Hanovia Chemical & Mfg. Co.**, V. St. A., *Festhaftender Belag von kristallinischem Kupferoxydul auf Kupferplatten*. Die Kupferplatten werden in einem sauerstoffhaltigen Gase bei einem Partialdruck des O<sub>2</sub>, bei dem Cu<sub>2</sub>O, aber kein CuO entsteht, solange erhitzt, bis die entstandene Schicht von Cu<sub>2</sub>O die gewünschte Dicke erreicht hat. Dann wird der Partialdruck des O<sub>2</sub> verringert u. es werden die Platten abgekühlt. Die Erzeugnisse werden als Gleichrichterelektroden verwendet. (F. P. 646 408 vom 27/12. 1927, ausg. 12/11. 1928.) KÜHLING.

**Hanovia Chemical & Mfg. Co.**, V. St. A., *Entfernung von Kupferoxyd von gegebenenfalls mit Kupferoxydul bedeckten Kupferplatten*. Die zu reinigenden Platten werden als Kathoden oder Anoden innerhalb eines aus einer verd. Säure, vorzugsweise H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, bestehenden Elektrolyten in den Stromkreis eines Gleich- oder Wechselstroms geschaltet. Bei Gleichstrom wird die Stromrichtung von Zeit zu Zeit gewechselt. (F. P. 646 410 vom 27/12. 1927, ausg. 12/11. 1928.) KÜHLING.

#### IV. Wasser; Abwasser.

**S. T. Powell**, *Die Tätigkeit des Arbeitsausschusses für Kesselspeisewasserpflege in den Jahren 1927—28*. Mit einem Jahresaufwand von 60000 Dollar sind in der Berichtszeit 27 im einzelnen angegebene Themen bearbeitet worden. (Journ. Amer. Water Works Assoc. 20. 863—67. Dez. 1928. Baltimore, Md.) SPLITTGERBER.

**Howard R. Fullerton**, *Die Wasserwerke in Tennessee*. Die 135 Wasserwerke des Staates Tennessee besitzen Anlagen zur Enteisung, Chlorierung u. Filtration. (Journ. Amer. Water Works Assoc. 20. 860—62. Dez. 1928. Nashville, Tenn., Staatl. Gesundheitsamt.) SPLITTGERBER.

**R. L. Dobbin**, *Sechs Jahre Betrieb im Wasserwerk von Peterborough, Ontario, Canada*. (Journ. Amer. Water Works Assoc. 20. 795—805. Dez. 1928. Peterborough, Ontario, Canada, Utilities Commission.) SPLITTGERBER.

**L. H. Enslow**, *Fortschritte bei der Wasserchlorung in den Jahren 1927—1928*. Der Aufsatz schildert die Betriebsverfahren mit der in zahlreichen Städten der Vereinigten Staaten mit den verschiedensten See- u. Flußwässern vorgenommenen *Vorchlorung*, mit der *Überchlorung* u. nachfolgender *Entchlorung* durch SO<sub>2</sub> in Toronto, mit der zusätzlichen Verwendung von NH<sub>3</sub> u. KMnO<sub>4</sub> in London (England) u. Greenville (Tenn.), u. schließlich mit der gleichzeitigen Verwendung von KMnO<sub>4</sub> u. Cl<sub>2</sub> in vielen Städten der Union. (Journ. Amer. Water Works Assoc. 20. 819—46. Dez. 1928. New York, Chlorinstitut.) SPLITTGERBER.

**Oswald Gerth**, *Fortschritte in der Herstellung von „destilliertem“ Wasser*. Beschreibung des elektroosmot. Verf. zur Herst. dest. W., welches in der Hauptsache auf der Fähigkeit des elektr. Gleichstroms beruht, die Dissoziationsprod., Ionen, im W. vorhandener Salze nach ihren zugehörigen Elektroden abwandern zu lassen, es ist also eine W.-Elektrolyse. Zellen, Elektroden u. Diaphragmen sind zu sogenannten Dreizellensystemen verbunden. Es ist gelungen, App. zu bauen, bei denen eine größere Anzahl nebeneinander geordneter Dreizellensysteme zur Anwendung kommen. Es können 3—250 Liter gereinigtes W. in der Stde. erzeugt werden. (Chem.-Ztg. 53. 52—53. 16/1. Berlin.) JUNG.

**W. Kärsten**, *Herstellung eines gebrauchsfähigen Kesselspeisewassers für Hoch- und Höchstdruckdampfessel*. Schädlichkeit der Salzanreicherung in Hochdruckdampf-

kesseln, Herst. eines salzarmen, CO<sub>2</sub>- u. O<sub>2</sub>-freien Speisewassers im BALCKE-Plattenkocher (D. R. P.), die Störungen durch SiO<sub>2</sub>, die durch weitgehende Enthärtung vermieden werden. Es ist erforderlich, den Kessel regelmäßig abzuschlämmen; vorteilhaft ist es, das Kesselwasser alkal. zu halten; auch das Einbringen von Schutzkolloiden kann von Vorteil sein. Zur Vermeidung der Aufnahme von CO<sub>2</sub> u. O<sub>2</sub> muß das Speisewasser in Behältern gesammelt werden, die gegen die atmosphär. Luft geschützt sind. Dazu dient die Gasschutzvorr. der M. A. G. BALCKE, Bochum, mit Dampf- oder Stickstoffpolster. (Chem. Fabrik 1929. 27—29. 16. Jan.) JUNG.

**R. L. Derby**, *Entfernung von Schwefelwasserstoff und Wasserreinigung in Beverly hills, Cal.* Durch Belüftung mittels Düsen, Vorflockung mit Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> u. Kalk, Absatzbecken nach DORR, Nachflockung mit Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Absatzbecken mit 6-std. Aufenthaltszeit, Filtration u. Chlorung wird das W. derartig aufbereitet, daß die ursprünglich vorhandenen 6—7 mg/l H<sub>2</sub>S restlos verschwinden u. die Härte um 40—50% herabgesetzt wird. (Journ. Amer. Water Works Assoc. 20. 813—18. Dez. 1928. Los Angeles, Californien.) SPLITZGERBER.

**E. A. Cooper** und **S. D. Nicholas**, *Untersuchungen über die Absorptionsprobe auf gelösten Sauerstoff*. III. (II. vgl. C. 1928. I. 735.) Es sind weitere Beweise erhalten worden für die beschleunigende Wrkg. von Na-Permolybdatlg. auf den Verbrauch an gel. Sauerstoff durch Abwässer. Der vergrößerte O-Verbrauch ist durch gesteigerte Bakterientätigkeit u. auch durch direkte chem. Oxydation durch das Permolybdat zu erklären. Kohlenhydrate, Glycerin u. mitunter Ammoniumsalze werden in wss. Lsg. in Ggw. des Permolybdatbeschleunigers oxydiert, Fettsäuren u. Harnstoff bleiben unbeeinflusst. Die in Permolybdatlg. wirksame Substanz ist wasserlöslich, unbeständig u. noch nicht isoliert worden. Eine bewährte Methode zur Herst. der akt. Lsg. ausgehend von der Molybdänsäure wird beschrieben. (Journ. Soc. chem. Ind. 47. T. 320—22. 2/11. 1928. Birmingham, Univ.) JUNG.

**Harrison Hale**, **May Sullivant** und **Charles B. De Witt**, *Die Bestimmung der Chlorabsorption als ein Ersatz für die Ermittlung des Sauerstoffverbrauches*. Im Gegensatz zur Unters. mittels KMnO<sub>4</sub> ermöglicht die Best. der Cl<sub>2</sub>-Absorption die Erkennung der N-haltigen organ. Substanzen im W. (Journ. Amer. Water Works Assoc. 20. 847 bis 853. Dez. 1928. Fayetteville in Arkansas, Univ.) SPLITZGERBER.

**Hick**, **Hargreaves & Co.** und **G. Arrowsmith**, **Bolton** (England), *Apparatur zum Entlüften von Wasser*, das durch zahlreiche Düsen unter Vakuum in einen Kessel eingespritzt wird. Der Zulauf des W. wird durch einen Schwimmer selbsttätig geregelt. (E. P. 297 964 vom 21/9. 1927, ausg. 25/10. 1928.) M. F. MÜLLER.

**Alfred H. White**, **Ann Arbor**, **Michigan**, *Reinigung von Kesselspeisewasser* (vgl. A. P. 1 693 065; C. 1929. I. 1038) durch Zusatz von solchen Mengen H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> u. Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, daß die in dem W. enthaltenen Ca-, Mg- u. Fe-Salze in unl. Phosphate, bzw. Sulfate u. Phosphate umgesetzt werden. (A. P. 1 693 066 vom 7/12. 1925, ausg. 27/11. 1928.) M. F. MÜLLER.

**W. Neumann**, **Reppen** (Mark Brandenburg), *Apparatur zum Enthärten von Wasser mittels Basenaustausch*, wobei das Enthärten des W. u. das Regenerieren des Reinigungsm. in verschiedenen Kammern gleichzeitig stattfindet, so daß in einem kontinuierlichen Betrieb gearbeitet werden kann. Die Apparatur wird an Hand von Zeichnungen ausführlich beschrieben. (E. P. 298 997 vom 19/7. 1927, ausg. 15/11. 1928.) M. F. MÜ.

**J. Gordon**, **London**, *Verhinderung der Kesselsteinbildung und der Korrosion in Siedekesseln* durch Zusatz eines l. Carbonats zu dem W. im Kessel in solcher Menge, daß das Ca als CaCO<sub>3</sub> gefällt wird, u. zwar bevor es sich in Sulfat oder Hydroxyd umsetzt. Die gleichen Bedingungen begünstigen auch die Abscheidung der Mg- u. Fe-Salze, der Silicate u. anderer Verunreinigungen in an den Kesselwandungen nicht anhaftender Form. Durch Zusatz von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub> oder BaCO<sub>3</sub> wird die Sulfatkonz. verringert, indem z. B. BaSO<sub>4</sub> gefällt wird. Die in dem Kesselwasser durch Hydrolyse des Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gebildeten OH-Ionen verhindern zwar die Korrosion, verursachen aber, wenn in größerem Überschuß vorhanden, die Fällung von Ca(OH)<sub>2</sub>. Die OH-Konz. wird durch Zusatz von NaHCO<sub>3</sub> oder von CO<sub>2</sub> vermindert. Es werden an Hand eines Diagramms mit zahlreichen Kurven die Konz. an CO<sub>3</sub>-Ionen ermittelt, die notwendig sind, um unter Berücksichtigung der SO<sub>4</sub>-Ionenkonz. u. des Kessel-drucks eine Ausfällung von CaSO<sub>4</sub> zu verhindern. (E. P. 299 073 vom 17/5. 1927, ausg. 12/12. 1928.) M. F. MÜLLER.

**J. Gordon**, London, *Verhinderung der Kesselsteinbildung und der Korrosion in Siedekesseln* durch Zusatz eines l. Phosphates zu dem Kesselwasser, wodurch Ca-Phosphat ausgefällt wird. Die Konz. des Phosphates wird während des Verdampfens durch weiteren Zusatz von l. Phosphaten aufrecht erhalten, um die Ausfällung des Ca als Ca-Phosphat eher als eine  $\text{CaSO}_4$ -Bldg. zu erreichen. An Stelle des l. *Phosphats* können auch *Fluoride* oder *Arsenate* verwendet werden. Vorteilhafterweise wird der Hauptteil des Ca u. Mg vorher durch Kalk,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder durch basenaustauschende Mittel abgeschieden u. der erhaltene Nd. aus dem Speisewasser entfernt. An Hand eines Diagramms mit zahlreichen Kurven ist die Konz. der  $\text{PO}_4$ -Ionen ermittelt, die unter Berücksichtigung der  $\text{SO}_4$ -Ionenmenge u. des Kesseldrucks notwendig ist, um die Ausscheidung des Ca in Form von Ca-Phosphat zu erreichen. Die OH-Konz., die durch Hydrolyse der l. Phosphate verursacht wird, muß möglichst gering gehalten werden, um eine Abscheidung des Mg als Silicat oder Hydroxyd zu verhindern. Dies wird durch Zusatz von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  oder  $\text{H}_2\text{PO}_4$  erreicht. Eventl. wird durch eine Vorbehandlung des W. mit einem Ba-Salz das Sulfat als  $\text{BaSO}_4$  abgeschieden. Das Verf. ist besonders für Siedekessel von hohen Temp. u. hohen Drucken geeignet. (E. P. 299 074 vom 17/5. 1927, ausg. 12/12. 1928.) M. F. MÜLLER.

**Maschinenfabrik Augsburg-Nürnberg Akt.-Ges.**, Nürnberg (Erfinder: **Eduard Hofweber**), *Behälter zum Aufbewahren von Flüssigkeiten unter Luftabschluß* mit zylindr. Mantel u. einem auf u. ab beweglichen, auf der Fl. schwimmenden Deckel. Zwischen Behälterwand u. Deckel wird eine ringförmige Rinne gebildet, die mit einer der aufzuspeichernden Fl. gleichen Fl. gefüllt wird, deren Temp. der Art der aufzuspeichernden Fl. angepaßt werden kann. In der Rinne ist ein Hohlkörper gelagert, der bei Aufbewahrung von leicht verdampfbaren Fl. von einem Kühlmittel, bei Aufbewahrung von Fl., die Luft u. Gase absorbieren, von einem Heizmittel durchflossen wird. Als Heizmittel der Heizschlange wird Dampf von der Art der Speicherfl. zugeführt u. das in der Schlange sich bildende Kondensat wird in die Rinne abgeleitet. An Hand einer Zeichnung ist eine Ausführungsform näher erläutert. (D. R. P. 470 749 Kl. 13 b vom 26/2. 1928, ausg. 28/1. 1929.) M. F. MÜLLER.

## V. Anorganische Industrie.

—, *Wasserlösliche organische Chlorpräparate*. Bemerkungen zu dem DR. P. 462201 der **Mathieson Alkali Works** (C. 1928. II. 1024), welches die gemeinsame Verwendung einer e. alkal. wss. Lsg. liefernden Alkaliverb. u. eines in ihr l. Chloramins betrifft. (Ztschr. ges. Textilind. 31. 813—14. 14/11. 1928.) SÜVERN.

**Bureau of Mines**, *Extraktion von Pottasche und anderen wertvollen Produkten aus Grünsand*. Vorl. Mitt. Zwecks Nutzbarmachung von Grünsand (greensand), der in großen Mengen an der atlant. Küste vorkommt, wird derselbe mit gelbem Kalk bei  $200^\circ$  in einem Autoklaven behandelt. Der Grünsand enthält 6,5%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , von dem 55% in Lsg. gehen. (Journ. Franklin Inst. 207. 142. Jan.) K. WOLF.

**Atmospheric Nitrogen Corp.**, New York, übert. von: **Joseph G. Dely**, Jamaica, N. Y., *Reinigen von Gasen*, insbesondere solchen für die  $\text{NH}_3$ -Synthese. Die ein Oxyd des C enthaltenden Gase läßt man durch 3 Waschstufen hindurchgehen, führt beständig W. in die erste Stufe, in die zweite eine ammoniakal.  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Lsg. bei gewöhnlicher Temp. u. in die dritte eine ebensolche Lsg. ein, die abgekühlt ist. (A. P. 1 698 718 vom 17/4. 1926, ausg. 15/1. 1929.) KAUSCH.

**Harvey B. Lemon**, Chicago, Illinois, *Erhöhung der Adsorptionskraft von vegetabilischer Kohle* durch Adsorbierenlassen von Gasen u. Entfernen dieser aus der Kohle durch Erhitzen auf  $450\text{--}800^\circ$ . (A. P. 1 699 243 vom 29/8. 1921, ausg. 15/1. 1929.) KAUSCH.

**M. Casale-Sacchi**, Rapallo bei Genua, *Katalytische Herstellung von Wasserstoff*. (E. P. 297 135 vom 13/6. 1927, ausg. 11/10. 1928. — C. 1928. I. 2745 [E. P. 635 946].) K.

**Chemieverfahren Ges.**, Bochum, *Natrium- und Kaliumsulfat*. Man setzt NaCl oder KCl mit  $\text{MgSO}_4$  in einer Lsg. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in wss.  $\text{NH}_3$  um. Es scheidet sich das Alkalisulfat aus, während  $\text{MgCl}_2$  in Lsg. geht. (E. P. 300 630 vom 16/10. 1928, Auszug veröff. 9/1. 1929. Prior. 18/11. 1927.) KAUSCH.

**Barrett Co.**, New York, übert. von: **Jacob Frederick-Carl Hagens** und **Ludwig Rosenstein**, San Francisco, und **Wilhelm Hirschkind**, Antioch, Californ., *Dicalcium-*

phosphat und Ammonsulfat. Man läßt NH<sub>3</sub> auf ein Gemisch von H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> u. CaSO<sub>4</sub> einw. (A. P. 1 699 393 vom 12/5. 1927, ausg. 15/1. 1929.) KAUSCH.

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

**A. Hauenschild**, *Die Verbrennungsvorgänge im automatischen Schachtofen. Erwidern gegen die Ausführung von H. Kühl. Entgegnung von H. Kühl.* (Vgl. C. 1928. I. 785.) Beide Vff. beharren auf ihren Standpunkten. (Zement 18. 64—68. 17/1.) SALM.

— *Die Praxis des Emaillierens. Die Vorbehandlung, d. h. das Reinigen und Beizen von Stahl und Eisen.* Es wird eine Beschreibung der Vorbehandlung gegeben. (Keram. Rdsch. 37. 54—57. 24/1.) SALMANG.

**Stang**, *Maschinelle Tafelglasherstellung in U. S. A.* Die neben den bekannten Verff. in der Patentliteratur erschienenen Verff. werden an Hand von Abbildungen geschildert. (Keram. Rdsch. 37. 35—38. 72—73. 31/1.) SALMANG.

**E. Zschimmer**, *Die Krystallisationsgeschwindigkeit der Natron-Kalk-Silicatgläser.* Bericht über die Entglasungsercheinungen an Hand einer Arbeit ZSCHIMMER u. DIETZELS (C. 1927. I. 2593). (Glastechn. Ber. 6. 572—79. Jan.) SALMANG.

**Otto Graf**, *Aus neueren Schlagversuchen mit Glas.* In Erweiterung der Verss. von GEHLHOFF u. THOMAS (C. 1927. II. 2776) wird gezeigt, daß die Schlagfestigkeit von Opalglas bei Verarbeitung oberhalb 1050° groß, unterhalb aber gering, weil dann die Trübungsmittel zu grob verteilt sind. Bei Biegeverss. an Flachgläsern stellte sich heraus, daß allseitige Auflagerung der Gläser höhere Festigkeit ergibt als zweiseitige. (Glastechn. Ber. 6. 582—84. Jan.) SALMANG.

— *Bericht über Standardprüfungen von Zettlitzer Kaolin.* (Nach Technical News Bulletin of the Bureau of Standards, Nr. 138, 1928.) (Ber. Dtsch. keram. Ges. 9. 618. Dez. 1928.) SALMANG.

**H. Kohl**, *Probleme der Steingutkapsel fabrication.* Feinkörnige Schamotte hat sich bei Verss. gut bewährt, obwohl sie in der Industrie verworfen wird. (Ber. Dtsch. keram. Ges. 9. 625—39. Dez. 1928. Vordamm.) SALMANG.

**Frank A. Kirkpatrick**, *Herstellung von Steinzeug und Blumentöpfen in kleinen Fabriken.* (Journ. Amer. ceram. Soc. 11. 896—903. Dez. 1928. Unionville, Mich.) SALM.

**Walter Obst**, *Neueste Verfahren zur Herstellung feuerfester Materialien.* Bericht über neue Patente. (Feuerfest 5. 4—5. Jan. Altona-Bahrenfeld.) SALMANG.

**W. Steger**, *Technische Fortschritte der Feinkeramik im Jahre 1928.* (Keram. Rdsch. 37. 19—24. 38—40. 17/1. Berlin.) SALMANG.

**Otakar Kallauner**, *Über die wasserlöslichen festen Stoffe in keramischen Erden und Erzeugnissen und ihre Bestimmung.* In einer krit. Sichtung der bisher vorgeschlagenen Verff. werden die wenigen brauchbaren ermittelt. Gute Ergebnisse erhält man durch Absetzen der festen Stoffe aus Suspensionen, was aber lange dauert. Zur Beschleunigung des Absetzens der festen Fremdstoffe wird Zusatz von NH<sub>4</sub>NO<sub>2</sub> empfohlen, das analyt. nicht schadet. Schneller arbeiten die keram. Filter (3—4 Stdn.). Leitfähigkeitsmessungen geben keinen Anhalt über die gel. Stoffe. Vf. beschreibt seine Methode der Auslaugung in der Wärme. (Sprechsaal 62. 19—21. 35—37. 53—57. 24/1. Brünn, Staatl. Forschungsanstalt f. Silicatindustrie.) SALMANG.

**Thomas S. Curtis**, *Die physikalische Struktur von feuerfesten Steinen.* Die chem. Unters. ist nur von Bedeutung für die Bewertung von Rohstoffen. Die Fertigfabrikate sollten mehr nach physikal. u. mkr. Methoden bewertet werden. Die Magerungsmittel sollen reich an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. hoch vorgebrannt, wenn möglich elektr. geschmolzen sein, der Bindeton alle Porenräume ausfüllen. Brenntemp. des Steines möglichst S. K. 17. Das Magerungsmittel soll nicht mehlflein sein, da es die Bindekraft des Tons mindert. Viele hervorragend schöne farbige Bilder von Dünnschliffen. (Journ. Amer. ceram. Soc. 11. 904—16. Dez. 1928. Los Angeles, Vitrefrax Corp.) SALMANG.

**H. J. van Royen**, *Die chemische Untersuchung von feuerfesten Stoffen.* II. (I. vgl. C. 1927. II. 623.) Richtverf. zur chem. Unters. von Dolomit, Magnesit, Sinterdolomit, Sintermagnesit u. Magnesitsteinen. Krit. Unters. der Magnesitsteine. (Arch. Eisenhüttenwesen 2. 371—73. Dez. 1928. Hörde i. W., Vereinigte Stahlwerke.) SALM.

**C. W. Parmelee** und **A. E. R. Westman**, *Die Wirkung von Wärmebehandlung auf die Bruchfestigkeit von Schamottesteinen.* 20 verschiedene Steine wurden folgendermaßen behandelt: Der Stein wurde in einem Oberflächen-Verbrennungssofen beheizt u. dann außerhalb des Ofens unter festgelegten Bedingungen ein Luftstrom an seiner Mitte vorbeigeleitet. Das wurde 10-mal wiederholt. Durch diese Behandlung nahm

die Bruchfestigkeit ab, am meisten bei den Steinen mit hohem Festigkeitswert. Feucht gepreßte Steine wurden mehr geschwächt als trocken gepreßte oder handgefertigte, solche aus bildsamem Ton mehr als solche aus Tonmischungen, porenreiche Steine weniger als porenarme. Der Meßfehler betrug  $\pm 3,1\%$ . Der Einfluß der Abschreckung auf die Bruchfestigkeit kann binnen  $\pm 6,8\%$  vorausgesagt werden. (Journ. Amer. ceram. Soc. 11. 884—95. Dez. 1928. Univ. of Illinois.) SALMANG.

**W. Miehr, J. Kratzert und H. Immke**, *Bemerkung zu der Arbeit von Willi M. Cohn: „Über Wärmeleitfähigkeit, Wärmeausdehnung, spezifische Wärme und einige andere thermische Eigenschaften von Mineralien und keramischen Massen.“* Vff. verteidigen die von COHN (C. 1928. II. 483) bezweifelten Angaben. (Ber. Dtsch. keram. Ges. 9. 619. Dez. 1928.) SALMANG.

**H. v. Philipsborn**, *Zur graphischen Darstellung von 4-Stoffsystemen.* Vf. wendet seine Methode der Darst. von 4-Stoffsystemen im GIBBSschen Dreieck auf die Zemente an. (Tonind.-Ztg. 53. 45—48. 10/1. Charlottenburg.) SALMANG.

**Hess**, *Die Module des Portlandzementes.* Vf. hat alle Möglichkeiten der Veränderung der 3 Moduln in ein 4-Stoffsystem eingetragen, wobei die überragende Bedeutung des hydraul. Moduls hervortrat. Er schlägt vor, die 3 Moduln Kalkmodul, Kieselsäuremodul u. Eisenmodul zu nennen. (Zement 18. 36—39. 10/1.) SALMANG.

**Walter Obst**, *Bauxit-Zemente.* Ausführungen über Geschichte u. Zukunft dieser Zemente. (Zement 18. 98—99. 24/1.) SALMANG.

**Joseph Keith**, *Lagerungsarten von Zementnormenkörpern und deren Festigkeitsverlauf.* Ohne abschließend urteilen zu wollen, glaubt Vf., daß die sog. KL-Lagerung GENSHAURs keine günstigen Folgen für die Festigkeit hat. (Zement 18. 94—97. 24/1.) SALMANG.

**Leopold Jesser**, *Kolloidchemische Austrocknungsreaktionen der Portlandzementmörtel.* In frischen luftgelagerten Zementen reagiert das Adsorptionswasser unter W.-Bindung mit vorhandenem Zement. Diese Rk. kommt bei Tensionen unter 10,4 bis 11,2 zum Stillstand u. setzt wieder ein nach Wiederwässerung in Luft. Die Austrocknung von Mörteln ist durch Gehrkk. beherrscht, die den allgemeinen Kolloidgesetzen folgen. Immer bilden sich Gleichgewichte. Nicht alle Volumänderungen u. W.-Gehalte sind reversibel. Mit zunehmender Austrocknung nimmt die Irreversibilität zu. Die Größe der reversiblen Änderungen ist von der W.-Dampfspannung der Luft abhängig u. erreicht bei 12,6 mm ein Maximum. Diese reversiblen Zustandsänderungen sind auf die dynam. Auswrkg. der W.-Dampfsorption zurückzuführen. Frische Mörtel lagern unter W. immer neue Gelmassen an. (Berg- u. Hüttenmänn. Jahrb. 75. 69—81. 1927. Wien.) SALMANG.

**C. R. Platzmann**, *Gips und Anhydrit als Abbindeverzögerer.* Referat über die Anschauungen über diese Frage. (Tonind.-Ztg. 53. 59—61. 14/1.) SALMANG.

**Heinrich Luftschitz**, *Herstellung von Sonderkalken aus Braunkohlensche.* Solche Aschen sind als gipsreiche Kalke anzusprechen, die gute Festigkeiten geben u. eigentlich ausgenutzt werden müßten. (Tonind.-Ztg. 53. 64—65. 14/1. Dresden.) SALMANG.

**Ludwig Schiele**, *Ziegelherstellung in Spanien.* (Tonind.-Ztg. 53. 102—3. 21/1. Freiburg i. Baden.) SALMANG.

— *Die Untersuchung der Silicasteine.* Besprechung physikal. Untersuchungsmethoden. (Dtsch. Ton-Ziegel-Ztg. 6. 22—24. 11/1.) SALMANG.

**A. Gessner**, *Über den Zusammenhang zwischen Zementmenge und Erhärtungsdauer zur Erreichung bestimmter Festigkeiten von Beton.* Von der größten Bedeutung war der W.-Zusatz, dann folgte erst die Körnung. Fl. Betone erfordern bis um 100% mehr Zementzusatz als erdfeuchte. Es werden Formeln u. Darst. gebracht, aus denen die Mischungsverhältnisse für gewünschte Festigkeiten in bestimmten Fristen ermittelt werden können. (Zement 18. 129—31. 31/1. Prag.) SALMANG.

**F. Hundeshagen**, *Über die Auslaugung der kaustischen, insbesondere der alkalischen Bestandteile aus Betonversuchskörpern bei der üblichen Lagerung unter Wasser.* Durch die W.-Lagerung werden Alkalien u. Kalk ausgelaut, wodurch bedenkliche Fehler besonders bei Körpern mit großer Oberfläche entstehen können. (Zement 18. 34—36. 10/1. Stuttgart, Institut Hundeshagen u. Sieber.) SALMANG.

**E. Blanck und A. Rieser**, *Über Verwitterungserscheinungen am Bremer Rathaus.* Die Verwitterung des Sandsteins am Bremer Rathaus durch Rauchgase wurde durch Analysieren des verwitterten u. unverwitterten Materials untersucht u. dabei die bereits früher von E. KAISER am Kölner Dom festgestellten Tatsachen bestätigt, daß das SO<sub>2</sub> der Rauchgase die Bindemittel des Sandsteins angreift u. die Sulfate zum Teil

wegführt. Daneben spielt auch das CO<sub>2</sub> als verwitterndes Agens eine gewisse Rolle. Diese Zerstörung durch Rauchgase kommt der Verwitterung in streng ariden Gebieten sehr nahe. (Chemie d. Erde 4. 137—44. 1928. Göttingen.) ENSZLIN.

**Willi M. Cohn**, *Über Verfahren zur zahlenmäßigen Festlegung der für den plastischen Zustand von Tonen und keramischen Massen charakteristischen Größen.* (Vgl. C. 1928. II. 2395.) Zahlenmäßige Festlegung des bildsamen Zustandes ist wegen der Vielheit der Faktoren nicht möglich. Man kann das Existenzgebiet, Menge u. Art der fl. Phasen, die Verarbeitbarkeit, die Standfestigkeit, das Alterungsvermögen u. das Bindevermögen messen. Die bisher bekannten Prüfapparaturen werden angeführt. (Keram. Rdsch. 37. 51—54. 69—72. 31/1. Dahlem.) SALMANG.

**E. Kühn**, *Bestimmung des spezifischen Gewichts feuerfester Materialien.* Nach der volumetr. Methode wird in einem sehr einfachen App. mit großer Genauigkeit in kurzer Zeit D., scheinbares Volum u. Porosität bestimmt. (Feuerfest 5. 5. Jan. Düsseldorf-Heerd.) SALMANG.

**K. Endell**, *Eine neue Apparatur zur Messung der Wärmeausdehnung feuerfester Stoffe bis 1600°.* Ein Stab aus dem zu untersuchenden Stein wird in einem Öfchen mittels Silitstäben erhitzt u. die Längenänderung durch Beobachtung einer Marke mittels eines Fernrohrs ermittelt. (Feuerfest 5. 3—4. Jan. Berlin, Techn. Hochschule.) SALMANG.

**J. F. Hyslop, R. F. Proctor und N. C. Biggs**, *Ausdehnungs- und Zugfestigkeitsbestimmungen an feuerfesten Baustoffen für Glashütten.* (Glastechn. Ber. 6. 561—71. Jan. — C. 1929. I. 686.) SALMANG.

**E. Kieffer**, *Erregungen zur laboratoriumsmäßigen Überprüfung von Kapselmassen.* (Ber. Dtsch. keram. Ges. 9. 620—25. Dez. 1928. Meiningen.) SALMANG.

**G. E. F. Lundell und J. I. Hoffman**, *Analyse von Bauxit und feuerfesten Erzeugnissen mit hohem Tonerdegehalt.* (Ber. Dtsch. keram. Ges. 9. 613—17. Bureau Standards Journ. Res. 1. 91—104. Dez. 1928. — C. 1929. I. 129.) SALMANG.

**H. Mindermann**, *Die Bestimmung der Kieselsäure in technischen Portlandzement-Rohmehlen mit Hilfe der Ultrafiltration.* Vf. glaubt die Ultrafiltrationsmethode von HART (C. 1927. I. 2595) dadurch prakt. anwendbar machen zu können, daß er die Rohmehle zuerst im Sauerstoffgebläse verklindert, wodurch SiO<sub>2</sub> aufgeschlossen wird. (Zement 18. 124—28. 31/1.) SALMANG.

**W. Melzer**, *Maßanalytische Bestimmung von kohlenstoffsaurem Kalk und Magnesia in Kalksteinen.* Krit. Nachprüfung der unter dem gleichen Titel erschienenen Arbeit von PIERCE u. SETZER (vgl. C. 1928. I. 3096). (Tonind.-Ztg. 52. 1464—65. 1928. Bremen.) RAKOW.

**Ernst Rissel**, *Maßanalytische Bestimmung von Kalk in Zementen.* Diese von MELZER (vgl. vorst. Ref.) für Kalke ausgearbeitete Methode wird für Zemente erweitert. (Tonind.-Ztg. 53. 105—06. 21/1. Heidelberg.) SALMANG.

**Félix Singer**, Deutschland, *Synthese der Plagioclase.* (F. P. 645 562 vom 12/12. 1927, ausg. 27/10. 1928. D. Prior. 17/12. 1926. — C. 1928. I. 1693 [E. P. 282 403].) KAU.

**Pilkington Brothers Ltd.**, Liverpool, *Herstellung eines ununterbrochenen Glasstreifens*, bei welcher ein Glasstrom aus einem Schmelzbehälter über eine mit Seitenwänden versehene Leitfläche einer Walzeinrichtung zufließt u. auf dieser sich ansammelnd, annähernd die Breite des zu walzenden Streifens annimmt, 1. dad. gek., daß die Glasansammlung an der Walzeinrichtung von Seitenwänden umgeben wird, u. der Grundriß der Seitenwände u. die Zuflußgeschwindigkeit des Glases zur Ansammlung einander so entsprechen, daß der Grundriß der Seitenwände mit dem natürlichen Umriß der freien Glasansammlung im wesentlichen übereinstimmt. — 2. Einrichtung zur Ausführung des Verf. nach Anspruch 1, dad. gek., daß die Seitenwände über der Glasansammlung nach innen gekrümmt sind. Die Seitenwände können gegebenenfalls geheizt werden. (D. R. P. 470 664 Kl. 32a vom 2/10. 1924, ausg. 24/1. 1929. E. Prior. 7/11. 1923.) KÜHLING.

**Pittsburgh Plate Glass Co.**, Pennsylvania, übert. von: **Walter G. Koupal**, Tarentum, und **Joseph S. Gregorius**, Mount Vernon, V. St. A., *Herstellung von Tafelglas.* Die Patentschrift beschreibt eine Vorr. zum allmählichem Abkühlen von im stetigen Betriebe gezogenem Tafelglas, welche die sonst übliche, aber Schwierigkeiten bietende Verwendung von Gaskammern entbehrlich macht. (A. P. 1 698 369 vom 19/12. 1927, ausg. 8/1. 1929.) KÜHLING.

**Mississippi Glass Co.**, New York, übert. von: **Richard D. Humphreys**, Mount Kisko, V. St. A., *Tafelglas*. Die Glasschmelze gelangt aus dem Ofen zu 2 Formwalzen, von diesen über ein System von Führungswalzen, welche sich zum Teil nicht, zum Teil mit geringerer Geschwindigkeit bewegen als die Formwalzen in einem Glühraum. Von den Führungswalzen sind die unbewegten den Formwalzen unmittelbar benachbart, die anderen befinden sich in größerer Entfernung von den Formwalzen. (A. P. 1 697 504 vom 20/3. 1925, ausg. 1/1. 1929.) KÜHLING.

**Josef Pivin**, Düren, *Glätten von Tafelglas*. Die Oberfläche des zu glättenden Glases wird zunächst in der üblichen Weise vorgeglättet, dann mit weichen Stoffen, wie Filz, Holzmehl o. dgl. u. sehr fein gepulverten Glättungsmitteln, wie feinst gepulverter Sand oder Schmirgel behandelt. (A. P. 1 697 609 vom 22/1. 1927, ausg. 1/1. 1929. D. Prior. 31/12. 1925.) KÜHLING.

**Felix Meyer**, Aachen, *Glasgefäße*. In hohle einseitig geschlossene Glasgefäße werden, während sich der zu formende Teil des Gefäßes in h. plast. Zustand befindet, geeignete Werkzeuge eingeführt u. mittels dieser ein Hals o. dgl. geformt. (A. P. 1 699 305 vom 14/4. 1927, ausg. 15/1. 1929. D. Prior. 1/4. 1926.) KÜHLING.

**Contor Feuerfester Materialien G. m. b. H.**, Deutschland, *Kieselsäurereiche Steine*. Quarz wird in Mischung mit fein gemahlenem bas. Zement auf etwas oberhalb 1500° erhitzt. Er geht bei dieser Behandlung im Gegensatz zum Glühen bei Abwesenheit von bas. Zement bei Temp. in eine raumbeständige Form über, bei welcher er noch nicht brüchig wird. Die aus der geglühten Mischung hergestellten Steine dienen als Futter von Martinöfen, Koksöfen u. dgl. (F. P. 647 702 vom 26/1. 1928, ausg. 30/11. 1928.) KÜHLING.

**Celso Pietro Baccovich**, Genua, *Zementmischungen*. Langsam abbindender Zement, welcher mehr SiO<sub>2</sub> als Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthält, wird innig gemischt mit äußerst fein gepulverten sauren, alkalireichen Silicaterzen, wie Granit, Syenit u. dgl. Zwecks feineren Pulvers werden die zweckmäßig vorzerkleinerten Erze auf 200—500° erhitzt u. dann gemahlen. (A. P. 1 696 899 vom 16/2. 1924, ausg. 1/1. 1929. Japan. Prior. 28/3. 1923.) KÜHLING.

**Angelo Falchetto**, Kempptal, Schweiz, *Wasserdichte Zementmassen*. Zement wird mit W., Alkalicarbonat, einer organ. Säure, besonders Essigsäure, einem KW-stoff, wie Petroleum oder Bzn. u. gegebenenfalls Sand gemischt. Die Mischung dient zum Verstreichen von Fugen in Bauwerken, welche gegen Wasser gedichtet werden sollen. (Schwz. P. 127 975 vom 17/1. 1928, ausg. 1/10. 1928.) KÜHLING.

**Louis Anselmetti**, Frankreich, *Künstliche Steine*. Beliebige Gegenstände werden mit einem Überzug versehen, welcher durch Aufstreichen einer Mischung von Sand, Gips, Zinkweiß, Terpentinöl, Leinöl, Siccativ u. Farbstoffen erhalten worden ist. (F. P. 646 255 vom 13/5. 1927, ausg. 9/11. 1928.) KÜHLING.

**Georges Bia** und **Jean Étienne Douzal de Granville de Bielize**, Belgien bzw. Frankreich, *Kunststeine*. MgO wird mit Lsgg. gemischt, welche MgCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub> u. ZnSO<sub>4</sub> enthalten u. es werden in die Mischungen Füllstoffe, wie Feinstaub, Asche o. dgl. eingeführt. (F. P. 647 083 vom 21/5. 1927, ausg. 20/11. 1928.) KÜHLING.

**Marc Larchevêque**, Fabrication de la porcelaine. II. Cuisson et décoration. Coll. Grandes Encyclopédies industrielles. Paris: J.-B. Baillièrre et fils 1928. (370 S.) Br.: 70 fr.  
**Josef Robitschek**, Studien über die Einwirkung von Braunkohlenaschen auf das feuerfeste Material für Kesselfeuerungen. Coburg: Müller & Schmidt 1928. (157 S.) 8°. = Sprechsaal-Beihfte. Jg. 1928, H. 6/7/8. M. 6.—.

## VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

**E. Britzke** und **S. Dragunow**, *Das Präzipitieren von Phosphorsäure durch Kalkmilch*. Vff. untersuchten den Einfluß folgender Faktoren auf den Präzipitierungsprozeß: 1. der Konz. der H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; 2. der Dauer des Zugießens von Kalkmilch; 3. der Temp. der Rk. 4. der Kalknorm; 5. des Trocknens der Präzipitate. Außerdem wurden Verss. über die Mischung von Präzipitaten mit verschiedenen Salzen ausgeführt. Die Ergebnisse waren folgende: Die Änderungen der Konz. der H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> in den Grenzen 1—10% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sind ohne Einfluß auf die Qualität des Präzipitats. Im Betriebe werden durch einmaliges Extrahieren der niedrigprozentigen Phosphorite mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Lsgg. mit einem Gehalt an P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> von 8—11% u. mit 2—3% Al- u. Eisenoxyd erhalten. Solche Lsgg. sind für die Fabrikation der Präzipitate vollständig geeignet. Stark verd. Ex-

trakte (mit weniger als 1%  $P_2O_5$ ) sind, wie es Verss. erwiesen, zum Präzipitieren unbrauchbar. In diesem Falle bildet sich zum großen Teil  $Ca_3PO_4$ ; das Prod. ist schmierig u. schwer filtrierbar. In den Verss. von Vff. betrug die optimale Zeitdauer des Zugießens von Kalkmilch 25—35 Minuten. Eine Verlängerung der Zeitdauer hat, trotz der vorherrschenden Meinung, keinen merklichen Einfluß auf die Qualität des Prod. ausgeübt. Vff. empfehlen gleich nach dem Präzipitieren zu filtrieren, da ein längeres Verbleiben des Präzipitats in Berührung mit der fl. Phase für das Prod. von Nachteil ist. Besondere Aufmerksamkeit muß der richtigen Dosierung der Kalkmilch zugewandt werden. Man muß von der präzipitierten Fl. von Zeit zu Zeit Proben entnehmen u., ohne zu filtrieren, mit Methylrot versetzen. Schluß der Rk. beim Übergang von rot in orangegeb. Die Konz. der Kalkmilch in den Labor.-Verss. der Vff. variierte von 5—20%  $CaO$ , in den Betriebsverss. von 3—9%. Die Änderungen der Konz. in diesen Grenzen waren ohne Einfluß auf die Qualität des Prod. Beim Erhöhen der Reaktionstemp. werden Präzipitate mit höherem  $P_2O_5$ -Geh. erhalten. Doch ist nach Vff. Erhitzen überflüssig, da beim Trocknen der Präzipitate bei 60—100° dieselbe Erhöhung des  $P_2O_5$ -Geh. erreicht wird. Beim Trocknen bei 60—70° tritt keine erhebliche Veränderung im Prod. ein. Bei 90—100° nimmt nach Vff. u. nach BASSETT, infolge des größeren Verlustes an Krystallwasser, der Geh. an  $P_2O_5$  im Präzipitat zu, allerdings auf Kosten des Geh. an citratlöslicher  $P_2O_5$ , die dabei zum Teil in  $Ca_3(PO_4)_2$  übergeht. Das Mischen des Präzipitats mit  $NH_4HSO_4$  führt bis 98,6% des  $P_2O_5$  aus der citratlöslichen in wasserlösliche Form über. Die Kalkmilch zum Präzipitieren muß aus gut gebranntem, möglichst reinem u. gut gelöschtem Kalk zubereitet werden. (Trans. Inst. Fertilizers [russ.: Trudy nauchnogo Instituta po Udobreniam] 1928. No. 55. 7—26.)

GOINKIS.

**S. Wolfkowitzsch**, *Laboratoriumsversuche über die Fluorverwertung bei der Superphosphatfabrikation*. Die Verss. ergaben folgende Resultate: Bei der Fabrikation der Superphosphate aus Phosphoriten der Wjatkaschen, Jegoriewschen (Portland) u. Saratowschen Lagerstätten werden 40—66% des ursprünglich in ihnen enthaltenen F in Form gasförmiger Verb. frei. Die restlichen 34—60% F bleiben im Superphosphat meistens unzers. zurück. Die Analysen verschiedener Schlammproben aus den Absorptionskammern bzw. Türmen der Superphosphatfabrik u. deren wss. Auszüge erwiesen eine große Mannigfaltigkeit ihrer chem. Zus. Eine Proportionalität zwischen dem Geh. an  $H_2SiF_6$  u. anderen Beimengungen, besonders  $SiO_2$ , ist nicht gefunden worden. In den untersuchten Proben schwankte das Verhältnis  $SiO_2/F$  zwischen 1,3 u. 1,5 (während das stöchiometr. Verhältnis 1,9 ist), was auf einen hohen Geh. der Proben an freier  $SiO_2$  hinweist. Durch Verss. über die Gewinnung von  $Na_2SiF_6$  aus  $H_2SiF_6$  u.  $NaCl$  wurden die optimalen Bedingungen in bezug auf das Verhältnis der reagierenden Massen, ihre Konz. u. die Zeitdauer der Rk. festgestellt. Es wurde eine Reihe von optimalen Bedingungen für die Herst. von  $NaF$  aus  $Na_2SiF_6$  nach folgenden 3 Methoden festgestellt: 1. durch direkte Wechselwrg. zwischen  $Na_2SiF_6$  u. einer  $Na_2CO_3$ -Lsg.; 2. durch Zusammenschmelzen von  $Na_2SiF_6$  mit  $Na_2CO_3$  mit darauffolgendem Auslaugen des  $NaF$  aus der Schmelze; 3. durch Glühen von  $Na_2SiF_6$ , wobei sich  $SiF_4$  abspaltet u.  $NaF$  in fester Form zurückbleibt. Es wurde die Ausbeute u. die Reinheit des nach den 3 genannten Methoden erhaltenen  $NaF$  festgestellt. Die Verss. über die Herst. des  $NaF$  nach der dritten Methode haben die Möglichkeit u. die techn. Zweckmäßigkeit dieses bis zur Zeit in der Technik nicht angewandten Verf. festgestellt. Dabei ist die Möglichkeit der vollen Ausnutzung des F erwiesen worden, indem das abziehende  $SiF_4$ -Gas von neuem dem Gasstrom zugeführt wird, welcher aus dem Superphosphatkessel u. -kammer in die Absorptionsapparatur geleitet wird. Das beim Glühen von  $Na_2SiF_6$  erhaltene  $SiF_4$ -Gas kann auch durch W. absorbiert werden, unter Bldg. von  $H_2SiF_6$  u. nachträglichem Gewinnen von Kieselfluorsalzen. Letztere zeichnen sich dann durch hohen Reinheitsgrad aus. Als Minimaltemp., bei welcher das Ausscheiden des gasförmigen  $SiF_4$  aus  $Na_2SiF_6$  prakt. beginnt, wurde von Vff. die Temp. 590° festgestellt. Mit für die Technik ausreichender Geschwindigkeit verläuft der Prozeß zwischen 600 u. 630°. Durch Verss. über die Herst. von Kryolith nach HUMMANN u. FEISLER wurde der Einfluß folgender Faktoren auf die Ausbeute festgestellt: der Temp., der Mengenverhältnisse, der Konz. u. der Zeitdauer der Einw. der reagierenden Massen. Als Nebenprod. bei der Herst. von  $NaF$  aus  $H_2SiF_6$ -Lsgg. nach dem nassen Verf. u. des Kryoliths nach HUMMANN u. FEISLER wird kolloidale Kieselsäure erhalten. (Trans. Inst. Fertilizers [russ.: Trudy nauchnogo Instituta po Udobreniam] 1928. No. 55. 27—69.)

GOINKIS.

**S. Wolfkowitzsch** und **L. Wladimirow**, *Feuchtigkeitsgehalt und Hygroskopizität von Superphosphaten*. Es wurden Verss. zur Feststellung quantitativer Beziehungen zwischen dem Feuchtigkeitsgeh. u. Hygroskopizität der Superphosphate u. ihrem Geh. an freien Säuren, der Feuchtigkeit u. Temp. der Luft u. der Oberflächengröße des Superphosphats angestellt. Außerdem wurde der Einfluß des Trocknens des Superphosphats auf die Energie der weiteren Feuchtigkeitsaufnahme studiert u. die Bedeutung der oben genannten Faktoren für einige chem. Prozesse (hauptsächlich für den Prozeß der Retrogradation der assimilierbaren Formen von  $P_2O_5$ ) untersucht. Vff. kommen auf Grund ihrer Verss. zu folgenden Schlüssen: Die Geschwindigkeit u. der Grad der Feuchtigkeitsadsorption durch Superphosphate nehmen mit dem Wachsen des Geh. an freier Säure nur bei verhältnismäßig hoher Luftfeuchtigkeit zu (wenn der Dampfdruck der Luftfeuchtigkeit die Dampftension des aus dem Superphosphat verdampfenden W. übertrifft). Bei der relativ geringen Luftfeuchtigkeit u. den mittleren Temperaturverhältnissen in Mitteleuropa u. Rußland trocknen die Superphosphate dort allmählich ab. Dabei hat der Geh. an freier Säure auf die Geschwindigkeit u. den Grad des Trocknens einen geringen Einfluß, so daß man für prakt. Zwecke damit nicht zu rechnen braucht. Die Kurven, welche die Geschwindigkeit u. den Grad der Feuchtigkeitsadsorption reiner  $H_3PO_4$ -Lsgg. charakterisieren, sehen ebensolchen Kurven für Superphosphate nur hinsichtlich des beschleunigten Charakters des Vorganges in den ersten Zeitabschnitten der Lagerung u. der Verzögerung in den späteren Lagerungsperioden ähnlich. Diese Kurven heben auch die Rolle der Konz. der freien  $H_3PO_4$  im Superphosphat besonders hervor. Der Feuchtigkeitsgrad der Luft erweist sich als der wichtigste Faktor, welcher auf die Geschwindigkeit u. den Grad der Absorption, sowie auf die W.-Verdampfung der Superphosphate einen Einfluß ausüben. Verss. haben gezeigt, daß Superphosphate bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 86% u. darunter entweder abtrocknen, oder daß sie, nachdem sie einen gewissen Feuchtigkeitsgrad erreicht haben, überhaupt keine Feuchtigkeit mehr aufnehmen. Die Menge der von Superphosphaten absorbierten Feuchtigkeit vergrößert sich beim Sinken der Temp. bis auf eine bestimmte Grenze. Die Faktoren: Geh. an freier Säure in Superphosphaten, Feuchtigkeit u. Temp. der Luft stehen in engstem Zusammenhang zueinander u. verstärken einander oder schwächen einander ab, je nachdem, wie sie untereinander kombiniert sind. Bei einer Temp. von 12—20°, einer relativen Luftfeuchtigkeit von 80—88% u. guter Ventilation des Superphosphats in der Kammer u. im Auslademoment kann man für Jegoriewschen u. Wjatkaschen Superphosphat ohne künstliches Trocknen oder eine andere W.-Entziehung einen n. Feuchtigkeitsgeh. (10—15%) erzielen. Eine Schicht von Superphosphat von 4 mm Stärke hat bei gleichen Lagerungsbedingungen (bei absol. Feuchtigkeit) beinahe zweimal so schnell Feuchtigkeit absorbiert wie eine Schicht von 40 mm Stärke. Künstliches Trocknen stark saurer Superphosphate (mit 8—14% freier Säure) vermindert bei 80—90° den absol. Feuchtigkeitsgeh. im Superphosphat, hat aber keinen Einfluß auf die Energie der Feuchtigkeitsabsorption bei weiterem Lagern. Dank der Verringerung der absol. Feuchtigkeit kann, trotz Beibehaltung der früheren Absorptionsgeschwindigkeit, für das getrocknete Superphosphat die Lagerfrist bei ungünstigen Verhältnissen verlängert werden. Durch künstliches Trocknen von Superphosphat geht ein Teil der wasserlöslichen  $P_2O_5$  zurück; jedoch hört das nach dem Trocknen prakt. auf (in den Verss., nachdem das Zurückgehen an wasserlöslichem  $P_2O_5$  ca. 2% erreicht hatte). Dieselben ungefähren Grenzen erreicht das Zurückgehen bei nichtgetrockneten Superphosphaten, allerdings in längeren Zeiträumen. Hoher Feuchtigkeitsgeh. u. Säuregrad der Superphosphate, sowie auch niedrige Lagerungstemp. hemmen oder verzögern das Zurückgehen der wasserlöslichen  $P_2O_5$ . (Trans. Inst. Fertilizers [russ.: Trudy natschnogo Instituta po Udobreniam] 1928. No. 55. 73—95.) GOINKIS.

**S. Wolfkowitzsch** und **L. Wladimirow**, *Die freie Phosphorsäure in Superphosphaten und die verschiedenen Methoden ihrer Bestimmung*. Vff. stellten dreierlei Superphosphate nach 3 Vorschriften her u. bestimmten nach 3 Tagen nach dem Ausladen aus der Kammer den Feuchtigkeitsgeh., den Säuregeh. u. den Geh. an wasserl.  $P_2O_5$ ; nach 70 Tagen wurde die Gesamtmenge des  $P_2O_5$  in den Superphosphaten bestimmt. Vff. kommen zum Schluß, daß der Säuregeh. in Superphosphaten nicht nur von den Mengenverhältnissen der reagierenden Rohstoffe, sondern auch von der Zeitdauer der Rk. zwischen dem Phosphorit u. der  $H_2SO_4$ , von der Temp. des Kammerprozesses, dem Feinheitsgrad des Phosphorits u. anderen Herstellungsfaktoren abhängt. Eine längere Reaktionsdauer, eine Erhöhung der Kammertemp. u. ein erhöhter Feinheitsgrad des

Phosphoritmehls setzen den Geh. an freier Säure im Superphosphat herab. Bei richtiger Behandlung der Superphosphate ist nach einigen Stdn. der Lagerung keine freie  $H_2SO_4$  mehr vorhanden. Vff. führten auch Verss. zum Vergleiche verschiedener Analysemethoden der Superphosphate aus. Nach Vff. beruht die Differenz in den Angaben über den Säuregeh. in wss. u. anderen Auszügen der Superphosphate hauptsächlich auf der Anwesenheit von schwefelsauren Salzen von  $Al_2O_3$  u.  $Fe_2O_3$ . Diese Verbb. gehen in Lsg. über, werden hydrolyt. gespalten u. der Säuregeh. wird entsprechend der Menge des  $SO_4^{''}$  erhöht. In Aceton u. Alkoholauszügen findet keine Hydrolyse statt, weshalb sie den wss. Auszügen vorzuziehen sind. Die Verss. bestätigten die Angaben einiger Autoren, daß  $CaH_4(PO_4)_2$  in stark verd. wss. Lsgg. in Diphosphat übergehen u. freie  $H_3PO_4$  bilden kann, wodurch die Resultate der Titration beeinträchtigt werden. Nach Vff. ist die beste Methode zur Best. der freien Säure das Titrieren von Acetonauszügen mit Methylrot als Indicator. Vor W. hat Aceton den Vorteil, daß obengenannte Fehlerquellen vermieden werden, vor A. u. Ä. den Vorteil, daß die Auszüge nicht abgedampft werden brauchen u. daß das Superphosphat beim Arbeiten nach der Acetonmethode nicht getrocknet werden braucht. (Trans. Inst. Fertilizers [russ.: Trudy nauchnogo Instituta po Udobreniam] 1928. No. 55. 99 bis 118.)

GOINKIS.

**S. Wolfkowitzsch und R. Remen**, *Die Hygroskopizität des Ammoniumnitrats und seiner Gemische*. Die von Vff. angestellten Laboratoriumsverss. wurden in 2 Richtungen geführt: 1. Quantitat. Unterss. der Feuchtigkeitsaufnahme durch  $NH_4NO_3$  (der Geschwindigkeit u. des Grades der Aufnahme) im Zusammenhang mit Änderungen der Temp. u. der Feuchtigkeit der Luft (bei ziemlich konstantem atmosphär. Druck). 2. Quantitat. Unterss. über den Einfluß des Mischens von  $NH_4NO_3$  mit anderen Stoffen (Düngemitteln, sowie auch anderen Verbb.) auf die Hygroskopizität von  $NH_4NO_3$  (wobei Vff. unter Hygroskopizität die Fähigkeit verstehen, Feuchtigkeit aus der Luft aufzunehmen, unabhängig davon, ob der Prozeß ein mechan. oder chem., oder physikal.-chem. ist, oder sich aus all diesen Prozessen summiert). Die Verss. zeigten, daß unter den Versuchsbedingungen in den Grenzen zwischen 10 bis 20° keine Änderung der Geschwindigkeit der Feuchtigkeitsaufnahme mit der Temp. stattfindet. In diesem Temperaturintervall nahm  $NH_4NO_3$  bei einer relativen Feuchtigkeit von 69—84% keine Feuchtigkeit aus der Luft auf. Mit der Erhöhung der relativen Luftfeuchtigkeit von 84 bis 100% steigt die Geschwindigkeit der Feuchtigkeitsaufnahmen stark an u. nach 10 Tagen wird in mit W.-Dampf gesätt. Luft das  $NH_4NO_3$  fl. Von 5 Modifikationen des  $NH_4NO_3$  wurden 3, nämlich die  $\beta$ -,  $\gamma$ - u.  $\delta$ -Modifikationen in bezug auf ihre Hygroskopizität untersucht. Die stabilste ist die  $\gamma$ - u. die hygroskopischste die  $\beta$ -Modifikation (bei gesätt. Luft). Die Verss. des Mischens von  $NH_4NO_3$  mit anderen Stoffen (wie KCl, NaCl,  $(NH_4)_2SO_4$ , Karnallit,  $K_3PO_4$ ,  $K_2HPO_4$ ,  $KH_2PO_4$ , Phosphorit, Knochenmehl, Superphosphat,  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ , Gips u. Anhydrit) zeigten, daß unter den Verss. zugrunde gelegten Bedingungen u. Mengenverhältnissen, die Gemische  $NH_4NO_3 + NaCl$  u.  $NH_4NO_3 + Karnallit$  die größten Hygroskopizitäten besitzen (sie absorbierten die Feuchtigkeit sogar etwas schneller als  $NH_4NO_3$  allein); die geringste Hygroskopizität zeigten die Gemische von  $NH_4NO_3$  mit KCl,  $KH_2PO_4$ ,  $K_2HPO_4$  u.  $(NH_4)_2SO_4$ . Die Gemische von  $NH_4NO_3$  mit Phosphorit,  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ , Superphosphat, Gips u. Anhydrit stehen in bezug auf ihre Hygroskopizität zwischen den genannten Gemischen u. unterschieden sich voneinander fast gar nicht. Die besten physikal. Eig. zeigten die Gemische von  $NH_4NO_3$  mit KCl u. mit  $KH_2PO_4$ . Die Geschwindigkeiten der Feuchtigkeitsaufnahme für Gemische von festem  $NH_4NO_3$  mit festem KCl,  $K_3PO_4$ ,  $K_2HPO_4$ ,  $KH_2PO_4$ , NaCl u.  $(NH_4)_2SO_4$  sind denjenigen der Gemische von denselben Salzen im fl. Zustande anfangs ziemlich gleich. Im Laufe der Zeit zeigten aber die fl. Gemische der Salze im Vergleich zu den festen Gemischen eine herabgesetzte Hygroskopizität (von 3 bis 17% u. für das Gemisch  $NH_4NO_3 + KH_2PO_4$  in 35 Tagen gegen 70%). Nur das Gemisch  $NH_4NO_3 + (NH_4)_2SO_4$  war in festen Zustande hygroskopischer als im flüssigen. Die makro- u. mikroskop., sowie auch die thermometr. Unterss. der Gemische von  $NH_4NO_3$  mit anderen Stoffen in festem Zustande zeigten, daß in Gemischen von  $NH_4NO_3$  mit KCl, NaCl,  $K_3PO_4$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ , Superphosphat u. Anhydrit chem. Austauschrrk. stattfinden, jedoch sehr langsam u. in verhältnismäßig geringem Umfang. Nur in Gemischen von  $NH_4NO_3$  mit sauren Salzen ( $KH_2PO_4$  u. sogar  $K_2HPO_4$ ) gingen die Rkk. ziemlich schnell u. in bedeutendem Maße vor sich. In Gemischen von  $NH_4NO_3$  mit in W. unl. Stoffen (wie Phosphorit, Knochenmehl, Gips,  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$  u. a.) wurden keine Austauschrrk. beobachtet.

Die Unters. der Geschwindigkeit der Feuchtigkeitsaufnahme durch chem. reine KCl, NaCl, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, NaNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub> u. Karnallit zeigte, daß die Hygroskopizität der untersuchten Gemische in den ersten Tagen sich ziemlich additiv aus den Hygroskopizitäten der einzelnen Stoffe der Gemische zusammensetzt. Allmählich läßt aber die Geschwindigkeit der Feuchtigkeitsaufnahme der Gemische nach u. ihre Hygroskopizität steht hinter der zu erwartenden additiven Hygroskopizität. Die Verss. über die Verdrängung von NH<sub>3</sub> aus Gemischen von NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> mit Stoffen, die Ca enthalten, zeigten, daß im Temperaturintervall zwischen 18 bis 140° bei neutraler Rk. der Gemische kein NH<sub>3</sub>-Verlust stattfindet. Auf Grund ihrer Verss. empfehlen Vff. die Horst. von konz. gemischten Düngemitteln (mit einem Geh. an Nährstoffelementen bis 68%) aus NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> mit KCl, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> u. K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>. (Trans. Inst. Fertilizers [russ.: Trudy nauchsnogo Instituta po Udobreniam] 1927. Nr. 46. 5—52.) GOINKIS.

**Heinrich Pincass**, *Zwei neue Kalkstickstoffverfahren*. Vf. bespricht die Verff. von RAITZYNE (F. P. 628 303; C. 1928. I. 832) bzw. H. H. FRANCK u. HEIMANN (D. R. P. 467 479; C. 1928. II. 2751) der Synthese von Kalkstickstoff aus CaCO<sub>3</sub> u. NH<sub>3</sub> (Umkehrung der Rk.: CaCN<sub>2</sub> + 3 H<sub>2</sub>O = CaCO<sub>3</sub> + 2 NH<sub>3</sub>), die nach den Bruttogleichungen: CaCO<sub>3</sub> + 4 NH<sub>3</sub> + CO<sub>2</sub> = CaCN<sub>2</sub> + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 2 H<sub>2</sub>O bzw. CaCO<sub>3</sub> + 2 NH<sub>3</sub> + x CO = CaCN<sub>2</sub> + 3 H<sub>2</sub>O + y CO verlaufen, wobei das CO im 2. Verf. die W.-Bindung nach Gleichung: CO + H<sub>2</sub>O = CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> besorgt. (Metallbörse 18. 2637—38. 28/11. 1928.) HERZOG.

**Heinrich Pincass**, *Über Ammoniakbindungen*. Krit. Besprechung einiger neuerer Verf. zur Weiterverarbeitung von freiem NH<sub>3</sub> zu Düngemitteln. Hinweis, daß die Priorität für die in einer vorhergehenden Arbeit des Vf. (vgl. vorst. Ref.) besprochene Umwandlung von NH<sub>3</sub> zu CaCN<sub>2</sub> nicht wie irrtümlich angegeben RAITZYNE, sondern FRANCK u. HEIMANN zusteht. (Metallbörse 18. 2805—06. 19/12. 1928.) HEIMANN.

**B. Schmitz**, *Wiesendüngungsversuche im Tessin*. Die Methode nach NEUBAUER-SCHNEIDER, wie auch die Analyse der Heuproben nach P. WAGNER gaben den Nährstoffgeh. der untersuchten Böden an P u. K richtig an. Die Kalidüngung ergab in keinem Fall einen Mehrertrag; den höchsten Mehrertrag erbrachte die P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Düngung von 80 kg/ha ohne Kaligabe. Die gleiche Düngung erbrachte auch die beste Qualität. (Landwirtschl. Jahrbch. Schweiz 42. 783—801. 1928. Oerlikon, Landw. Vers. Anst.) TRÉNEL.

**B. Schmitz**, *Wiesendüngungsversuche mit Kaligabe im Frühjahr und Herbst*. Vf. berichtet über gemeinsame Verss. der agrik.-chem. Anstalten Bern, Lausanne u. landw. Vers.-Anst. Oerlikon, die die Frage klären sollen, ob die K-Wrkg. von der Jahreszeit des Ausbringens abhängig ist. Die Ergebnisse lassen die Frage offen. In keinem Falle hat die doppelte K-Gabe (120 kg/ha) höhere Erträge hervorgebracht. (Landwirtschl. Jahrbch. Schweiz 42. 802—12. 1928.) TRÉNEL.

**F. Menchikowsky** und **S. Ravikovitch**, *Der Einfluß austauschbarer Basen auf die Bildung der Bodenlösung in Mineralböden*. Vff. bestimmen in 13 charakterist. Palästinabödenprofilen die austauschbaren Basen nach der Methode von HISSINK u. den Basengeh. der Wasserauszüge (15 g Boden auf 100 g W.). Die Zus. der letzteren entspricht dem Geh. des Bodens an austauschbaren Basen. Mit einer Ausnahme enthielten die Wasserauszüge kein PO<sub>4</sub>''' u. SO<sub>4</sub>'''. Mit steigender Verdünnung nimmt der Geh. an HCO<sub>3</sub>' u. SO<sub>3</sub>' zu. Die Verdünnung hat keinen Einfluß auf Größe u. Art der ausgelaugten Basen, woraus folgt, daß die Bodenlsg. in erster Linie durch die Hydrolyse der Bodenzeolithe bestimmt wird. NO<sub>3</sub>' u. Cl' folgen den Gesetzen wasserlöslicher Salze. Die Zers. der Bodenzeolithe hängt nicht vom adsorbierten Na' ab. (Soil Science 27. 49—68. Jan. Palestine Zionist Exec. Agric. Exp. Stat.) TRÉNEL.

**Ernst Zander**, Berlin-Schöneberg, *Verfahren zur Reinigung und landwirtschaftlichen Ausnutzung der flüssigen städtischen Abfallstoffe mittels geeignet hergerichteter natürlicher Moor- und Torflager*, 1. dad. gek., daß die Torflager nach der Entwässerung durch städt. Abwässer in ausreichender Weise wieder bewässert werden. — 2. dad. gek., daß die Bewässerung von oben her durch Verregnen erfolgt. (D. R. P. 463 746 Kl. 451 vom 26/3. 1926, ausg. 2/8. 1928.) ENGEROFF.

**Paul Moise Millaud** und **Robert Cain**, Frankreich, *Düngemittel*. Galalithabfälle oder mit Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> behandelte lufttrockene Fleischabfälle aus Gerbereien werden in geeigneten Öfen oder Rösttrommeln solange einer Hitzebehandlung bei höchstens 100° unterworfen, bis sie zerreiblich geworden sind u. dann gepulvert. (F. PP. 647 376 u. 647 377 vom 14/1. 1928, ausg. 23/11. 1928.) KÜHLING.

Jules Blanc, Frankreich, *Vorrichtung zum Entwesen, besonders zur Rattenvertilgung*. In einem Wasserbad liegen eine Anzahl von Rohrschlangen, in welchen  $\text{SO}_2$  vergast u. durch Rohransätze, zweckmäßig Kautschukschläuche in die Schlupfwinkel des Ungeziefers geleitet wird. (F. P. 646 389 vom 27/12. 1927, ausg. 10/11. 1928.) KÜHL.

## VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

Carl Hütter, *Eine Becherschleuder für Schmelzflußarbeiten*. Vf. beschreibt die Konstruktion u. Anwendungsmöglichkeiten einer sieblosen *Becherschleuder* zur Trennung spezif. schwerer Mineralien oder Erze in ihre einzelnen Bestandteile durch Aufschlemmen in Salzschmelzen entsprechenden spezif. Gewichtes. (Chem. Apparatur 16. 5—6. 10/1. Bitterfeld.) SIEBERT.

Hans Fleissner und Franz Duftschmid, *Zur Reduktion der Eisenerze durch Gase*. Die direkte Red. des Rohspates ( $\text{FeCO}_3$ ) durch  $\text{H}_2$  wird erst erheblich, wenn das ganze  $\text{CO}_2$  entfernt ist. Der  $\text{H}_2$  beschleunigt die Röstung in der Hauptsache durch Wegschaffen der  $\text{CO}_2$ , dann auch wahrscheinlich noch durch Bldg. von Wasserdampf. Die Reduktionsfähigkeit von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ist bei Anwendung von  $\text{H}_2$  dieselbe wie bei  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , dabei ist die Red. nie quantitativ, sondern erreicht im günstigsten Falle 96,6%. Bei der Verwendung von Generatorgas zur Red. bleibt der Reduktionsgrad immer sehr niedrig, erst wenn das  $\text{CO}_2$  weitgehend entfernt ist, erreicht er Werte von 96% u. darüber. Bei Verwendung von sogen. Doppelgas (5—6  $\text{CO}_2$ , 35—37  $\text{CO}$ , 44—44,7  $\text{H}_2$  u. 4,9 bis 5,6  $\text{CH}_4$ ) ist die Reduktionswrkg. sehr günstig, sogar besser als bei reinem  $\text{H}_2$ . Es tritt auch bei niederen Temp. vollkommene Red. ein, u. die Feuchtigkeit des Gases spielt keine große Rolle. Bei Ggw. von  $\text{CO}_2$  tritt die Wirksamkeit des  $\text{CO}$  gegenüber  $\text{H}_2$  erheblich zurück, während in dem von  $\text{CO}_2$  befreiten Gas der Anteil des  $\text{CO}$  an der Red. erheblich über dem des  $\text{H}_2$  liegt, was auf Grund des Massenwirkungsgesetzes sehr gut erklärlich ist. Die Abhängigkeit der Red. von der Temp. ist graph. dargestellt. (Berg- u. Hüttenmänn. Jahrb. 74. 42—57. 1926.) ENSZLIN.

Joseph Dhavernas, *Praktische Vorteile der Zusätze von Nickel zum Gußeisen*. Ni spielt im Grauguß eine doppelte Rolle: einerseits macht es das Eisen härter, indem es dazu neigt, dessen Grundmasse in Sorbit umzuwandeln, andererseits wird das Eisen durch den Ni-Zusatz infolge Zers. der Carbide leichter bearbeitbar. Ni u. Si verhalten sich in bezug auf die Graphitisation ähnlich, beide Elemente ergänzen sich gegenseitig. Nur ist der Einfluß des Ni auf die Zers. der Carbide ausgeprägter als der des Si. Der Si-Geh. in einem guten Gußeisen muß so bemessen sein, daß der Geh. an gebundenem C in den starken Querschnitten der Gußstücke 0,50—0,70% beträgt. Die einzuführende Ni-Menge zur Vervollständigung des Einflusses des Si ist nach dem Verhältnis 2 Teile Ni: 1 Teil Si zu berechnen. Was die Bearbeitbarkeit anbelangt, so konnte die Leistungsfähigkeit eines Werkes durch den für die Bearbeitung verminderten Zeitbedarf von Ni-haltigem Gußeisen um 40% erhöht werden. Ni bewirkt auch eine vorzügliche Gleichmäßigkeit des Gußstücksinnern, so daß die Ausschuffziffern infolge Porosität der Stücke vermindert werden. Die Festigkeitseigg. sind sowohl in starken, als auch in schwachen Querschnitten gleich hoch. Ein Gußeisen mit 1,46% Ni, 3,56% Gesamt-C, 0,43% Si, 0,23% Mn besitzt eine Zerreißeig. von 29 kg/qmm u. eine Brinellhärte von 228. Das Ni kann sowohl im Cupolofen, als in der Gießpfanne zugegeben werden. (Science et Ind. 12. No. 179. 40—46. Dez. 1928.) KALPERS.

E. Houbaer, *Chemische Zusammensetzung der Schienenstähle*. Von allen Elementen in Schienenstählen spielt der C die größte Rolle, indem hauptsächlich er dazu berufen ist, dem Metall die gewünschte Härte zu verschaffen. Die härtende Wrkg. des C ist beim Stahl aus dem SIEMENS-MARTIN-Ofen weniger ausgeprägt, als bei dem aus der Thomasbirne, d. h. um eine bestimmte Zerreißeig. bei sonst gleichen Elementen zu erhalten, muß der Martin Stahl mehr C enthalten als der Thomasstahl. Für die Herst. von Schienen sollte kein Stahl mit mehr als 0,70% C zugelassen werden. Die ersten nach dem Bessemerverf. hergestellten Schienen erreichten u. überschritten einen Si-Geh. von 0,5%, dem man die geringen Verschleißig. der ersten Schienen zuschreiben kann. In dem nach dem bas. Verf. hergestellten Schienenstahl wird alles Si durch Oxydation entfernt u. der Si-Geh. im fertigen Stahl wird nur durch die Schlußzusätze herbeigeführt. Die günstigsten Schlagfestigkeiten erhält man bei einem Mn-Geh. von unter 0,80 bis höchstens 0,90%, während man in der Praxis einen S-Geh. von unter 0,025% erhalten kann. J. E. STEAD u. F. F. MAC INTOSH haben nach-

gewiesen, daß ein gewisser P-Geh. die Widerstandsfähigkeit des Stahles gegen Wechselbeanspruchungen erheblich verbessern kann. Schienen mit Ni-Geh. verhalten sich nicht besser als solche ohne Ni. In manchen Fällen könnte in Schienen der korrosionserhöhende Einfluß von Cu ausgenutzt werden. Cr in Schienenstahl erfüllt nicht die Erwartungen, die man erhofft hatte. (Rev. universelle Mines, Metallurgie, Travaux publics etc. [8] 1. 36—43. 15/1.) KALPERS.

**André Michel**, *Mechanische Widerstandsfähigkeit der Stähle und Legierungen in der Wärme*. Es wird über die Verss. von SPRING u. KANTER, WHITE u. CLARK, POMP u. POHL, POMP u. TUCKER, LYNCH, MOCHEL u. MC VETTY, E. WHITE, DICKENSON, BAILEY u. a. m. berichtet, die sich auf die Veränderung der Zerreißfestigkeit mit der Temp. u. verschiedenen Ausführungsgeschwindigkeiten der Verss. beziehen. Anschließend wird das Verh. der Stähle bei Schlagfestigkeitsverss. besprochen. (Science et Ind. 12. No. 179. 35—39. Dez. 1928.) KALPERS.

—, *Das reine Eisen und seine industriellen Anwendungen*. Das Armco-Fe ist das bisher reinste Fe; es besitzt etwa folgende Zus.: 0,02% C, 0,003% Si, 0,025% Mn, 0,020% S, 0,008% P, 0,050% O. Die Gesamtmenge aller Verunreinigungen (C, Si, Mn, S, P, Cu) beträgt weniger als 0,15%. Lang dauernde Korrosionsverss. haben ergeben, daß das Armco-Fe einen weit höheren Korrosionswiderstand besitzt als Puddel-eisen u. Stahl. (Science et Ind. 12. Nr. 179. 95—99. Dez. 1928.) KALPERS.

**F. Chemnitus**, *Elektrolytische Kupferraffination*. Zusammenfassende Darst. der elektrolyt. Kupferraffination u. Entkupferung Cu-haltiger Laugen u. Abwässer. (Chem.-Ztg. 52. 981—83. 1002—03. 19/12. 1928.) JUNG.

**K. Hanser und P. Siebe**, *Einiges über die Herstellung und Behandlung von Kupferrohren*. Als Ausgangsstoff für die Cu-Rohrherst. dient gewöhnliches Raffinade-Cu, in gewissen Fällen auch im Tiegel umgeschmolzenes Elektrolyt-Cu, dem As oder Sn zugesetzt werden. Der übliche Fertigungsprozeß besteht in einem Vorwalzen gegossener bzw. vorgeganzter oder vorgepreßter Knüppel auf der Rohrwalze, wobei man sich in der Regel des MANNESMANN-Verf. bedient. Neben dem Walzverf. gibt es auch das Preßverf. Das Rohrziehen besteht nicht allein wie beim gewöhnlichen Drahtziehen in einer Verminderung des Außendurchmessers, sondern auch noch in einer gleichzeitigen Verminderung der Wandstärke. Durch Warmbehandlung können die Eig. von Kupferrohren stark verändert werden. Von etwa 300° an beginnt die Entfestigung des Cu. Das Maximum der Dehnung liegt bei etwa 600°; bei höheren Glühtemp., insbesondere von 800° ab, beobachtet man ein Abfallen von Festigkeit u. Dehnung. Eine unerwünschte Erscheinung im Cu ist die sogenannte Gaskrankheit. Das Biegen der Cu-Rohre kann entweder k. oder w. vorgenommen werden. (Leipziger Monatschr. Textil-Ind. 43. 489—91. Nov. 1928. Osnabrück.) KALPERS.

—, *Über den Einfluß der Überhitzung und der Gießtemperatur auf die Eigenschaften von Aluminium*. (Vgl. SUHR, C. 1928. II. 1814.) Die Ursache der schlechteren Eig. des gegossenen Al ist in dem NaOH-Geh. zu erblicken. Es wurde versucht, den Na-Geh. durch Erhitzen der Schmelze auf Temp. oberhalb des Kp. von Na zu vermindern. Durch eine Überhitzung kann die Aufnahme von Gasen durch die Schmelze u. mithin die Bldg. von Blasen im Gußstück vermindert werden. (Metall-Wirtschaft 7. 883 bis 884.) KALPERS.

—, *Über die Eigenschaften und die Verwendungsmöglichkeit von Aluminium-Siliziumlegierungen*. Das von PACZ aufgenommene engl. Pat. 158 827 (C. 1921. II. 1058) besteht darin, daß die Al-Si-Legierungen mit 5—20% Si in geschmolzenem Zustande mit einem aus Alkalifluorid oder einer Mischung aus Alkalifluorid u. Alkalichlorid bestehenden Zusatzmittel behandelt werden. Zur Klärung des eigenartigen Vorganges der Schmelzbehandlung sind eine Reihe von Theorien aufgestellt worden. Vom Standpunkt des Gefügeaufbaues aus können Al-Si-Legierungen in 3 Gruppen eingeteilt werden, nämlich in solche mit weniger als 11,7% Si, mit 11,7—14% Si, u. mit mehr als 14% Si. Zu den einflußreichsten Besonderheiten beim Guß modifizierter Al-Si-Legierungen gehören: der Si-Geh. der Schmelze, die aufzuwendende Menge an Zusatzstoffen, der Zeitzwischenraum zwischen Zusetzen u. Vergießen, u. die Stärke der zu vergießenden Stücke. Die brit. Admiralität läßt, abgesehen vom Fe u. Mn, Höchstgehalte für die übrigen Metalle von nur 0,1% zu. Die Eig. der Al-Si-Legierungen mit 13% Si werden durch geringe Mengen anderer Metalle stark beeinflusst. Die Dünnflüssigkeit dieser Legierungen beim Gießen gestattet es, daß die Gußformen nur mit einem Eingußkanal zu versehen werden brauchen. (Metallbörse 19. 257—59. 2/2.) KALP.

**C. Derulle**, *Der Aufschwung des Gießereiwesens. Neuzeitliche Einrichtungen und Verfahren.* Die Neuerungen erstrecken sich auf die Herst. der Gußformen u. auf die Schmelzung. Von Gießereimaschinen werden beschrieben: Zerkleinerungsanlagen, Kollergänge, Mischmaschinen, Magnetscheider, Siebmaschinen, Formmaschinen, von Schmelzeinrichtungen Kupolöfen, kippbare Tiegelöfen, Kleinkonverter für die Erzeugung von Stahlguß, elektr. Öfen, Kohlenstauböfen, schließlich Putzeranlagen. (Science et Ind. 12. Nr. 179. 48—58. Dez. 1928.) KALPERS.

**Karl Kieper**, *Einiges über die Vorgänge bei der technischen Verarbeitung des Bleis für chemische Apparate.* Vi. bespricht das Auskleiden von Behältern u. Bottichen mit Walzblei u. das Zusammenlöten der einzelnen Flächen mit einer Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme u. teilt Erfahrungen über Bleileitungen u. Heizschlangen mit. (Chem. Apparatur 16. 2—4. 10/1.) SIEBERT.

**Wehrmann**, *Flammentemperaturen von Schweißflammen.* Die durchgeführten Berechnungen u. Verss. hatten den Zweck, nachzuprüfen, warum listenmäßig gleiche Leistung von Acetylen- u. Mischgeschweißbrennern bei letzteren im Betrieb meist nicht erreicht werden kann. Die geschilderten Verbrennungsverhältnisse geben einen Hinweis auf die Notwendigkeit der sorgfältigsten Bauart u. Einstellung des O<sub>2</sub>-Zusatzes beim Mischgasbrenner, wenn man schaumfrei arbeiten will. (Schmelzschweißung 8. 10—11. Jan. Duisburg.) KALPERS.

**J. Roudnick**, *Die elektrolytischen Metallniederschläge (Verchromen).* (Vgl. C. 1929. I. 941.) Es werden besprochen die Zubereitung der zu verchromenden Gegenstände, die Beschaffenheit der Behälter für die Aufnahme des Elektrolyten, die Badzus., die Dauer des Verweilens der Stücke im Bad, die Badtemp., Stromstärke, das Entgasen u. die Fehler beim Verchromen. (Rev. universelle Mines, Metallurgie, Travaux publics etc. [7] 20. 237—43. 1/12. 1928.) KALPERS.

**Otto Merz**, *Über die Bedeutung der organischen Sulfosäuren für die chemische Entrostung.* Die Entrostung kann mechan. oder chem. erfolgen. Von diesen beiden grundsätzlichen Arten ist die chem. Entrostung am wirksamsten. Sie beruht auf der Ablösung des Rostes durch die Einw. von Säuren. Organ. Säuren haben den Nachteil, daß sie häufig nicht kräftig genug sind. Den Mineralsäuren u. aliphat. Carbonsäuren erheblich überlegen sind die organ. Sulfosäuren, da sie keine Nachbehandlung mit alkal. Mitteln erfordern. Bei Verss. wurde das Formaldehydkondensationserzeugnis der Naphthalin-sulfonsäure verwendet, das man mit anderen im Handel befindlichen Entrostungsmitteln verglich. Das neue Mittel hat gegenüber den früheren Mitteln mehrere Vorteile ergeben. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 26. 51—52. 30/1.) KALPERS.

**Metals Recovery Co.**, New York, übert. von: **Ralph E. Sayre**, Mount Vernon, V. St. A., *Erzanreicherung.* Die Anreicherung erfolgt mittels Schaumschwimmverf. unter Verwend. organ. Selenverb. als Schwimmittel u. weiterer Zugabe eines der bekannten Schaumerzeugungsmittel, wie Terpentinöl, Kresol, Aldol u. dgl. Geeignete Selenverb. sind Diphenylselenharnstoff, Selenbenzamid, Äthylselenid u. a. (A. P. 1 697 614 vom 11/5. 1928, ausg. 1/1. 1929.) KÜHLING.

**Désiré Jean Pierre Delville**, Frankreich, *Rösten und Verdichten von Erzfein.* Zwecks Gewinnung von Röstgasen, welche unmittelbar zur Herst. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> geeignet sind, wird zum Rösten ein Gas verwendet, welches neben O<sub>2</sub> 2—3% SO<sub>2</sub> enthält. Sinkt der Geh. der Röstgase an SO<sub>2</sub> unter 3—3,3%, so werden sie zunächst zum Abrösten frischen Gutes wieder benutzt. (F. P. 646 883 vom 9/1. 1928, ausg. 16/11. 1928.) KÜHL.

**Metallbank und Metallurgische Ges. Akt.-Ges.**, Deutschland, *Röstöfen.* Die Öfen stellen Drehtrommeln dar, welche durch Querwände mit mittleren Öffnungen in eine Anzahl von Kammern unterteilt u. mit Fördervorr. versehen sind, welche das Röstgut von einer zur anderen Kammer schaffen. 2. Feststehende seitliche Verschlusskapseln tragen die Ein- u. Abführrohre für das Röstgut, einen Gasauslaß, sowie ein mittleres Rohr mit Öffnungen, durch welche Röstluft den einzelnen Kammern zugeführt wird. (F. P. 646 881 vom 9/1. 1928, ausg. 16/11. 1928. D. Prior. 4/2. 1927.) KÜ.

**F. Wüst**, Düsseldorf, *Kohlenstoffarme Grauguß-Gattierungen mit bestimmtem Kohlenstoffgehalt.* Schrott wird in einer einen Kupol- u. einen Flammofen aufweisenden Schmelzanlage niedergeschmolzen u. der gewünschte Geh. an C durch entsprechende Bemessung der in den Kupolofen aufgegebenen Schmelzkoksmenge erzielt. (Schwz. P. 128 048 vom 1/8. 1927, ausg. 1/10. 1928. D. Prior. 6/8. 1926.) KÜHLING.

**International Nickel Co.**, New York, übert. von: **Charles Mc Knight Jr.**, Montclair, **Thomas H. Wickenden**, Roselle, und **Paul D. Merica**, New York, *Nickelmanganstähle*. Die Legierungen enthalten neben Fe 0,5—3,5% Ni, 0,1—0,6% C u. 0,9—2% Mn. Durch Hitzebehandlung u. rasches Abkühlen in der Luft erlangen sie gute Schweißbarkeit u. sind dann z. B. zur Herst. von I-Trägern, Eisenbahnschienen u. dgl. geeignet. (A. P. 1 697 130 vom 26/1. 1925, ausg. 1/1. 1929.) KÜHLING.

**Electro Metallurgical Co.**, West Virginia, übert. von: **Alexander L. Feild**, Elmhurst, V. St. A., *Vanadiumstähle*. Zu Stahlbädern werden während der letzten Phasen der Stahlbereitung geringe Mengen (0,2—0,3%)  $V_2O_5$  ohne besonderen Zusatz von Reduktionsmitteln gegeben. Die Erzeugnisse sind annähernd frei von  $O_2$  u.  $N_2$ . (A. P. 1 697 759 vom 12/12. 1925, ausg. 1/1. 1929.) KÜHLING.

**Frederick Laist** und **Frederick F. Frick**, Anaconda, V. St. A., *Anoden für die elektrolytische Kupfergewinnung*. Die Anoden bestehen aus Legierungen von 84—15% Pb, 15—70% Sb u. 1—15% As. Sie dienen zur elektrolyt. Gewinnung von Cu aus Legg., welche Chloride u. Nitrate enthalten. (A. P. 1 697 771 vom 21/7. 1926, ausg. 1/1. 1929.) KÜHLING.

**Hiram S. Lukens** und **Russell P. Heuer**, Philadelphia, V. St. A., *Reinigen von Kupfer*. CuO enthaltendes Cu wird in geschmolzenem Zustande mit einer geeigneten Schlacke in Berührung gebracht. Diese nimmt das CuO auf. Zwecks Wiederverwendung der Schlacke u. Rückgewinnung der aufgenommenen Metallverb. wird diese der Schlacke elektrolyt. oder auf anderem Wege entzogen. (A. P. 1 698 443 vom 31/3. 1924, ausg. 8/1. 1929.) KÜHLING.

**General Electric Co., Ltd.**, London, **L. D. Goldsmith** und **J. F. Jackson**, Wembley, Middlesex, *Gewinnen von Metallpulvern wie Ni oder Fe aus den entsprechenden Carbonylen*. Es werden die Carbonyle durch Erhitzen in einem Behälter bei einer Temp., unter der die Zers. vor sich geht, zers., indem man einen Gasstrom, der verhältnismäßig k. Carbonyldampf enthält, mit einem Strom eines h. inerten Gases ( $N_2$ , CO) mischt. (E. P. 300 691 vom 18/8. 1927, ausg. 13/12. 1928.) KAUSCH.

**Bohumil Jirotko**, Berlin, *Veredelung von Gegenständen aus Aluminium und Aluminiumlegierungen*. (D. R. P. 469 534 Kl. 48b vom 8/6. 1926, ausg. 13/12. 1928. — C. 1929. I. 802 [F. P. 645 341].) KÜHLING.

**Olivier Continuous Filter Co.**, Oakland, übert. von: **Lionel H. Duschak**, San Francisco, V. St. A., *Abscheidung von Edelmetallen und Kupfer aus Cyanidlösungen*. Beim Auslaugen Edelmetalle u. Cu führender Erze mittels Cyanidlgg. erhaltene Legg. werden mit dem Amalgam eines Metalles behandelt, welches elektropositiver ist als Cu. Hierbei scheidet sich zunächst kupferfreies Edelmetall ab. Nach annähernd vollständiger Abscheidung des letzteren wird die abgetrennte Lsg. mit einer neuen Menge Amalgam versetzt. Sie scheidet dann beim längeren Stehen auch das Cu ab. (A. P. 1 699 350 vom 1/10. 1925, ausg. 15/1. 1929.) KÜHLING.

**Guardian Metals Co.**, übert. von: **Henry L. Coles** und **Joseph G. Donaldson**, Hamilton, V. St. A., *Legierungen*. Die Legierungen bestehen aus mehr als 60% eines hochschm. Metalles, wie W, Mo o. dgl., 10—25% eines anderen Metalles, vorzugsweise Ni, u. 2—5% C. Sie sind durch Beständigkeit gegen oxydierende Einflüsse ausgezeichnet. (A. P. 1 698 212 vom 13/6. 1922, ausg. 8/1. 1929.) KÜHLING.

**Chesterfield Metal Co.**, übert. von: **Percy C. Chesterfield**, Detroit, V. St. A., *Legierungen*, bestehend aus 20—40% Co, 10—20% Ni, 25—35% Cr, 15—35% W bzw. 25—45% Co, 10—20% Ni, 25—40% Cr, 12—25% Mo, bzw. 25—50% Co, 10—20% Ni, 25—40% Cr, 10—25% V u. 1—2,5% C. Die Gesamtmenge von Co + Ni soll zwischen 35 u. 60% betragen. Die Legierungen sind durch Festigkeit u. Hitzebeständigkeit ausgezeichnet u. besonders zur Herst. von Werkzeugen geeignet. (A. PP. 1 698 934, 1 698 935 u. 1 698 936 vom 1/12. 1924, ausg. 15/1. 1929.) KÜHLING.

**A. Gmür**, Rapperswil, Schweiz, *Aluminiumlegierungen*. Eine durch Zusammenschmelzen von Al mit Schwermetallen, vorzugsweise Cu, Cr u. Ni unter einer z. B. aus KF bestehende Schutzschicht erschmolzene Vorlegierung wird zu, ebenfalls unter einer Schutzschicht befindlichen fl. Al gegeben u. der Mischung Mg zugefügt. Die Erzeugnisse behalten ihre wertvollen Eiggg. auch nach dem Erhitzen auf höhere Temp. (Schwz. P. 127 824 vom 15/2. 1927, ausg. 17/9. 1928.) KÜHLING.

**Vereinigte Aluminium Werke Akt.-Ges.**, Deutschland, *Aluminiumsiliciumlegierungen*. Bei der Schmelzflußelektrolyse von Al aus Fluoriden wird dem Bade elementares Si in der der herzustellenden Legierung entsprechenden Menge zugesetzt. (F. P. 646 990 vom 11/1. 1928, ausg. 19/11. 1928.) KÜHLING.

**Richardson Co.**, Lockland, übert. von: **John R. Cain**, Washington, V. St. A., *Blattmetall*. Auf die Oberfläche eines neutralen oder sauren Elektrolyten wird ein Metallpulver so aufgeblasen, daß es eine auf dem Elektrolyten schwimmende, zusammenhängende Schicht bildet, es wird mit dieser Schicht eine schwammförmige Kathode in Berührung gebracht, und durch diese, den Elektrolyten u. eine unter der Oberfläche des Elektrolyten befindliche Anode Strom geleitet. (A. P. 1 698 472 vom 3/5. 1926, ausg. 8/1. 1929.) KÜHLING.

**Jeremias Butler und Isaac P. Walton**, Oxford, V. St. A., *Lötmittel, besonders für Gußeisen*. Stahl, Pb u. Sn, z. B. 3 Teile Stahl, 13,5 Teile Pb u. 3,5 Teile Sn werden unter Mitverwendung eines aus Stahl, Bronze, Schmirgel, CaSO<sub>4</sub>, Borax, NaCl u. Epsomsalz bestehenden Flußmittels zusammengeschmolzen. (A. P. 1 697 714 vom 30/12. 1927, ausg. 1/1. 1929.) KÜHLING.

**Jeremias Butler und Isaac P. Walton**, Oxdorf, V. St. A., *Lötmittel, besonders für Aluminium*. Stahl, Sn, Borax, CaSO<sub>4</sub> u. NaCl werden zusammengeschmolzen u. der Schmelze schließlich Ag zugefügt. (A. P. 1 697 715 vom 30/12. 1927, ausg. 1/1. 1929.) KÜHLING.

**William R. Chapin**, Indianapolis, V. St. A., *Lötmittel, besonders für Stahlgegenstände*. Die Lötmittel bestehen aus feingepulverten Mischungen von etwa 60% Mangansilicium, etwa 10% Ferrosilicium, höchstens 25% Ni u. höchstens 10% Borax. Die Mischungen werden zwischen die gesäuberten u. gebohrten Lötstellen gebracht u. diese auf etwa 1200° erhitzt. (A. P. 1 699 346 vom 1/9. 1927, ausg. 15/1. 1929.) KÜHL.

**Western Electric Co., Inc.**, New York, übert. von: **John Herbert Adams**, Chicago, *Löten emailierter Metalle*. Die verwendeten Lötmittel werden in Verb. mit einer zusammengeschmolzenen Mischung von Harz u. Naphthalin gebraucht, welche das die Lötstelle bedeckende Email löst. (A. P. 1 697 845 vom 10/1. 1923, ausg. 8/1. 1929.) KÜHLING.

**Oskar Spengler**, Berlin, *Verbleiung von Metallen*, dad. gek., daß man das Grundmetall mit einer Lsg., bestehend aus den Halogeniden des Zn u. Sn bestreicht u. nach erfolgter an sich bekannter Erwärmung bis zum F. des Pb mit fl. Pb überzieht. Das aufgebrauchte Pb fließt glatt aus u. bildet einen völlig gleichmäßigen Überzug. (D. R. P. 470 904 Kl. 48 b vom 2/4. 1925, ausg. 31/1. 1929.) KÜHLING.

**Hubert Steinach und Georg Buchner**, Die galvanischen Metallniederschläge und deren Ausführung <Galvanostegie und Galvanoplastik>. 4., Neubearb. erg. u. verb. Aufl. von **Georg Buchner** und **Alfred Wogrinz**. Mit Nachtr.: Neuere Fortschritte d. Galvanotechnik von **Alfred Wogrinz**. Berlin: M. Krayn 1923—1929. (VIII, 188, IV, 85 S.) 4<sup>o</sup>. nn M. 10.—.

## IX. Organische Präparate.

**Brown Co.**, Berlin, New Hampshire, übert. von: **Wallace B. van Arsdel**, Berlin, und **Harold P. Vannah**, Gorham, New Hampshire, *Reinigung von rohem Tetrachlorkohlenstoff* mittels einer Alkalisulfitslg. (A. P. 1 697 483 vom 6/3. 1925, ausg. 1/1. 1929.) KAUSCH.

**Carbide und Carbon Chemical Corp.**, übert. von: **Charles O. Young**, New York, *Herstellung von Monoalkyläthern des Glykols. Äthylenoxyd* u. A. werden in einem Autoklaven auf eine Temp. unterhalb des Kp. der Mischung u. alsdann auf Temp. zwischen 100—300°, z. B. 12 Stdn. auf 150° erwärmt. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung: C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH = CH<sub>3</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>OH, u. zweckmäßig in Ggw. eines großen Alkoholüberschusses. (A. P. 1 696 874 vom 7/2. 1924, ausg. 25/12. 1928.) ULLRICH.

**Rubber Service Laboratories Co.**, Arkon, Ohio, übert. von: **Carl Nelson Hand**, Nitro, West Virginia, *Herstellung von Acetaldehyd*. CH<sub>3</sub>CHO wird aus einem Gemisch von C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> u. CH<sub>3</sub>CHO durch Hindurchleiten bei 70—90° dieser Mischung durch eine aromat., organ. Verb., z. B. ein prim., aromat. Amin, wie C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>, die mit dem *Acetaldehyd* eine chem. Verb. eingeht, getrennt. Zweckmäßig verwendet man eine Reihe von Absorptionsgefäßen. (A. P. 1 696 479 vom 12/4. 1926, ausg. 25/12. 1928.) ULLR.

**Elliott Ross Weyer**, Washington, Pennsylvania, *Butylalkohol und Aceton durch Gärung von sterilisierter Maische mit Hilfe von Butylalkohol-Acetongärung bewirkenden Bakterien*. Kohlenhydrathaltige Maischen werden mit einer kleinen Menge einer anti-sept. Substanz, z. B. *Butylphenol* oder *Butylresorcin*, die nicht giftig in bezug auf die zur Verwendung kommenden akt. Kulturen, aber giftig in bezug auf die unreinen

Kulturen ist, versetzt, gekocht u. alsdann auf Butylalkohol u. Aceton vergoren. (A. P. 1 696 022 vom 4/3. 1927, ausg. 18/12. 1928.) ULLRICH.

**Francis G. Rawling**, Madison, Wisconsin, *Herstellung von Natriumacetat*. Holz wird in kleinen Stücken mit einer wss. Lsg. von *Natriumsulfit* u. *Natriumbicarbonat* auf 110—160° 1—4 Stdn. erhitzt. Nach dieser Zeit ist alle im Holz chem. gebundene  $\text{CH}_3\text{COOH}$  in Freiheit gesetzt. Die vom Holz befreite Lsg., die im Gegensatz zur Sulfitlauge nur  $\frac{1}{3}$  des *Lignins* u. keine *Cellulose* enthält, wird konz. u., gegebenenfalls unter Zusatz von  $\text{NaOH}$  u.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , auf 200—280° erhitzt. Dabei wird ein Teil der anderen Verb. ebenfalls in *Natriumacetat* übergeführt, das durch Extraktion mit W. aus dem erhitzten Material gewonnen wird. (A. P. 1 695 742 vom 11/5. 1927, ausg. 18/12. 1928.) ULLRICH.

**Standard Oil Development Co.**, Delaware, *Herstellung von Isopropylacetat* durch Erhitzen eines Gemisches von W.-haltigem *Isopropylalkohol* u. *Eg.* in Ggw. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  etc. als Katalysator auf ca. 76°. Bei Verwendung von *Isopropylalkohol* aus den Raffinationen von Petroleum, der beachtliche Mengen tert. Butylalkohol enthält, wird das Veresterungsgemisch nur auf ca. 70° erhitzt. Dabei dest. ein Dampfgemisch über, das nach dem Kondensieren sich in zwei Schichten trennt. Die obere Esterschicht wird von der unteren wss. Schicht getrennt, mit W. gewaschen u. dest. Die Waschwässer werden mit der esterhaltigen wss. Schicht vereinigt u. durch Dest. vom Ester befreit. Evtl. wird die Veresterung kontinuierlich geleitet, daß fortwährend Alkohol u. *Eg.* zugeführt u. die Rk.-Dämpfe abgeführt werden. Ausbeute an Ester ca. 65% (E. P. 300 418 vom 24/12. 1927, ausg. 6/12. 1928.) M. F. MÜLLER.

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, London, und **George Frederick Horsley**, Eaglecliff, *Herstellung von Estern aus Alkoholen und Säuren* in wss. Lsg., deren W.-Geh. so eingestellt wird, daß bei einer bestimmten Rk.-Temp. ein azeotrop. Gemisch, aus Ester, Alkohol u. W. bestehend, übergeht. — Z. B. werden *Isobutylalkohol* u. *Essigsäure* mit je 20% W.-Geh. bei 87° in Ggw. von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  als Katalysator verestert. Dabei geht ein Gemisch von 57,2% *Isobutylacetat*, 20,2% *Isobutylalkohol* u. 22,6% W. über, das sich nach dem Kondensieren in zwei Schichten trennt, von denen die obere Schicht, die ca. 80% des Kondensats beträgt, besteht aus 71% *Isobutylacetat*, 24,4% *Isobutylalkohol* u. 4,6% W. u. die untere Schicht, 20% des Kondensats, besteht aus 0,6% *Isobutylacetat*, 3,1% *Isobutylalkohol* u. 96,3% W. Die Trennung der einzelnen Komponenten jeder Schicht geschieht durch fraktionierte Dest. (E. P. 301 523 vom 3/8. 1927, ausg. 27/12. 1928.) M. F. MÜLLER.

**Commercial Solvents Corp.**, übert. von: **William I. Bannister**, Terre Haute, Indiana, *Herstellung von Estern* durch Erhitzen eines Alkohols u. einer Säure in Ggw. einer Fl., die mit W. u. dem Alkohol einen konstanten niedrigen Kp. bildet, u. in Ggw. eines festen wasserbindenden Mittels, wie z. B. eines neutralen oder schwach sauren Salzes, das Krystallwasser aufnimmt. Besonders ist *entwässertes Aluminiumsulfat* hierfür geeignet. — Z. B. werden 100 g 75%ig. *Milchsäure*, 475 g *Bzl.* u. 320 g *A.* erhitzt. Bei 64,8° dest. ein Gemisch aus *A.*, *Bzl.* u. W. über. Nachdem 650 g überdest. sind, gibt man 9,7 g entwässertes *Aluminiumsulfat* u. 325 g *Bzl.* zu der zurückgebliebenen Reaktionsmischung u. erhitzt am Rückfluß. Nach etwa einer Stde. werden wiederum 325 g durch Dest. entfernt. Der gebildete *Milchsäureester* wird nach Entfernung des *Aluminiumsulfats* u. nach Neutralisation der noch vorhandenen Säure fraktioniert dest. — Auf ähnliche Weise erhält man *Äthylacetat*, *Äthylloxalat*, *Äthyltartrat*, *Äthylcitrat*, *Äthylchloracetat*, *Äthylester* der *Bernsteinsäure*. (A. P. 1 695 449 vom 18/2. 1927, ausg. 18/12. 1928.) ULLRICH.

**Grasselli Dyestuff Corp.**, New York, V. St. A., übert. von: **Josef Haller**, Wiesdorf b. Köln a. Rh., *Darstellung aromatischer Oxaminsäurechloride*. (A. P. 1 685 698 vom 26/11. 1926, ausg. 25/9. 1928. D. Prior. 25/11. 1925. — C. 1928. II. 1615 [D. R. P. 463 140, E. P. 282 891].) SCHOTTLÄNDER.

**Zaidan Hojin Rikagaku Kenkyujo**, Tokio, *Herstellung von Malein- und Bernsteinsäure*. (D. R. P. 469 234 Kl. 12 o vom 18/5. 1926, ausg. 12/12. 1928. Japan. Prior. 22/6. 1925. — C. 1927. I. 1888.) SCHOTTLÄNDER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Umwandlungsprodukte des Sorbits*. *Sorbit* oder eine Mischung von *Sorbit* mit anderen mehrwertigen Alkoholen, wie z. B. *Mannit*, wird, gegebenenfalls im Vakuum oder in Ggw. von wasserentziehenden Mitteln, wie *Aluminiumoxyd*, konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder Katalysatoren, wie akt.  $\text{SiO}_2$ , akt. Kohle, akt. Tonerde erhitzt. Je nach den Rk.-Bedingungen erhält man verschieden zusammengesetzte *Anhydroverb.*, wie *Mono-* u. *Dianhydroverb.*, die z. T. wertvolle

Gelatinierungsmittel für Celluloseester sind. (E. P. 301 655 vom 19/12. 1927, ausg. 27/12. 1928.) ULLRICH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Herstellung von Cyaniden. Cyanate werden bei erhöhter Temp. mit reduzierenden Gasen behandelt; z. B. leitet man H<sub>2</sub> durch geschmolzenes, auf 750° erhitztes KNCO. (F. P. 647 619 vom 23/1. 1928, ausg. 27/11. 1928. D. Prior. 31/1. 1927.) KÜHLING.

Herman B. Kipper, Muskegon, V. St. A., Alkalicyanid. Fein gepulverte Gemische von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Kohle u. Fe werden in einem zylind. Ofen unter fortgesetztem Rühren mit Feuergasen behandelt. Der Ofen wird auf einer Temp. von 1000—1800° erhalten. Die Erzeugnisse werden in einer Stickstoffatmosphäre abgekühlt u. in üblicher Weise auf Cyanid verarbeitet. (A. P. 1 697 529 vom 1/3. 1926, ausg. 1/1. 1929.) KÜHLING.

Rubber Service Laboratories Co., Akron, übert. von: Carl Nelson Hand und Harold P. Roberts, Nitro, West-Virginia, Herstellung von Diarylthioharnstoffen aus CS<sub>2</sub> u. einem prim. aromat. Amin, wie Anilin, Toluidin etc., dem 0,1—0,25% eines unterhalb 75° flüchtigen alkal. Katalysators, wie NH<sub>3</sub>, zugesetzt werden. Z. B. werden 83,5 Teile Anilin mit 0,1—0,25% NH<sub>3</sub> u. 50 Teilen CS<sub>2</sub> bei 46° umgesetzt. Es wird dazu eine Ausführungsapparatur beschrieben. (A. P. 1 688 707 vom 1/10. 1924, ausg. 23/10. 1928.) M. F. MÜLLER.

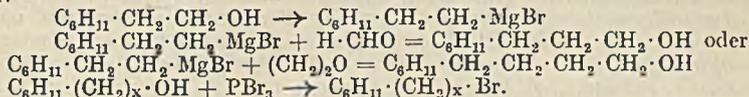
Deutsche Gold- und Silberscheide-Anstalt vorm. Roessler, Frankfurt a. Main, Herstellung von organischen Natrium-Stickstoffverbindungen, dad. gek., daß Na-Hydrid mit Amino- oder Iminoverbb. mit oder ohne Ggw. von indifferenten Lösungsmm. umgesetzt wird. Anilin wird mit NaH (85% ig) auf 45° erwärmt, wobei sehr stürmische Rk. eintritt. Es entsteht eine dicke Lsg. von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NHNa, die unter Ausschluß von Luft filtriert u. vom überschüssigen Anilin durch Eindampfen im Vakuum befreit wird. Die Umsetzung läßt sich auch bei Ggw. von Toluol bei 60—65° durchführen. Die Na-Verb. ist ein bräunlich-graues Pulver, an der Luft sich sofort rotbraun färbend. In gleicher Weise werden Homologe des Anilins, sowie Amine der Naphthalinreihe mit NaH umgesetzt, jedoch treten bei Verwendung von kernhalogenierten Verb. leicht Nebenrkk. ein. Ebenso wird die Na-Verb. des Monomethylanilins erhalten. Die Umsetzung von NaH mit Diphenylamin setzt bei 200—200° Ölbadtemp. ein u. ist innerhalb 4 Stdn. beendet. Das Rk.-Gemisch wird mit Toluol verrührt u. der gelblich-weiße Nd. abgesaugt; das Prod. färbt sich an der Luft sofort grün-schwarz. Die Rk. zwischen NaH u. Acetamid wird bei Ggw. von viel Toluol bei 40° vorgenommen u. die Temp. langsam bis etwa 100° gesteigert; die Verb. ist ein weißes Pulver. Bei Verwendung von wenig Toluol wird die Rk. sehr heftig. Benzamid u. andere Amide lassen sich in gleicher Weise in die Na-Verbb. überführen. Ebenso läßt sich die Mono- oder Dinatriumverb. von Harnstoff als weißes Pulver darstellen. Die Mono- oder Dinatriumverb. von Guanidin wird durch Umsetzung von Guanidinnitrat mit der entsprechenden Menge NaH bei Ggw. von Toluol oder Xylol gewonnen. Phthalimid wird durch langsames Erwärmen mit NaH in Paraffinöl auf 180° umgesetzt. Succinimid sowie Diacetamid oder Phenylthioharnstoff lassen sich ebenso bei Ggw. von Toluol oder Xylol in die Na-Verbb. überführen. (E. P. 293 040 vom 26/6. 1928, Auszug veröff. 22/8. 1928. D. Prior. 1/7. 1927.) ALTPETER.

Wilhelm Traube und Emil Hellriegel, Berlin, Darstellung von N-Monoalkyl-derivaten der Aminophenole. Thioharnstoffe der Aminophenole werden entschwefelt u. die erhaltenen Oxyarylcyanamide, mit oder ohne Ggw. von Lösungsmm., mit Alkylierungsmitteln umgesetzt; die entstandenen Oxyarylalkylcyanamide werden mit Säuren erhitzt, wodurch unter Abspaltung der CN-Gruppe Alkylaminophenole entstehen. Z. B. wird p-Aminophenolhydrochlorid mit KSCN in wss. Lsg. erhitzt, u. das entstandene p-Thiocarbamidophenol (vgl. B. 16. 1883. 375) in 20% iger KOH gel. Hierzu wird bei erhöhter Temp. Pb-Acetat zugesetzt. Nach Abtrennung vom PbS fällt bei Zusatz von Säuren Oxyphenylcyanamid C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sup>1</sup>(NH·CN)<sup>1</sup>, F. 265°, swl. in W., ll. in A. Durch Umsetzung mit CH<sub>3</sub>I in absol. alkoh. Lsg. bei Ggw. von Na-Äthylat entsteht Oxyphenylmethylecyanamid C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sup>1</sup>(N·CH<sub>3</sub>·CN)<sup>1</sup>, F. 133—134°, ll. in A. u. Ä., swl. in W. Durch Erhitzen mit 20% iger HCl oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> geht dieses in 1-Oxy-4-methylaminobenzol über. Die Methylierung läßt sich auch mit Dimethylsulfat oder Chlorsulfonsäureestern bzw. Estern der Arylsulfonsäuren durchführen. Ferner ist die Verseifung der Alkylcyanamidderiv. auch durch Erhitzen mit W. auf 150° möglich. In gleicher Weise wird m-Oxyphenylthioharnstoff durch Entschwefeln in 14% iger KOH bei 100° mittels PbO in m-Oxyphenylcyanamid, F. 137°, swl. in W., ll. in A., darauf mittels Dimethylsulfat in m-Oxyphenylmethylecyanamid, F. 135°, über-

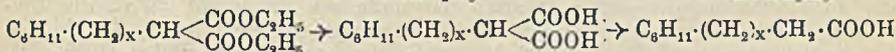
geführt, welches bei der Verseifung 1-Oxy-3-methylaminobenzol liefert. (F. P. 643 724 vom 10/11. 1927, ausg. 21/9. 1928. D. Prior. 15/11. 1926.) ALTPEYER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., Herstellung sauerstoffhaltiger Verbindungen durch Behandlung von Benzolkohlenwasserstoffen mit freier Kette von mindestens 2 Atomen Kohlenstoff mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen in Ggw. von Katalysatoren, vorzugsweise von Verbb. oder Oxyden der Schwermetalle. So erhält man z. B. aus Äthylbenzol bei 120° in Ggw. von Kupferoxyd oder Eisenoxyd Acetophenon (80%) u. Methylphenylcarbinol (20%) u. aus Isopropylbenzol Acetophenon (70%) u. Dimethylphenylcarbinol. (F. P. 646 087 vom 22/12. 1927, ausg. 7/11. 1928. D. Prior. 23/12. 1926.) ULLRICH.

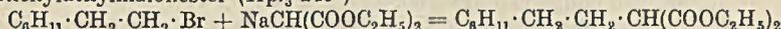
**Abbott Laboratories**, North Chicago (Illinois), übert. von: **Roger Adams** und **Glen Sefton Hiery**, Urbana, Illinois, Cyclohexyl-substituierte aliphatische Säuren der allgemeinen Form  $\text{CH}_2 \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} \right\rangle \text{CH} - (\text{CHY})_x - \text{COOZ}$  (Y = H, OH oder Halogen; X = 3 oder eine höhere Zahl; Z = H, Alkyl oder Metall). Die Säuren werden aus dem entsprechenden Bromid, z. B.  $\text{CH}_2 \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} \right\rangle \text{CH} - (\text{CH}_2)_x \cdot \text{Br}$  u. Na-Malonester hergestellt. Die Bromide werden aus den entsprechenden Alkoholen durch Umsetzung mit  $\text{PBr}_3$  erhalten, z. B. wird Cyclohexylbromid mit Mg in die Grignard-Verb.  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{MgBr}$  umgesetzt, die beim Behandeln mit  $\text{H} \cdot \text{CHO}$  in  $\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$  oder mit Äthylenoxyd in  $\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$  übergeht. Diese Alkohole werden mit Grignard-Reagens in die höheren Alkohole, bzw. Bromide übergeführt entsprechend den Gleichungen:



Die Cyclohexylalkylbromide setzen sich mit Na-Malonester weiter um:



1 Mol  $\beta$ -Cyclohexyläthylbromid u. 1 Mol Na-Malonester werden umgesetzt zu dem Cyclohexyläthylmalonester (Kp.<sub>3</sub> 140°)

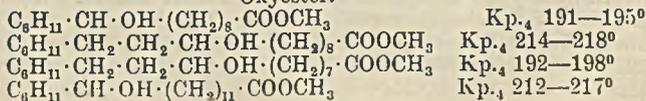


1 Mol dieses Esters wird mit 50%ig. h. Kalilauge während 8 Stdn. verseift u. die freie Säure (F. 129—130°) gewonnen, die beim Erhitzen auf 140—160° während 2—3 Stdn. in die  $\gamma$ -Cyclohexylbuttersäure (Kp. 133,5—134,5°; F. 29—30°) übergeht. In gleicher Weise wird das  $\gamma$ -Cyclohexylpropylbromid (Kp.<sub>4</sub> 77—79°),  $\delta$ -Cyclohexylbutylbromid (Kp.<sub>4</sub> 91—92°),  $\epsilon$ -Cyclohexylpentylbromid (Kp.<sub>4</sub> 113—114°), Cyclohexylhexylbromid (Kp.<sub>4</sub> 124—125°) zu der entsprechenden Carbonsäure mit 5—8 C-Atomen umgesetzt.

Säuren mit einer Seitenkette mit mehr als 8 C-Atomen werden erhalten durch Kondensation von Grignard-Reagens mit Aldehydsäureestern, die durch Ozonisation von Fettsäureestern, wie Ölsäure-, Undecylsäure- oder Erucasäuremethylester, erhalten werden. — Z. B. wird  $\frac{1}{2}$  Mol  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{MgBr}$  in trockenem Ä. gel. unter Rühren langsam bei  $-5^\circ$  zu 80 g Aldehydo-octylsäuremethylester, in Ä. gel., zugesetzt.

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{MgBr} + \text{OCH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOCH}_3 = \text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH} \cdot \text{OH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOCH}_3$   
1 Mol des  $\delta$ -Cyclohexyl- $\delta$ -oxy-nonylsäuremethylesters (Kp.<sub>5</sub> 186—192°) wird mit 0,5 Mol  $\text{PBr}_3$  zunächst  $\frac{1}{2}$  Stde. bei gewöhnlicher Temp. u.  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Dampfbad behandelt u. dabei die Bromverb.  $\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{CH} \cdot \text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOCH}_3$  erhalten. Durch Kochen des Esters mit alkoh. Kalilauge während 4 Stdn. wird die ungesättigte freie Säure erhalten  $\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{COOH}$ , die durch Hydrierung mit  $\text{H}_2$  in Ggw. von Pt in die gesätt. Cyclohexyl-nonylsäure  $\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{COOH}$  übergeführt wird. In gleicher Weise wurden als Zwischenprodd. hergestellt:

Oxyester.



## Oxysäuren.

|  |           |
|--|-----------|
| $C_6H_{11} \cdot CHOH \cdot (CH_2)_9 \cdot COOH$                       | F. 63—64° |
| $C_6H_{11} \cdot (CH_2)_2 \cdot CHOH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$        | F. 75—76° |
| $C_6H_{11} \cdot (CH_2)_2 \cdot CH \cdot OH \cdot (CH_2)_8 \cdot COOH$ | F. 58—59° |
| $C_6H_{11} \cdot CH \cdot OH \cdot (CH_2)_{11} \cdot COOH$             | F. 72—73° |

u. ebenso die Säuren:

|  |                         |               |
|--|-------------------------|---------------|
| $C_6H_{11} \cdot (CH_2)_9 \cdot COOH$    | Cyclohexyldecylsäure    | F. 52,5—53,5° |
| $C_6H_{11} \cdot (CH_2)_{10} \cdot COOH$ | Cyclohexylundecylsäure  | F. 58—59°     |
| $C_6H_{11} \cdot (CH_2)_{11} \cdot COOH$ | Cyclohexylduodecylsäure | F. 61,5—62°   |
| $C_6H_{11} \cdot (CH_2)_{12} \cdot COOH$ | Cyclohexyltridecylsäure | F. 63—64°     |

Die cyclohexylsubst. aliph. Säuren dienen als Heilmittel bei Lepra u. Tuberculose, da sie die säurefesten Bac. leprae u. Bac. tuberculosi zerstören. (A. P. 1 693 801 vom 24/7. 1926, ausg. 4/12. 1928.) M. F. MÜLLER.

**Hans Rupe**, Basel, Schweiz, Darstellung eines neuen basischen Derivates der Campherreihe.  $\beta$ -Camphenitrilsäureamid (vgl. C. 1900. II. 1178) wird mit alkoh. KOH am W.-Bad erwärmt, wobei Umlagerung zum Ketoimid des Camphersäureimids eintritt. Die neue Base, welche nach Abdest. des A., Ansäuern der mit W. verd. Mischung, Ausäthern u. nachfolgenden Zusatz von NaOH mittels  $CHCl_3$  extrahiert wird, ist ll. in k. W., wl. in Ä., l. in Bzn., sl. in  $CHCl_3$  u. A. Krystalle, F. 238°. Das Hydrochlorid ist in W. sl., F. 230°. Pikrat, gelbe Nadeln, F. 293°. Die Verb. soll zu therapeutischen Zwecken dienen. (Schwz. P. 126 677 vom 17/4. 1927, ausg. 2/7. 1928.) ALTPETER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. Main, Verfahren zur Herstellung von *o*-Aminodiaryläthern. *o*-Dinitroderiv. der Benzolreihe werden mit oder ohne Ggw. von Lösungsm. mit Alkaliphenolaten in Rk. gebracht u. die entstandenen *o*-Nitrodiaryläther der allgemeinen Zus.  $C_6H_4(NO_2) \cdot O \cdot R$  zu den entsprechenden Aminoderiv. reduziert. Z. B. wird ein Gemisch von 1,2-Dinitrobenzol u. *K*-Phenolat 1 Stde. am W.-Bad erhitzt. Der entstandene *o*-Nitrodiäthyläther, Kp.<sub>45</sub> 195—197°, ist ein gelbes Öl, welches durch Red. in *o*-Aminodiäthyläther übergeht, Krystalle aus Lg., F. 41°. In gleicher Weise wird aus 3,4-Dinitro-1-chlorbenzol u. *K*-Phenolat der 5-Chlor-2-nitrodiäthyläther erhalten, Krystalle aus A., F. 85°. Wird die Umsetzung in alkoh. Lsg. vorgenommen, so ist die Ausbeute fast quantitativ. Durch Red. mit Fe-Spänen u. verd. Eg. entsteht hieraus 5-Chlor-2-aminodiäthyläther, F. 40—41°, Krystalle aus Lg. Wird eine alkoh. Lsg. von 2,5-Dichlorphenol-Na u. 3,4-Dinitro-1-chlorbenzol am W.-Bad einige Zeit erwärmt, so entsteht 5,2',5'-Trichlor-2-nitrodiäthyläther, F. 97—98°, der durch Red. in 5,2',5'-Trichlor-2-aminodiäthyläther übergeht, F. 74—75°. In gleicher Weise lassen sich darstellen: 5-Chlor-2-nitrophenyl- $\beta$ -naphthyläther, F. 109—110°, dessen Red.-Prod. bei 108—109° schm.; 5,4'-Dichlor-2-nitrodiäthyläther, F. 80—81°. F. des Red.-Prod. 76—77°. Nach dem Verf. lassen sich allgemein Dinitroderiv. der Benzolreihe, wie z. B. 3,4-Dinitrotoluol mit arom. Hydroxyverb. wie Kresolen, Dioxybenzolen u. deren Monoalkyläthern oder Oxyanthracen kondensieren. (F. P. 645 963 vom 20/12. 1927, ausg. 6/11. 1928. D. Prior. 24/12. 1926.) ALTPETER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. Main, Herstellung von Aminonaphtholäthern. Oxynaphthalincarbonsäureamide werden mit Alkylierungsmitteln behandelt u. die erhaltenen Naphtholäthercarbonsäureamide dem HOFMANN'Schen Abbau unterworfen. Z. B. wird 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäureamid in verd. NaOH mit Dimethylsulfat versetzt, die Lsg. 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen scheidet sich 2-Methoxynaphthalin-3-carbonsäureamid aus, farblose Nadeln aus  $CH_3OH$ , F. 170°. Das Amid wird in  $CH_3OH$  gel. u. NaOCl-Lsg. zugegeben. Nachdem vollständige Lsg. eingetreten ist, wird konz. NaOH zugesetzt u. der  $CH_3OH$  abdest. Aus dem Rückstand wird nach Verdünnen mit W. das gebildete 2-Methoxy-3-aminonaphthalin erhalten, Krystalle aus Lg., F. 107°. Die rohe Base wird über das Hydrochlorid gereinigt. Ebenso wird 1-Oxynaphthalin-2-carbonsäureamid mittels *p*-Toluolsulfonsäureäthylesters in die Äthoxyverb. umgewandelt (gelbliche Krystalle, F. 154°), welche mit NaOCl 1-Äthoxy-2-aminonaphthalin liefert, farblose Blättchen aus verd. A., F. 48—49°. Wird 2-Oxynaphthalin-6-carbonsäureamid (dargestellt aus dem Säurechlorid u.  $NH_3$ , farblose Blättchen, F. 209°) mit Benzylchlorid in verd. NaOH 2 Stdn. erhitzt, so entsteht 2-Benzoyloxynaphthalin-6-carbonsäureamid, farblose Nadeln aus verd. Eg., F. 198°, welches beim Abbau 2-Benzoyloxy-6-aminonaphthalin liefert, farblose Krystalle aus Toluol, F. 198°. In gleicher Weise geht 2-Methoxynaphthalin-6-carbonsäureamid (farblose Krystalle aus verd. A., F. 224°) in 2-Methoxy-6-aminonaphthalin über, farblose

Nadeln aus Lg., F. 156—157°. (F. P. 646 576 vom 30/12. 1927, ausg. 13/11. 1928. D. Prior. 3/1. 1927.)

ALTPETER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von organischen Basen*, insbesondere von Gemischen Äthylaminen, H-reichen cycl. Basen u. Methylpyridinen, durch Überleiten eines NH<sub>3</sub>- u. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Gasgemisches bei 280—350°, eventl. unter Zusatz eines Verdünnungsgases über einen Katalysator, bestehend aus einem anorgan. Salz, das mit NH<sub>3</sub> eine Additionsverb. zu bilden vermag, z. B. Metallchloride. Der Katalysator wird hergestellt durch Tränken von Bimsstein, Asbest oder Koks, die bei 500—600° getrocknet werden, mit einer wasserfreien methyl- oder äthylalkoh. Lsg. eines Metallchlorids, z. B. ZnCl<sub>2</sub> oder äquimol. Mengen ZnCl<sub>2</sub> u. FeCl<sub>3</sub> oder von CdCl<sub>2</sub> u. CuCl<sub>2</sub>, Verdampfen des Lösungsm. u. eventl. Behandlung der M. mit NH<sub>3</sub> bei gewöhnlicher oder erhöhter Temp. — Z. B. werden 400 l NH<sub>3</sub> in der Stde. über den Katalysator geleitet u. 10 l NH<sub>3</sub> u. 10—20 l C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> werden zu dem Gasstrom zugesetzt, berechnet auf jede 10 l Gas, die nach dem Passieren des Katalysatorapp. abgezogen werden. Das abziehende Gas, das durch Köhlen von den fl. Prodd. getrennt wird, enthält neben NH<sub>3</sub> etwas H<sub>2</sub> u. schwere KW-stoffe. Die fl. Prodd. enthalten 15—20% Diäthylamin, 5—6% Triäthylamin u. H-reiche cycl. Basen, 60—65% α- u. β-Methylpyridin u. 10—12% höhere Methylpyridine u. mehrkernige Basen. (E. P. 233 163 vom 5/1. 1928, Auszug veröff. 29/2. 1928. Prior. 5/1. 1927.) M. F. MÜLLER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Denaturieren von Alkohol* mittels Steinkohlenteerpyridinfraktionen (Kp. oberhalb 120°), die in W. wenig l. sind, oder in W. wenig l. Pyridin homologen, die synthet. aus Crotonaldehyd, Acetylen oder Paraldehyd u. NH<sub>3</sub> gewonnen werden. Diese Prodd. werden für sich oder gemischt mit gewöhnlich in W. l. Pyridinen verwendet. — Z. B. werden 1000 ccm A. mit 5 ccm Pyridinbasen (Kp. oberhalb 120°), erhalten nach E. PP. 146869 u. 233163 (vgl. vorst. Ref.) denaturiert. (E. P. 298 611 vom 11/10. 1928, Auszug veröff. 5/12. 1928. Prior. 12/10. 1927.) M. F. MÜLLER.

**Rudolf von Wülfing**, Berlin, *Herstellung von 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure*. Die bei der Herst. von 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure aus Isatin u. Acetophenon auftretende Bldg. von Nebenprodd., welche den F. stets um 3—4° herunterdrücken, wird dadurch vermieden, daß Alkalidisulfitverb. des Isatins verwendet werden. Z. B. werden 28,4 Teile *Isatin-Natriumdisulfit* in 60 Teilen h. W. gel., eine Lsg. von 33 Teilen NaOH in 25 Teilen W. zugesetzt u. unter Rühren u. Erhitzen am W.-Bad 12 Teile *Acetophenon* zugegeben. Die Schmelze wird in ca. 400 Teilen h. W. gel., mit verd. HCl neutralisiert, filtriert u. mit Eg. oder HCl gefällt. Die so erhaltene *2-Phenylchinolin-4-carbonsäure* hat nach Waschen mit W. u. Trocknen den richtigen F. (212 bis 213°). An Stelle der kristallisierten Isatindisulfitverb. läßt sich auch eine konz. wss. Lsg. von Isatin u. NaHSO<sub>3</sub> verwenden. (E. P. 283 822 vom 23/9. 1927, ausg. 9/2. 1928.)

ALTPETER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *übert. von Angelo Knorr*, Berlin, und *Gerhard Steimmig*, Ludwigshafen a. Rh., *Herstellung von Diozan*. Verb. der Zus. HO·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·OR, wo R ein einwertiges Radikal, wie H, —CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·OH u. —CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·OR (Alkyl), bedeutet, werden in Ggw. eines Katalysators, wie H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, erhitzt. In dem Maße, wie *Diozan* der nebenst. Zus. überdest., wird *Glykol* oder *Dihydrodiäthylxyd* oder *Dihydrodiäthylxyd-monoäthyläther* zugegeben. (A. P. 1 681 861 vom 6/8. 1926, ausg. 21/8. 1928. D. Prior. 23/12. 1924.)

ULLRICH.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. Main, *Kondensationsprodukte der Benzodiazinreihe*. *2,4-Dichlorchinazolin* wird mit organ. Verb. in Rkk. gebracht, welche ein oder mehrere reaktionsfähige H-Atome an N, S oder O gebunden enthalten. Eine Lsg. von 1 Mol *2,4-Dichlorchinazolin* (I) in Aceton wird bei 65° zu einer wss. Lsg. von *1-Amino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure* (saurer Na-Salz, 2 Mol) u. *Na-Acetat* zugetropft, 2 Stdn. auf 70° erwärmt, darauf das Aceton abdest. u. die Temp. auf 100° bis zum Verschwinden der Sulfonsäure gesteigert. Durch Auswaszen wird das Na-Salz des Kondensationsprod. als gelblichgrauer Nd. abgeschieden, ll. in W. mit gelber Färbung, kuppelt mit 2 Mol. Diazoverb. Ebenso läßt sich I mit *2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure*, *2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure*, *1-Amino-8-oxynaphthalin-4-sulfonsäure* u. ähnlichen kondensieren; die so erhaltenen Verb. enthalten den Naphthalinrest über das N-Atom mit dem Chinazolinrest verbunden. Die Amino-oxynaphthaline können auch am N-Atom durch Alkyl oder Benzoyl substituiert sein,

wie etwa 3'-Aminobenzoyl-2-amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure. Eine wss. Suspension von I wird mit einer Lsg. von 4-Nitro-1-aminobenzol-3-sulfonsäure (Na-Salz, 1 Mol.) bei 45° verrührt, bis keine freie Sulfonsäure mehr nachzuweisen ist. Die gegen Lackmus saure Lsg. wird in eine 70—85° h. neutrale Lsg. des Na-Salzes der gleichen Sulfonsäure (1 Mol.) eingetropfelt. Nach Erkalten u. Ansäuern gegen Kongo wird das Kondensationsprod. ausgesalzen. Rötliches Pulver, l. in W. mit gelber Farbe. Durch Red. mit Fe u. Eg. werden die Nitrogruppen zu Aminogruppen reduziert. Letztere Verb. entsteht auch durch Kondensation von I mit 1,4-Diaminobenzol-3-sulfonsäure. Ebenso läßt sich 1,3-Diaminobenzol-4-sulfonsäure zur Kondensation verwenden; auch Aminozoverbb. sind zur Umsetzung mit I geeignet. Zu einer konz. Lsg. von 2 Mol. des sauren Na-Salzes der 5-Sulfinsäure-2-oxylbenzol-1-carbonsäure wird bei 60° I (1 Mol.) langsam zugesetzt u. unter Rühren auf 100° erhitzt. Das Kondensationsprod., in welchem die beiden Bzl.-Reste über die SO<sub>2</sub>-Gruppe mit dem Chinazolinrest verknüpft sind, ist ein farbloses Pulver, ll. in Alkalien. 5-Amino-2-oxylbenzol-1-carbonsäure wird in W. suspendiert u. mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bis zur schwach sauren Rk. versetzt. Unter Rühren wird I u. Aceton zugesetzt u. die Temp. auf 85° gesteigert. Die Verb. wird durch Ausalzen als grünlich-graues Pulver erhalten, wl. in k. W. — 1-Aminoanthrachinon u. I werden in Nitrobenzol gel. u. auf 185° erhitzt bis zur beendigten HCl-Abspaltung. Beim Erkalten kristallisiert die neue Verb. aus, rote Krystalle, F. über 265°. In gleicher Weise lassen sich andere Amino- oder Oxyanthrachinonderivv. kondensieren, wie 1-Amino-4-benzoylaminoanthrachinon oder 1-Amino-5-benzoylaminoanthrachinon. — Das Kondensationsprod. aus I u. Anilin, durch Erhitzen beider in Toluol unter Zusatz von W-freiem Na-Acetat auf 95° u. nachfolgendes Umlösen aus Eg., bildet farblose Krystallbüschel. In gleicher Weise lassen sich Homologe oder Substitutionsprod. des Anilins sowie Aminonaphthalinderivv. umsetzen, auch aliphat. Amine wie 1-Dimethylamino-2-äthylaminoäthyl NHC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·[CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Das Kondensationsprod. von I mit Phenol, dargestellt durch Eintragen von I in Na-Phenolat in Phenol bei 130 bis 140° unter Rühren, Verd. der erkalteten M. mit Ä. u. Umkrystallisieren aus Eg., bildet farblose, rhomboedr. Krystalle. — 4-Mercapto-1-methylbenzol u. I werden bei Ggw. von Na-Acetat zusammengeschmolzen, wobei die Temp. von 70° auf 115° steigt. Das Prod. bildet weiße Nadeln (aus Eg.). — 1-Oxynaphthalin u. Na-Acetat werden auf 105° erhitzt u. I anteilsweise zugegeben. Die Rk. tritt plötzlich ein. Es wird noch einige Zeit unter Rühren auf 130—140° erwärmt u. das Rk.-Prod. nach Verd. mit Ä. abfiltriert u. aus Nitrobenzol umkrystallisiert; mkr. rötliche Nadeln, unl. in W., wird durch Erhitzen mit verd. HCl gespalten. (F. P. 645 585 vom 12/12. 1927, ausg. 27/10. 1928. D. Prior. 13/12. 1926.)

ALTPETER.

**Fritz Hefti**, Altstetten, Schweiz, *Derivate der Barbitursäure*. Alkalisalze von in 5-Stellung monosubstituierten Barbitursäuren werden mit Alkylhalogeniden unter Druck u. Zusatz geringer Mengen einer organ. Base erhitzt. Z. B. werden zur Darst. von Phenyläthylbarbitursäure gleiche Teile phenylbarbitursaures Kalium u. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br unter Zusatz von  $\frac{1}{50}$  Teil Pyridin im Autoklaven 7 Stdn. auf 170—180° erhitzt; der Überschuß an C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br wird entfernt u. der Rückstand aus h. W. umkrystallisiert. Wendet man an Stelle des C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br Allylbromid an, so entsteht Phenylallylbarbitursäure, F. 155°, l. in 40 Teilen sd. W. oder ca. 1000 Teilen k. W., sl. in A., Ä., ll. in h. Bzl. Isopropylallylbarbitursäure wird aus isopropylbarbitursaurem Natrium u. Allylbromid auf gleiche Weise erhalten. (Schwz. P. 127 126 vom 14/3. 1927, ausg. 16/8. 1928.) ALTP.

**Abbott Laboratories**, North Chicago, übert. von: Ernest H. Volwiler, Highland Park, Illinois, V. St. A., *Butylallylbarbitursäure*. n-Butylbarbitursäure wird in der äquivalenten Menge 30%ig. NaOH gel., filtriert u. Allylbromid zugesetzt. Die Mischung wird 48 Stdn. gerührt, worauf die gebildete n-Butylallylbarbitursäure abgesaugt wird. Weiße Krystalle aus verd. A. oder W., F. 128°, wl. in W., ll. in A. u. Ä. (A. P. 1 636 201 vom 16/7. 1926, ausg. 19/7. 1927.)

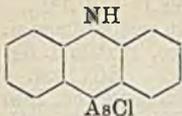
ALTPETER.

**Naamlooze Vennootschap Societeit voor Chemische Industrie „Katwijk“**, Holland, *Gewinnung von Theobromin aus Naturstoffen*, wie z. B. Kakaoschalen, dad. gek., daß die zerkleinerten Ausgangsmaterialien mit Erdalkalihydroxyd unter Zusatz von wenig W. zu einem noch trockenen Pulver vermisch, einige Stdn. sich selbst überlassen u. hierauf mit W. verd. werden; aus der so erhaltenen Lsg., deren Filtration besonders leicht von statten geht, wird das Theobromin in üblicher Weise abgeschieden. (Hierzu vgl. auch MAUERSBERGER, C. 1928. I. 1708.) (E. P. 287 507 vom 21/3. 1928, Auszug veröff. 16/5. 1928. Holl. Prior. 22/3. 1927.)

ALTPETER.

Donald B. Bradner, Gordon Heights, Delaware, V. St. A., *Reinigung von Diphenylaminchlorarsin*. Das nach dem üblichen Verf. durch Krystallisation aus Xylol oder anderen organ. Lösungsm. gereinigte *Diphenylaminchlorarsin* nebst. Zus. ist nicht genügend rein u. gibt mit rauchlosem Pulver keine haltbaren Mischungen. Ein von Verunreinigungen völlig freies Prod. wird folgendermaßen erhalten: *Diphenylamin* wird auf 160—190° erhitzt u.  $AsCl_3$  (10% Überschuß) langsam zugegeben. Die Temp. wird 5 Stdn. auf 190—250° gehalten, der

Rest des  $AsCl_3$  abdest. u. das Rk.-Prod. in W. eingetragen, wobei mit Luft gerührt wird; die Wäsche wird 3mal wiederholt, wobei insgesamt 30 Teile W. auf 1 Teil der Verb. angewendet werden. Bei zu langer Berührung des Prod. mit W. tritt Hydrolyse zu *Diphenylaminarsinoxyd* ein, welches jedoch ebenfalls Reizwrkg. besitzt u. haltbar ist. (A. P. 1 696 539 vom 25/6. 1925, ausg. 25/12. 1928.)



ALTPETER.

Wellcome Foundation Ltd., London, und Geoffrey Millward Timmis, Dartford, Kent, England, *Herstellung von reinem Ergotoxin*. Wird bei der Fällung von *Ergotoxin* aus Lsgg. seiner Salze starkes Alkali wie NaOH oder  $Na_2CO_3$  verwendet, so tritt leicht Bldg. von *Ergotin* ein; vermieden wird diese bei Anwendung von schwachen Alkalien wie  $NaHCO_3$ ,  $Na_2B_4O_7$ . Das so erhaltene *amorphe Ergotoxin* läßt sich durch Umkrystallisieren aus Bzl. u. anderen KW-stoffen in krystallin. Form erhalten. Sechseckige Prismen, mit 2 Moll. Bzl. krystallisierend,  $[\alpha]_D^{20} = -156^\circ$ ; (0,6% ig. Lsg. in  $CHCl_3$ ). Die von Bzl. freie Base zeigt  $[\alpha]_D^{20} = -195^\circ$ . (E. P. 286 400 vom 23/12. 1926, ausg. 29/3. 1928.)

ALTPETER.

Wellcome Foundation Ltd., London, und Geoffrey Millward Timmis, Dartford, Kent, England, *Lösliche Salze des Ergotoxins*, dad. gek., daß *Ergotoxin* u. *Methansulfonsäure* in  $CH_3OH$  oder A. gel. u. das Salz durch Abkühlen oder Zugabe von Ä. abgeschieden wird; F. 214°. Das in gleicher Weise erhaltene Salz der *Äthansulfonsäure* schmilzt bei 209°. Beide sind ll. in W. (E. P. 286 582 vom 23/12. 1926, ausg. 29/3. 1928.)

ALTPETER.

Eberhard von Ammon, Budapest, und Kálmán Szombathy, Rakospalota, Ungarn, *Gewinnung von Lupanin*. Lupinensamen werden mit Salzlsgg. solcher Konz. extrahiert, daß die Eiweißstoffe ungel. bleiben, während die Alkaloide (Bitterstoffe) in Lsg. gehen; geeignet sind Lsgg. von  $NaCl$  (15% ig),  $Na_2SO_4$  (24% ig),  $MgSO_4$  (21% ig) u. besonders  $CaCl_2$  (7½% ig). — Z. B. werden *Lupinensamen* zuerst in 24% ig.  $CaCl_2$ -Lsg. 1—2 Stdn. eingeweicht, hierauf mit W. verd., wobei wenig konz. HCl zugesetzt wird. Die Mischung wird nach 5—6stdg. Rühren filtriert u. der Preßrückstand nochmals mit  $CaCl_2$ -Lsg. ausgezogen. Der Filterkuchen wird in der Presse mit etwa 80° w. W. nachgewaschen u. ist frei von Alkaloiden. Die Lsg. der Alkaloide wird mit  $H_2SO_4$  versetzt, bis keine Trübung mehr eintritt, hierauf filtriert, das Filtrat alkal. gemacht u. das *Lupanin* mit Bzl. extrahiert. Das aus der Bzl.-Lsg. erhaltene *Lupanin* hat den F. 99°. Das Hydrochlorid des *rechtsdrehenden Lupanins* ist in  $CHCl_3$  l., während das des *l-Lupanins* unl. ist. Letzteres ist wirksamer. *Lupanin* findet Verwendung in der *Therapie* u. besitzt gewisse Bedeutung für das *Fleischergewerbe*, da es tier. Därme glatt macht. (E. P. 288 637 vom 12/4. 1928, Auszug veröff. 7/6. 1928. D. Prior. 14/4. 1927.)

ALTPETER.

## X. Farben; Färberei; Druckerei.

L. J. Hooley, *Die Farbstoffindustrie der Welt*. Übersicht. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 5. 6—8. Jan.)

JUNG.

Kurt Scholl, *Untersuchungen über die Ursache des Nuancenumschlags einiger Naphthol AS-Kombinationen bei Einwirkung feuchter und trockener Hitze*. Verss. lassen erkennen, daß für die Aggregation der Farblackteilchen u. die damit verbundene Nuancenänderung nur W., schon in Spuren, gewissermaßen als Koagulationsmedium nötig ist. Bei Einw. trockener Hitze auf Naphthol AS-Färbungen beruht die Nuancenänderung auf einer Sublimation des Farblackes u. einer Teilchenverkleinerung. (Melliands Textilber. 9. 1002—04. Dez. 1928.)

SÜVERN.

R. Schmidt, *Über die Kontrolle der Temperaturen bei der Behandlung von Textilien*. Die Wichtigkeit genauer Temperaturkontrolle wird betont. Angaben über das Bleichen von Baumwolle. (Rev. gén. Matières colorantes, Teinture etc. 1928. 381—82. Dez. Nach Textilchemiker u. Colorist 1928. Nr. 8.)

SÜVERN.

**Thomas B. Everist**, *Modernisiertes Bleichen, Färben und Fertigmachen*. Die Einrichtungen der Harman Bleachery Company, Philadelphia, sind beschrieben. (Amer. Dyestuff Reporter 17. 805—08. 849. 24/12. 1928.) SÜVERN.

**L. Voigt**, *Das Bleichen der Wolle*. Angaben über das Arbeiten mit gasförmigem u. wss. SO<sub>2</sub>, mit KMnO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u. das Bleichen in App. (Ztschr. ges. Textilind. 31. 903—04. 19/12. 1928.) SÜVERN.

**Fuchs**, *Wasserstoffsperoxyd*. Angaben über die Eig. der Handelsmarken, ihre Anwendung u. das Bleichen mit Perverbb. (Ztschr. ges. Textilind. 31. 885—87. 906—07. 19/12. 1928.) SÜVERN.

**W. Trautmann**, *Zur Kenntnis der Schlichterei*. (Ztschr. ges. Textilind. 31. 887 bis 888. 12/12. 1928. — C. 1929. I. 1272.) SÜVERN.

**Friedrich C. Jacoby**, *Einige Studien an Färbebadern*. (Vgl. C. 1929. I. 1272.) Diejenigen Netzmittel, welche vorzugsweise die Oberflächenspannung erniedrigen, lassen auch noch bei längerer Färbedauer eine verhältnismäßig größere Farbstoffaufnahme zu. Diejenigen Netzmittel hingegen, welche besonders eine Verfeinerung im kolloidalen Zustande des Farbstoffes erzeugen, weisen Kurven auf, die nach anfänglich raschem Anstieg bei längerer Färbedauer nur noch wenig zunehmen. Beim Türkischrotöl würde die Kurvengestalt vorzugsweise durch die Oberflächenspannung, beim Novocarnit durch die Verfeinerung im kolloidalen Zustande bedingt werden. Die Auswertung dieser Feststellungen für den Mechanismus des Färbvorganges wird erörtert. (Leipziger Monatsschr. Textil-Ind. 43. 527—31. Dez. 1928. Berlin-Dahlem.) SÜVERN.

**Tede**, *Färben von Bembergseide*. Angaben über die Anwendung der verschiedenen Farbstoffe sowie eine Methode zur Ermittlung des Egalisiervermögens. (Melliands Textilber. 9. 993—94. Dez. 1928.) SÜVERN.

**Haller**, *Untersuchungen über Druckfarbenverdickungen*. (Forts. u. Schluß zu C. 1929. I. 442). Zur Erklärung der Vorgänge beim Zeugdruck wird hervorgehoben: 1. die ausgesprochene Neigung zur Membranbildg. bei der Bldg. von Ndd. innerhalb der Verdickungsmassen, 2. die auffallende Erscheinung rhythm. Niederschlagsbildg., 3. die nahezu ausnahmslose Anordnung der feinen Niederschlagsteilchen zu feiner Netzstruktur, 4. die Beobachtung, daß Verdickungsmassen nicht als Schutzkolloide wirken, sondern an u. für sich sehr stabile Suspensionen, ja auch typ. Sole zur Agglutination der Teilchen veranlassen. Die Wichtigkeit der Membranbildg. wird an Beispielen erläutert. Holt das Gewebe beim Drucken die Farbe aus der gravierten Druckwalze heraus, so beginnen die capillaren Kräfte der Verdickungsmasse denjenigen der Stoffbahn entgegenzuwirken. Die farbbildenden Stoffe werden an den durch das Muster bestimmten Stellen festgehalten. Bei dem folgenden Trocknen bildet sich die oben erwähnte Membran. Die farbbildenden Körper, auch schon gewisse Anteile an gebildetem unl. Farblack sind homogen in der Membran, welche an den bedruckten Stellen des Gewebes eine gewisse, von der Konsistenz der Druckfarbe u. der Tiefe der Gravur abhängige Mächtigkeit besitzt, verteilt. Der Fixierungsprozeß durch Dämpfen vollendet nun zunächst die Pigmentbildg. aus den farbbildenden Stoffen, wobei gleichzeitig die Wanderung des Lackes auf das Substrat, die Cellulose, durch einen Adsorptionsvorgang vollendet wird. Es wird weiter erklärt, warum Stärke sich zum Verdicken wenig eignet u. Mischungen von Stärke u. Traganth oder Gummi gut brauchbar sind. (Melliands Textilber. 9. 997—1000. Dez. 1928.) SÜVERN.

**Leo Kollmann**, *Der Zinkstaub im Ätzdruck und direkten Druck*. Die Ergebnisse von Unters. über den Chemismus der Reduktionsvorgänge bei der Anwendung von Zn-Staub werden mitgeteilt. Für direkten Druck kommt der Zn-Staub wohl nur für die Fixierung von Küpenfarben in Betracht, er hat aber nicht die Bedeutung wie im Ätzdruck. (Melliands Textilber. 9. 1008—12. Dez. 1928. Wien.) SÜVERN.

**William Bennett**, *Das Bedrucken von Celluloseacetatseidengeweben*. (Vgl. C. 1928. II. 2406.) Angaben über direkten Druck, S. R. A.-Farben, Drucken mit Setacyl- u. Küpenfarben, Ätzen. (Rev. gén. Matières colorantes, Teinture etc. 1928. 382—85. Dez.) SÜVERN.

**C. P. van Hoek**, *Die Weißpigmente und ihr Verhalten gegenüber ultravioletten Strahlen*. I.—IV. Mitt. Vf. bespricht den Einfluß ultravioletten Strahlen auf Bindemittel (Leinöl, Öl- u. Celluloselackschichten), die Einw. auf trockene Weißpigmente, auf Pigment-Bindemittel-Systeme, sowie den zerstörenden Einfluß ultravioletten Strahlen auf Anstriche. Literaturübersicht u. umfangreiches Tabellenmaterial vgl. Original. (Farben-Ztg. 34. 833—34. 895—96. 954—56. 1006—09. 1068. Febr. Hilversum.) SIEBERT.

**Hans Wagner und Josef Kesselring**, *Einige Beobachtungen an Terra di Siena*. Die untersuchte *Terra di Siena* enthielt keine Spur  $\text{SO}_4$ , dagegen wurden bei der mkr. Unters. Rhomboeder mit ausgeprägter Zonarstruktur beobachtet, welche sich als Dolomit erwiesen. In diesen wurde Fe nachgewiesen, während der Nachweis von Mn nicht gelang. Die Dolomitkrystalle sind für das farbtechn. Verh. von wesentlicher Bedeutung. (Ztrbl. Mineral., Geol. Paläont. Abt. A. 1928. 428—31. Württ. staatl. Kunstgewerbeschule.)

ENSZLIN.

**G. C.**, *Neues Verfahren zur Herstellung von Eisenoxydrot*. Beschreibung des Verf. von NEILL (vgl. E. P. 251 310; C. 1926. II. 1314), das auf dem Pulverisierungsverf. durch Zerstäubung von Fll. nach REAVALL beruht. (Rev. Produits chim. 31. 878—79. 31/12. 1928.)

JUNG.

—, *Neue Farbstoffe und Musterkarten*. Die Gesellschaft für chemische Industrie in Basel bezeichnet die licht-, wasser-, wasch-, trag- u. wettrechten Farbstoffe der Ciba- u. Cibanonreihe mit (P) (perfekt). *Cibanongelb 2GR* (P) ist ein neuer Küpenfarbstoff von hervorragender Echtheit.  $\frac{1}{2}$  *Cibanonorange 2R* (P) wird besonders für Garne für den Buntbleichartikel empfohlen. Bei *Tuchechtbrillantrot 2B* u. *4B* derselben Firma wird auf die gute Wasch- u. Dekaturechtheit sowie die verhältnismäßig gute Walkechtheit hingewiesen. *Cibaceldiazoschwarz BN Teig doppelt* u. *BBN Teig doppelt* sind neue Acetatseidenfarbstoffe. *Alizarinechtblau BBG* derselben Firma wird für lichtechte Wollfärbungen für Stück u. Garn empfohlen. *Diazoechtgrün GL pat.* dient zum Färben von pflanzlichen Fasern, entwickelt wird mit  $\beta$ -Naphthol. *Alizarinsaphirblau 3G* eignet sich besonders für die Stückfärberei von Damastoffen, auch für Wollgarnfärberei u. als Nuancierfarbstoff für Cr-Farben. Neue Musterkarten der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel zeigen neue Chlorantlichtfarbstoffe, diese Farbstoffe auch auf Papier, ferner Direktfarbstoffe, Tuchehtfarbstoffe u. andere wasserechte Farbstoffe auf Seidenstück, weiter lichtechte Färbungen auf Velourhüten, die Säurefarbstoffe im Wolldruck, lichtechte Modenüancen auf Damentuch, hergestellt mit *Neolanblau GG* u. licht-, schweiß-, trag- u. seewasserechte *Neolanmarineblau* auf Herrenstückware. Musterkarten zeigen ferner *Cibanaphthol RP* im Druck, *Chromdruckgrau B*, *Cibanonbraun BG* (P), *Cibanonbraun GR* (P) u. *Cibanonolive RR* (P). (Leipziger Monatsschr. Textil-Ind. 43. 532 bis 533. Dez. 1928.)

SÜVERN.

—, *Neue Farbstoffe, chemische Präparate und Musterkarten*. Der *Galvisanlack* der Lackfabrik Gebr. EISENSTÄDTER, Wien, wird zum Aufbringen farbiger Streifen auf Spulen empfohlen. — *Guineabraun GRL pat.* der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft ist ein neuer einheitlicher saurer Wollfarbstoff mit gutem Egalisierungsvermögen u. guter Lichtechtheit, er kommt auch für Wolldruck in Betracht. Zwei neue Prodd. der Naphthol-AS-Klasse sind *Naphthol-AS-OL* u. *Echtrotsalz RC*, bei ersterem wird die Haltbarkeit der Bäder besonders hervorgehoben, die Kombination mit Echtrotsalz RC gibt ein leuchtendes blautichiges Rot von vorzüglicher Natronlaugekochechtheit. *Siriusgrün BL* derselben Firma dient in erster Linie zum Färben von Baumwolle u. Kunstseide, eignet sich aber auch für erschwerte u. nicht erschwerte Seide. Eine Musterkarte der Firma zeigt beliebte Modetöne auf leichten Wollstückwaren. — Die Gesellschaft für chemische Industrie in Basel macht auf eine neue Marke ihrer sauren Alizarinfarbstoffe, das *Alizarinechtblau BBG* aufmerksam, es kommt für Wolle u. Seide in Betracht, die gute Nachtfarbe wird betont. Eine neue Marke der Diazoechtfarbeneihe derselben Firma ist *Diazoechtgrün GL pat.*, vorzugsweise zum Färben pflanzlicher Fasern bestimmt. Eine Musterkarte der Firma zeigt die *Patentphosphine* auf Baumwollgarn, Baumwollstück u. Seidenstück, auch direkte Drucke auf Seide u. Baumwolle sowie Buntätzdruck auf gefärbter Seide u. gefärbter Baumwolle. (Melliands Textilber. 9. 1019. Dez. 1928.)

SÜVERN.

— *Hochfeuerfeste Anstrichmassen*. Nach Schilderung der Anforderungen an solche Anstrichmittel werden folgende Erzeugnisse der Stettiner Schamottefabrik empfohlen: Zirkol (zirkonhaltig, Demantit (korundhaltig) u. Silbid (Silhaltig). (Feuerfest 5. 6. Jan.)

SALMANG.

**R. Cunz und R. Lassé**, *Die Analysenquarzlampe im Färbereilaboratorium*. Die Anwendbarkeit der Lampe zum Nachweis von Farbstoffen, zur Unters. von Ölflecken, zur Beurteilung der Reibechtheit von Färbungen, zur Identifizierung von Pflanzen-

schleimflecken in gebleichter Baumwollware sowie zur Prüfung matter Stellen in Kunstseidentrikots ist besprochen. (Melliands Textilber. 9. 985—86. Bürglen, Schweiz, Dez. 1928.) SÜVERN.

**A. Klughardt**, *Die Farbmessung am Stufenphotometer*. Die wesentlichsten Vorbedingungen für die richtige Messung sind erläutert. (Melliands Textilber. 9. 1004—08. Dez. 1928. Dresden.) SÜVERN.

**Noel D. White**, *Prüfen, Mischen und Anwenden von Farbstoffen*. Mit einfachen Mitteln durchführbare Prüfungsmethoden sind geschildert. (Cotton 93. 203—05, 220. Dez. 1928.) SÜVERN.

**Percy H. Walker** und **E. F. Hickson**, *Schnellprüfung organischer Schutzanstriche*. (Bureau Standards Journ. Res. I. 1—19. 1928. — C. 1928. II. 605.) SALMANG.

**C. A. Gruschwitz A.-G.**, Olbersdorf, Sa., *Verfahren und Vorrichtung zum Entlaugen von mercerisierten Geweben*, dad. gek., daß die beiderseitigen Gewebeleisten nach Verlassen der Spannketten durch besondere Leistenquetschvorr. ausgequetscht u. danach h. abgespritzt werden, worauf die übliche Weiterbehandlung der Gesamtgewebebreite erfolgt. 2. Vorr. zur Ausführung des Verf. nach Anspruch 1, dad. gek., daß vor dem üblichen Hauptquetschwerk für die ganze Gewebebreite an beiden Seiten der Maschine zur Einw. auf die Gewebeleisten besondere Leistenquetschwalzen u. Leistenpritzrohre angeordnet sind. (D. R. P. 470 922 Kl. 8 a vom 17/9. 1926, ausg. 2/2. 1929.) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Paul Nawisky**, Ludwigshafen a. Rh., und **Fritz Helwert**, Mannheim), *Erzeugung von echten gelben Färbungen*. (D. R. P. 466 810 Kl. 8 m vom 8/12. 1926, ausg. 11/10. 1928. — C. 1928. II. 2753 [E. P. 292 658].) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hermann Wagner**, Bad Soden, **Heinz Eichwede** und **Erich Fischer**, Frankfurt a. M.-Höchst), *Färben von gemischten Geweben aus Wolle und Seide*. (D. R. P. 467 037 Kl. 8 m vom 23/3. 1926, ausg. 15/10. 1928. — C. 1927. II. 331 [E. P. 267 985].) FRANZ.

**British Celanese Ltd.**, London, übert. von: **H. Platt**, Cumberland, V. St. A., *Färben und Drucken von Celluloseestern oder -äthern*. Man behandelt die ganz oder teilweise aus Celluloseestern oder -äthern bestehenden Gewebe vor dem Bedrucken mit einer Lsg. eines bas. Metallsalzes, bas. Al-Acetate, oder mit einer organ. Säure, Ameisen-, Essigsäure. Man tränkt ein Gewebe aus Celluloseacetat u. Baumwolle mit einer Lsg. von bas. Al-Acetate, trocknet u. bedruckt dann. (E. P. 299 849 vom 30/10. 1928; Auszug veröff. 28/12. 1928. Prior. 2/11. 1927.) FRANZ.

**Société Chimique des Usines du Rhône**, Frankreich, *Färben von Celluloseestern, welche zur Herstellung plastischer Massen verwendet werden sollen*. Man löst den Celluloseester u. erzeugt in der Lsg. den Farblack, z. B. durch Vermischen einer Aceton-Celluloseacetatlsg. mit einer Lsg. von Bleiacetat in W. (F. P. 33 001 vom 9/2. 1927, ausg. 11/6. 1928. Zus. zu F. P. 619 764; C. 1927 II. 765.) THIEL.

**Rohm & Haas Co.**, übert. von: **Charles S. Hollander**, Philadelphia, Pennsylvania, *Abziehen von Farbstoffen von Faserstoffen mit Sulfoxylaten*. Man verwendet ein erwärmtes Bad, das Natriumformaldehydsulfoxylat u. ein wasserlösliches Zn-Salz einerseits u. wasserlösliches Zinkformaldehydsulfoxylat u. ein l. Na-Salz andererseits enthält; man erhält dies Bad durch Lösen von Natriumformaldehydsulfoxylat u. einem l. Zn-Salz (ZnCl<sub>2</sub>). (A. P. 1 696 164 vom 5/2. 1927, ausg. 18/12. 1929.) FRANZ.

**Franz Schnell**, Barmen, *Färben natürlicher Blumen, insbesondere Schnittblumen*, dad. gek., daß die zu färbenden Blumen ohne die Stiele etwa 2—3 Sekunden lang in eine 40° w., aus giftfreien Anilinfarben hergestellte Farblsg. eingetaucht u. dann sofort aus der warmen Farblsg. in k. klares W. getaucht werden, wobei die nicht aufgenommene Farbe wieder abgespült wird. (D. R. P. 471 136 Kl. 75 c vom 26/1. 1928, ausg. 29/1. 1929.) FRANZ.

**Fritz Hermann Hausleiter**, München, *Herstellung von lithographischen Druckformen ohne Feuchtwerk*. Vorr. zur Ausführung des Verf. nach D. R. P. 460 035, dad. gek., daß der Druckformenträger hohl gestaltet ist u. in demselben komprimierte Gase zur Ausdehnung gelangen oder eine Kühltangente vorgesehen ist. (D. R. P. 471 027 Kl. 15 k vom 2/7. 1927, ausg. 1/2. 1928. Zus. zu D. R. P. 460 035; C. 1928. II. 113.) KAU.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Azofarbstoffen*. Man vereinigt diazotierte 2,5-Dimethyl-4-halogenaniline in Substanz, in Ggw. eines Substrates oder auf der Faser mit einem Arylid der 2,3-Oxynaphthoesäure oder dem

Arylid einer  $\beta$ -Ketocarbonsäure. Man klotzt Baumwolle mit der alkal. Lsg. des 4'-Anisids der 2,3-Oxynaphthoesäure u. entwickelt mit der Lsg. von 2,5-Dimethyl-4-chloranilin, man erhält ein chlor-, wasch- u. lichtechtes Rot. Mit dem 2', 5'-Dimethoxy-1'-anilid der 2,3-Oxynaphthoesäure erhält man ähnliche Färbungen; an Stelle des 2,5-Dimethyl-4-chloranilin kann man auch das 2,5-Dimethyl-4-bromanilin verwenden. (E. P. 298 907 vom 15/10. 1928, Auszug veröff. 12/12. 1928. Prior. 13/10. 1927. Zus. zu E. P. 296473; C. 1928. II. 3063.) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung von sauren Azofarbstoffen*. (D. R. P. 467 861 Kl. 22a vom 12/4. 1925, ausg. 2/11. 1928. Schwz. Prior. 20/4. 1924. Zus. zu D. R. P. 463 800; C. 1928. II. 1269. — C. 1925. II. 1898 [E. P. 232620].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Georg Wolfsleben, Ludwigshafen a. Rh.), *Herstellung eines schwarzen Trisazofarbstoffes*. (D. R. P. 467 060 Kl. 22a vom 7/9. 1926, ausg. 18/10. 1928. — C. 1928. II. 2066 [F. P. 640262].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Georg Wolfsleben, Ludwigshafen a. Rh.), *Herstellung eines schwarzen Tetrakisazofarbstoffs, insbesondere zum Färben von Chromleder*. (D. R. P. 469 946 Kl. 22a vom 7/9. 1926, ausg. 28/12. 1928. — C. 1928. II. 1946 [F. P. 640225].) FRANZ.

Ronert McFarlan Cole, Sandusky, Ohio, *Herstellung von Triphenylmethanfarbstoffen*. Man oxydiert ein arom. Amin mit gasförmigem O<sub>2</sub> in Ggw. eines Aldehyds, eines Kondensationsmittels und eines Katalysators. Man läßt z. B. eine Mischung von Diphenylamin, Salzsäure, CH<sub>2</sub>O u. Luft in ein Gefäß mit alkoh. CuCl<sub>2</sub>-Lsg. laufen, das gebildete Diphenylaminblau fällt hierbei aus, die Reaktionsfl. wird stetig aus dem Gefäß abgezogen, filtriert u. das Filtrat in das Reaktionsgefäß zurückgepumpt. Man kann die Kondensation auch in einer besonderen Stufe vornehmen. Man kondensiert z. B. Diäthylidibenzylidiaminodiphenylmethan mit Diphenylamin u. oxydiert dann. (A. P. 1 694 057 vom 24/11. 1926, ausg. 4/12. 1928.) FRANZ.

Grasselli Dyestuff Corp., New York, V. St. A., übert. von: Klaus Weinand, Köln-Flittard, Deutschland, *Herstellung von Anthrachinonfarbstoffen für Wolle*. (A. P. 1 688 256 vom 23/12. 1927, ausg. 16/10. 1928. D. Prior. 20/12. 1926. — C. 1928. I. 2010 [F. P. 632 490].) FRANZ.

Harold Grossman, Caldwell, V. St. A., und William S. Pritchard, New York, *Herstellung von Ölfarben*. Rohfällungen von Deckfarbstoffen werden mit Ölemulsionen gemischt. Die in den Rohfällungen enthaltenen Salze oder Säuren brechen die Emulsionen u. das sich ausscheidende Öl reißt die (feinst verteilten) Farbstoffe mit. Überstehendes W. wird abgossen u. Reste davon durch Rühren o. dgl. entfernt. (A. P. 1 696 034 vom 25/2. 1927, ausg. 18/12. 1928.) KÜHLING.

Lester Kirschbraun, Chicago Illinois, *Anstrichmassen*. Man dispergiert ein Farbpigment in einem wss. Medium, so daß die Paste eine vorher ermittelte Wasserstoffionkonz. aufweist. Man schmilzt z. B. ein Gemisch von 80% Stearinpech mit 20% Paracumaron, gibt hierzu eine Chromgrünpaste mit pH 6,5—7,0. (A. P. 1 691 765 vom 7/5. 1925, ausg. 13/11. 1928.) FRANZ.

## XI. Harze; Lacke; Firnis.

Robert A. Coolahan, *Die Darstellung von Nitrocellulose für Nitrolacke*. Als Rohmaterial sind die Baumwolllinter wichtig. Nitrieren, Prüfung des Reinheitsgrades; Schutz gegen Unfälle. Stabilitätsgrad. Ersatzstoffe für Nitrocellulose u. die Schwierigkeiten für deren Lösungsmittelmischung. Feuergefährlichkeit der Dämpfe der Lösungsmittel. (Farbe u. Lack 1929. 54—55. 30/1.) KÖNIG.

Soc. d'Exploitation de Brevets et Procédés P. N., Lyon, *Herstellung von wässerigen harzhaltigen Lösungen* durch Behandlung von Harz mit k. Lsgg. von anorgan. oder organ. Basen oder deren Salzen, von solcher Konz., daß kein Aussalzen der Resinate stattfindet. Auch muß bei Verwendung von Salzen die Säure des Salzes eine kleinere Dissoziationskonstante haben als die verwendeten Harzsäuren. Zweckmäßig werden Mischungen von Basen oder Salzen oder beider verwendet. Die erhaltenen Harzlsgg. können durch weiteren Zusatz von Base oder Salz, deren Menge aber nicht größer sein soll als die anfangs zugesetzte, angereichert u. mit weiteren Mengen Harz versetzt werden. (E. P. 299 293 vom 20/1. 1928, Auszug veröff. 19/12. 1928. Prior. 22/10. 1927. Zus. zu E. P. 263 393; C. 1927. I. 2491.) M. F. MÜLLER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Kondensationsprodukten aus Harnstoff u. Alkoholen oder Ketonen oder deren Derivaten* (vgl. E. P. P. 278 390; C. 1928. I. 864 u. 287 095; C. 1928. II. 190). Durch Behandlung mit Katalysatoren, wie starke Mineralsäuren, bei gewöhnlicher Temp. oder bei erhöhter Temp. in Ggw. anderer Katalysatoren, wie Alkali- oder Erdalkalimetalle. — 200 Teile *Benzylalkohol*, 60 Teile *Harnstoff* u. 6 Teile *Glycerin* werden unter Rühren 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Es entsteht ein viscoses Öl, das durch Dest. im Vakuum gereinigt wird. Es ist in organ. Lösungsm. l. — 180 Teile *Methylcyclohexanol* u. 60 Teile *Harnstoff* werden  $\frac{3}{4}$  Stde. bei 165—195° am Rückflußkühler erhitzt; dabei wird ein dickfl. Öl erhalten. — 170 Teile *Triäthanolamin* u. 60 Teile *Harnstoff* werden 35 Min. bis auf 250° erhitzt; es bildet sich ein stark viscoses klares gelbes Prod., das durch Dest. im Vakuum gereinigt wird. — 468 Teile *Diacetin* u. 102 Teile *Acetylharnstoff* werden 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Das erhaltene Öl ist in W. l. — 438 Teile *Milchsäurebutylester* u. 90 Teile *Harnstoff* werden 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht; der unveränderte Ester wird im Vakuum abdest. u. es bleibt ein dickes Öl übrig, das fraktioniert wird. In gleicher Weise werden 315 Teile *Glycerinacetaldehydacetal* mit 120 Teilen *Harnstoff* bei 175° 1 Stde. erhitzt. Das erhaltene Prod. ist in W. l. — 240 Teile *Athylenglykol* werden mit 96 Teilen *Harnstoff* bei 190—200°  $\frac{1}{2}$  Stde. kräftig verrührt; dabei wird ein W.-l. Öl gewonnen. In gleicher Weise werden 244 Teile *Thiodiglykol* u. 360 Teile *Harnstoff* bei Temp. bis 195°  $1\frac{1}{4}$  Stde. erhitzt, wobei ein viscoses fl. Harz entsteht — oder 445 Teile *Urethan* u. 230 Teile *Glycerin* bei 170° 40 bis 50 Stdn. — 192 Teile *Butylenglykol* u. 120 Teile *Harnstoff* unter Zusatz von 8 Teilen konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei Temp. bis zu 40—60° innerhalb 5 Stdn. — In ein Gemisch von 118 Teilen *Glycerinacetaldehydacetal* u. 60 Teilen *Harnstoff* wird bei 50° gasförmige HCl eingeleitet. Nach 4 Stdn. hat sich ein öliges Prod. gebildet. — 360 Teile *Acetophenon*, 60 Teile *Harnstoff* u. 6 Teile *Glycerin* werden unter Rühren zum Sieden erhitzt. Die Temp. steigt dabei auf 185—205°. — 327 Teile *Cyclohexanon* u. 200 Teile *Harnstoff* werden 1 Stde. unter Einschaltung eines mit W. von 90° gespeisten Rückflußkühlers bei Temp. bis zu 260—270° erhitzt, dabei kann das gebildete W. entweichen. Man erhält ein klares, gelbes, fl. Harz. — 200 Teile *Butylenglykol*, 80 Teile *Harnstoff* u. 70 Teile *p-Toluolsulfamid* werden 45 Min. bei Temp. bis zu 204—232° erhitzt u. dabei wird ein klares fl. Öl erhalten. — In gleicher Weise werden 200 Teile *Methylcyclohexanol*, 60 Teile *Harnstoff* u. 60 Teile *Acetanilid* behandelt — oder 180 Teile *Butylenglykol*, 80 Teile *Harnstoff* u. 5 Teile *Ca-Metall*, das sich unter H<sub>2</sub>-Entw. auflöst — oder 200 Teile *Glycerinacetaldehydacetal*, 80 Teile *Harnstoff* u. 5 Teile *Mg-Metall*. In den letzten drei Beispielen wird ein viscoses gelbes Öl erhalten. — 100 Teile eines aus *Glykol* u. *Thioharnstoff* erhaltenen öligen Prod. werden mit 75 Teilen 30%ig. *Formaldehyd*lsg. 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des W. bleibt ein hochviscoses fl. Prod. zurück, das bei stärkerem Erhitzen CH<sub>2</sub>O abspaltet. — 100 Teile eines aus *Butylenglykol*, *Harnstoff* u. *p-Toluolsulfamid* gewonnenen Prod. werden mit 30 Teilen *Paraformaldehyd* 4—5 Stdn. auf 70—80° erhitzt. Das Prod. hat dieselben Eigg. wie im vorherigen Beispiel. Die Prodd. dienen als Weichmachungsmittel für Celluloseester u. -äther u. als Zusatz zu natürlichen oder künstlichen Harzen aller Art, ferner als Ersatz für Mittel, die in W. aufschwellen, z. B. für Eiweiβ. Ein großer Teil dieser Prodd. verhindert die Gelatinierung von Lacken, insbesondere von Nitrocelluloselacken, u. die Grünfärbung der Lacke, wenn diese auf metall. Kupfer aufgetragen werden. (F. P. 641 770 vom 3/10. 1927, ausg. 10/8. 1928. D. Prior. 14/10., 6/11. 1926, 14/3., 9/5., 24/6. u. 24/6. 1927.) M. F. MÜLLER.

**Pollopas Ltd.**, Nottingham, **Edward Charles Cyril Baly** und **Edward Jago Baly**, Liverpool, *Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukt* aus reinem *Dimethylolharnstoff* (F. wenigstens 134°) durch Erhitzen ca.  $\frac{1}{2}$  Stde. lang in schwach saurer wss. Lsg. — 900 Teile reiner *Dimethylolharnstoff* wird mit 1600 Teilen W. unter Rückfluß  $\frac{1}{2}$  Stde. bei einer [H] = 5 bis 7 unter Zusatz von 3,7% der Harnstoffmenge an 40%ig. H·CHO-Lsg. evtl. in Ggw. von Puffersalzen gekocht. Nach dem Filtrieren wird die Lsg. im Vakuum zu Sirupdicke eingedampft u. die M. in Formen gegossen — oder die filtrierte Lsg. wird unter Rühren in die 6-fache Menge  $\frac{1}{3}$ -n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gegossen, wobei eine weiße flockige M. ausfällt, die nach dem Waschen u. Trocknen h. verpreßt wird u. ein glasklares Prod. liefert. (E. P. 301 626 vom 11/11. 1927, ausg. 27/12. 1928.) M. F. M.

**Fibre Diamond**, Frankreich, *Belagmittel u. dgl.* Gewebestoffe werden mit natürlichen oder künstlichen Harzen beladen. Die Erzeugnisse sind durchscheinend u.

dienen als schmückende Beläge für Schachteln u. dgl. (F. P. 646 278 vom 6/5. 1927, ausg. 9/11. 1928.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Celluloseesterlacke*. Man löst Nitrocellulose u. Harnstoffformaldehydkondensationsprodd. in organ. Lösungsmm. unter Zusatz von pflanzlichen oder tier. Ölen, die vorher mit oxydierenden Gasen behandelt sein können; die Nitrocellulose kann teilweise durch natürliche oder künstliche Harze ersetzt werden. Die hiermit hergestellten Lacküberzüge sind widerstandsfähig gegen fl. KW-stoffe, Bzl., Bzn. Die Mischungen können auch als plast. MM. verwendet werden. (E. P. 301 133 vom 6/9. 1927, ausg. 20/12. 1928.) FRANZ.

Carbidé & Carbon Chemicals Corp., übert. von: Joseph G. Davidson, Yonkers, New York, *Celluloseester- oder -äthermassen*. Als Lösungsm. für Celluloseester u. -äther verwendet man Polyglykole, wie *Diäthylenglykol*, Kp. 250° oder *Triäthylenglykol*, Kp. 290°. (A. P. 1 693 746 vom 29/4. 1926, ausg. 4/12. 1928.) FRANZ.

Taschenbuch für die Farben- und Lackindustrie sowie f. d. einschlägigen Handel. Hrsg. von Hans Wolff, W. Schlick und Hans Wagner. 5. Aufl. (= Jg. 7.) 1929. Stuttgart: Wissenschaftl. Verlagsgesellschaft 1929. (382 S.) kl. 8°. Lw. M. 11.—.

## XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

Sidney A. Brazier, *Die Kautschukindustrie im Jahr 1928*. Übersicht. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 5. 8—11. Jan.) JUNG.

A. van Rossem und J. Lotchiüs, *Das Einfrieren des Rohkautschuks*. I. Teil. Vff. haben sich die Aufgabe gestellt, die Veränderungen, welche Kautschuk bei langem Lagern in kühlen Räumen erfährt, u. die man allgemein als „Einfrieren“ bezeichnet, genauer zu studieren u. vor allem die beim Auftauen gefrorenen Kautschuks feststellbaren Veränderungen eingehender zu erforschen. Es ergab sich, daß sowohl das spezif. Gewicht sowie die Härte u. die Lichtabsorption bei ein u. derselben Temp. eine merkl. Veränderung erfahren u. wird dies von Vff. als ein einwandfreier Nachweis für das Schmelzen des kristallisierten Anteils gehalten. Die Schmelzwärme verschieden gefrorener Kautschukmuster wird zur Bestätigung dieser Annahme ermittelt. Die feststellbare Verschiebung des Schmelzpunktes wird mit dem Anwachsen der Krystalle erklärt. Das Einfrieren des Rohkautschuks wurde bei  $-10$  u. bei  $+4^{\circ}$  vorgenommen. Wurde derartig eingefrorener Kautschuk wieder geschmolzen, so zeigte sich, daß das Schmelzen bei niedrigerer Temp. erfolgt als bei Mustern, welche durch jahrelange Aufbewahrung gefroren waren. Auch dieser Umstand wird von Vff. durch die Veränderung der Krystallgröße gedeutet. (Kautschuk 5. 2—5. Jan.) HAUSER.

M. Le Blanc und M. Kröger, *Die Spaltbarkeit des gespannten Kautschuks und die Störung seiner Spalt- und Bruchebenen durch Zusätze*. Vff. haben sich die Aufgabe gestellt, die Spaltbarkeit gedehnten Kautschuks näher zu studieren u. hierbei insbesondere die Veränderungen zu beobachten, die Zusätze auf die Spaltbarkeit bzw. die Bruchebenen ausüben. Hierbei konnten Vff. feststellen, daß man bei gedehntem Kautschuk tatsächlich von einer Spaltbarkeit reden kann, da die Spaltflächen jeweils glatt verlaufen u. sich wie Bild u. Spiegelbild decken. Weitere Unterss. ergaben, daß weitgehende Analogien zu den Spaltebenen von Krystallen feststellbar sind. Bei Zusatz von Füllstoffen treten Störungen in der Spaltbarkeit des Kautschuks ein, die sich darin auswirken, daß die Spaltstellen mehr oder minder zackigen Charakter aufweisen; Vff. bringen diese Erscheinungen mit den durch die Zusätze bedingten Adsorptionsvorgängen in Zusammenhang. Aus den vorerwähnten Unterss. leiten Vff. eine Zustandssystematik des Kautschuks ab, welche dann durch Unterss. von Mischungen bei verschiedenen Temp. erweitert wird. Schließlich besprechen Vff. den Einfluß der Ring- u. Rollendurchmesser auf die Bruchwerte u. Energiespeicherung bzw. auf die Gestalt der Zugdehnungskurve im allgemeinen. (Ztschr. Elektrochem. 34. 725—34. Nov. 1928.) HAUSER.

J. Dugué, *Die Probleme der Vulkanisation*. Eine krit. Zusammenstellung der verschiedenen Vulkanisationstheorien, wobei Vf. vor allem darauf hinzielt, festzustellen, daß es der Chemie bis jetzt nicht gelungen ist, die eigentliche Rolle des S bei der Vulkanisation nachzuweisen bzw. die Notwendigkeit des S bei der Vulkanisation zu begründen. Vf. weist neuerlich darauf hin, daß seiner Ansicht nach ein genaueres Studium der Antioxydantien uns zu weitgehenden Verbesserungen der Kautschukgegenstände führen würde. (Rev. gén. Caoutchouc 5. No. 47. 9—12. 1928.) HAUSER.

**E.-A. Hauser** und **M. Huenemoerder**, *Eine neue mikroskopische Vulkanisationsvorrichtung*. Es wird eine Apparatur beschrieben, welche gestattet, die Dampf-vulkanisation von Kautschuk-Schwefelmischungen u. Mk. zu verfolgen. (Rev. gén. Caoutchouc 5. No. 47. 16—17. Dez. 1928.) HAUSER.

**A. van Rossem** und **P. Dekker**, *Die Oxydation vulkanisierter Kautschuks*. Vff. haben eine Methode ausgearbeitet, welche es ermöglicht, die Oxydationsprodd. von vulkanisiertem Kautschuk im alkoh. Laugeextrakt zu isolieren. Die Tatsache, daß bei Beginn der Oxydation die gebildete Menge von Oxydationsprodd. rascher steigt als der Acetonextrakt, erscheint aus analyt. Gründen für die Charakterisierung des Anfangszustandes bedeutungsvoll. An diese Unters. schließt sich eine genaue Durcharbeitung der bei der Vulkanisation u. Alterung sich bildenden Oxydationsprodd. an, die nach Ansicht der Vff. für die Feststellung der Qualität von Gummiartikeln wesentlich erscheint. Es werden einige Beispiele aus der Praxis aufgeführt. (Kautschuk 5. 13—21. Jan.) HAUSER.

**C. Harold Smith**, *Die jüngste Entwicklung von Gasruß für Kautschukmischungen*. 1927 hat der Verbrauch an Gasruß gegenüber 1926 um 33% zugenommen, der von Kautschuk nur um 5%/. Es ist nicht gelungen, in der Fabrikation die Ausbeute an hochaktivem Gasruß ohne Beeinträchtigung der Eigg. zu erzielen. Dagegen war es möglich, einige neue Prodd. mit geringerer Wrkg. als Verstärker, aber sonst guten Eigg. in größerer Ausbeute in marktfähiger Form herauszubringen. (India Rubber & Tire Rev. 29. 24—28. Jan.) LOEWEN.

**Intercontinental Rubber Co.**, Wilmington, Delaware, übert. von: **William Henry Yeandle**, Torreon, Mexico, *Gewinnung von Kautschuk aus Guayulestrauch*. Die Pflanzenteile werden einem Gasdruck, Dampf, Luft, CO<sub>2</sub> usw. ausgesetzt u. der Druck plötzlich aufgehoben; hierbei werden die Zellwände zerrissen. Man vermahlt dann mit W. u. trennt die Kautschukanteile von den Pflanzenteilen durch Flotation. (A. P. 1 695 676 vom 13/12. 1927, ausg. 18/12. 1928.) FRANZ.

**Aktiebolaget Separator**, Stockholm, *Reinigen von Kautschukmilch*. In der Kautschukmilch suspendierte Verunreinigungen werden nach dem Zusatz des Konservierungsmittels, NH<sub>3</sub>, durch Schleudern entfernt. (E. P. 301 085 vom 23/11. 1928, Auszug veröff. 16/1. 1929. Prior. 24/11. 1927.) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Konservieren von Kautschukmilch*. Man setzt der Kautschukmilch Salze von Sulfonsäuren, die gerbende oder seifenähnliche Eigg. besitzen, zu; die so behandelte Kautschukmilch eignet sich besonders zum *Imprägnieren* von Geweben. (E. P. 300 394 vom 18/11. 1927, ausg. 6/12. 1928. Zus. zu E. P. 294 412; C. 1928. II. 2194.) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Abscheiden von Kautschuk aus Kautschukmilch*. Man koaguliert den Kautschuk durch *Proteasen* in Ggw. von Stoffen, die die Rk. erleichtern oder die Eigg. des Kautschuks verbessern, wie HCN, H<sub>2</sub>S. Als Proteasen verwendet man den Saft des Papajabaumes, Caricae Papayae. (E. P. 300 719 vom 27/8. 1927, ausg. 13/12. 1928.) FRANZ.

**W. A. Williams**, Edinburgh, *Niederschlagen von Kautschuk aus Kautschukmilch auf elektrischem Wege*. Man versetzt die Kautschukmilch mit einem Elektrolyten, NH<sub>4</sub>Cl, der keine Koagulation bewirkt u. der keine schädlichen Stoffe entwickelt, der aber mit der Anode chem. reagiert. Die angewandte Spannung soll so gering sein, daß sie den Elektrolyten u. das W. nicht zersetzt. Die Anode kann aus Zn, die Kathode aus einer mit einem Depolarisator versehenen Kohle bestehen. Man versetzt die Kautschukmilch mit etwa 20% NH<sub>4</sub>Cl, die Spannung soll je Zelle 1,5 Volt betragen. (E. P. 299 738 vom 30/6. 1927, ausg. 29/11. 1928.) FRANZ.

**Anode Rubber Co. Ltd.**, London, *Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung von Konzentraten oder Niederschlägen aus Dispersionen*. (Oe. P. 111 542 vom 16/7. 1925, ausg. 10/12. 1928. E. Prior. 31/7. 1924. — C. 1926. II. 831 [E. P. 245 177].) FRANZ.

**Chadeloid Chemical Co.**, New York, übert. von: **Carleton Ellis**, Montclair, New Jersey, *Chlorieren von Kautschuk*. Man behandelt eine plast. Mischung aus gleichen Teilen Kautschuk u. Bzl. mit Cl<sub>2</sub> unter Druck bis *Heptachlorkautschuk* gebildet ist. (A. P. 1 695 636 vom 17/6. 1922, ausg. 18/12. 1928.) FRANZ.

**Chadeloid Chemical Co.**, New York, übert. von: **Carleton Ellis**, Montclair, New Jersey, *Flüssige Überzugsmasse*. Sie besteht aus einer Lsg. von Chlorkautschuk mit über 66% Cl in einem fl. Lösungsm. u. einem öllöslichen Farbstoff. (A. P. 1 695 639 vom 5/5. 1923, ausg. 18/12. 1928.) FRANZ.

**Chadeloid Chemical Co.**, übert. von: **Carleton Ellis**, Montclair, New Jersey. *Überzugsmasse und Imprägnierungsmittel aus chloriertem Kautschuk*. Man verwendet eine Lsg. von chloriertem Kautschuk u. Leinöl in einem flüchtigen Lösungsm. Die Mischung dient zum Überziehen von Holz, Metall u. zum Imprägnieren von Gewebe. (A. P. 1 695 640 vom 22/3. 1924, ausg. 18/12. 1928.) FRANZ.

**Chadeloid Chemical Co.**, übert. von: **Carleton Ellis**, Montclair, New Jersey. *Beständigmachen von Chlorkautschuk enthaltenden Massen*. Man setzt den Mischungen einen säurebindenden Stoff, wie organ. Amine, wie Anilin, Diphenylamin, Phenylendiamin, Harnstoff usw. zu. (A. P. 1 695 641 vom 22/3. 1924, ausg. 18/12. 1928.) FR.

**Chadeloid Chemical Co.**, übert. von: **Carleton Ellis**, Montclair, New Jersey. *Herstellung von Kunstfaser*. Man preßt eine Lsg. von Chlorkautschuk in einem flüchtigen Lösungsm. durch Düsen u. entfernt dann das Lösungsm., der Lsg. kann ein Weichhaltungsmittel zugesetzt sein. (A. P. 1 695 643 vom 22/3. 1924, ausg. 18/12. 1928.) FR.

**Anode Rubber Co., Ltd.**, St. Peters Port, Guernsey, übert. von: **C. L. Darby**, New York, V. St. A., *Entfernen von Wasser aus Kautschukgegenständen durch Elektroosmose*. Der aus einer wss. Kautschukdispersion auf eine Unterlage, z. B. Metalldraht, auf elektrophet. Wege niedergeschlagene Kautschuk wird zur Entwässerung als Anode in Hg oder einen Elektrolyten getaucht, die nicht mit Kautschuk überzogenen Metallteile werden mit Wachs oder anderen isolierenden Stoffen überzogen. (E. P. 299 713 vom 29/10. 1928, Auszug veröff. 28/12. 1928. Prior. 28/10. 1927.) FRANZ.

**Anode Rubber Co. Ltd.**, l'Île de Guernesey. *Herstellung von Gegenständen aus wäßrigen Dispersionen mittels des elektrischen Stromes*. Die bei der Abscheidung von Kautschuk aus Kautschukmilch durch den elektr. Strom entstehende Wärme wird durch Kühlen entfernt. (F. P. 645 779 vom 15/12. 1927, ausg. 31/10. 1928.) FRANZ.

**Dunlop Rubber Co. Ltd.**, London, **P. Klein** und **F. Gábor**, Budapest, *Herstellung von Kautschukgegenständen durch Tauchen*. Die Formen oder ihre Oberfläche bestehen aus festen, nicht porösen Stoffen, die bei der Berührung mit der Kautschukdispersion Agglomerierungsmittel für diese Dispersion in Freiheit setzen. Die Formen können aus Alaun, Zn, Al, kristallisierter Citronensäure, aus Mischungen von Kollodium mit Essigsäure usw. bestehen. (E. P. 299 737 vom 28/16. 1927, ausg. 28/12. 1928.) FR.

**C. Mac Intosh & Co., Ltd.**, **S. A. Brazier** und **E. H. Hurlston**, Manchester, *Durchsichtige oder durchscheinende Kautschukgegenstände*. Man setzt den Kautschukmischungen vor dem Vulkanisieren Zn- oder Cd-Salze einer organ. Fettsäure, wie Stearin-, Palmitin-, Öl- oder Leinölsäure zu. Man verwendet eine Mischung von 95,5% Kautschuk, 2% Schwefel, 2% Zn-Stearat u. 0,5% Zn-Diäthylthiocarbamat. (E. P. 300 936 vom 19/8. 1927, ausg. 20/12. 1928.) FRANZ.

**A. S. Gregg**, Finchley, *Kautschukschläuche*. Die durch einen Gewebeüberzug verstärkten Schläuche werden mit einem öl- u. wasserbeständigen Überzug aus Celluloseacetat, Nitrocellulose oder Phenolkondensationsprodd., denen die üblichen Weichmachungsmittel usw. zugesetzt sein können, überzogen. (E. P. 300 357 vom 27/9. 1927, ausg. 6/12. 1928.) FRANZ.

**Goodyear Tire & Rubber Co.**, übert. von: **J. Teppema**, Akron, Ohio, *Vulkanisieren von Kautschuk*. Als Vulkanisationsbeschleuniger verwendet man die Kondensationsprodd. aus Mercaptoarylthiazolen, in denen ein oder mehrere H-Atome substituiert sein können, u. aliph. oder arom. Aminen. Man vermischt äquimolekulare Mengen von Lsgg. des 5-Chlormercaptobenzothiazols u. Diphenylguanidins in A., das Prod. krystallisiert aus, F. 174—175°. — 6-Nitromercaptobenzothiazol u. 6-Aminomercaptobenzothiazol gibt mit Diphenylguanidin ein Prod. F. 200° bzw. 168°. Beim Durchleiten von trockenem Diäthylamin durch eine Lsg. von 5-Chlormercaptobenzothiazol in Ä. entsteht ein Prod., Nadeln, F. 142—143°. Ebenso leitet man Diäthylamin in eine Lsg. von 6-Aminomercaptobenzothiazol. (E. P. 300 949 vom 18/7. 1928, Auszug veröff. 16/1. 1929. Prior. 21/11. 1927.) FRANZ.

**Rubber Service Laboratories Co.**, Akron, Ohio, V. St. A., *Vulkanisieren von Kautschuk*. Als Vulkanisationsbeschleuniger verwendet man Prodd., die man durch Behandeln der Kondensationsprodd. aus Aldehyden und Aminen mit verd. Säuren, Neutralisieren u. darauffolgende Kondensation mit Aldehyden oder Behandeln mit CS<sub>2</sub> erhält. Äthylidendianilid erhält man durch Kondensation von Acetaldehyd mit Anilin bei 40°, Abkühlen auf 30°, Versetzen mit 30%ig. HCl, Neutralisieren mit CaCO<sub>3</sub>, Waschen und Kondensieren mit Acetaldehyd. (E. P. 300 287 vom 9/5. 1927, ausg. 6/12. 1928.) FRANZ.

**Goodyear Tire & Rubber Co.**, übers. von: **Albert M. Clifford**, Akron, Ohio, V. St. A., *Mittel zum Schutz des Kautschuks gegen Altern und Oxydation*. Man setzt den Kautschukmischungen Dinaphthylamine, insbesondere  $\beta, \beta$ -Dinaphthylamin zu. (A. P. 1 694 529 vom 13/12. 1927, ausg. 11/12. 1928.) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung ungesättigter, aliphatischer Kohlenwasserstoffe*. KW-Stoffe mit mindestens 2 C-Atomen, z. B. *Benzin*, werden in Dampfform über akt. Kohle bei erhöhter Temp. u. bei gewöhnlichem, erhöhtem oder vermindertem Druck geleitet. Man erhält *Olefine*, die zu Additionsrkk. oder zur Herst. von *Kautschuk* dienen. — Beispiel: *Pentandampf* wird bei 450—500° über eine akt. Kohle geleitet, die durch Behandlung von *Braunkohlenkoks* mit Dampf bei 800—900° hergestellt ist. Das Kondensat enthält *Amylene* neben anderen Prodd. (E. P. 301 402 vom 27/6. 1927, ausg. 27/12. 1928.) DERSIN.

**B. F. Goodrich Co.**, New York, übers. von: **Harold Gray**, Akron, Ohio, *Befestigen von Kautschuk auf Metallen*. Als Bindemittel verwendet man die Einw.-Prodd. aus Terpentin u. starken anorgan. nicht oxydierenden Säuren oder Verbb., die solche Säuren liefern, wie HCl, HBr, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, CuCl<sub>2</sub>, HgCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>, SbCl<sub>3</sub>, PCl<sub>3</sub>, POCl<sub>3</sub>, S<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, Benzotrichlorid, Trichloressigsäure, SbBr<sub>3</sub>, FeBr<sub>2</sub>, CuBr<sub>2</sub>, CuJ<sub>2</sub>, SnSO<sub>4</sub>, FeSO<sub>4</sub>, usw. Die Rk.-Prodd. werden in dünner Schicht auf die Eisenoberfläche aufgetragen, dann die Kautschukmischung aufgebracht u. vulkanisiert. (A. P. 1 697 275 vom 27/4. 1927, ausg. 1/1. 1929.) FRANZ.

**B. F. Goodrich Co.**, New York, übers. von: **Harold Gray**, Akron, Ohio, *Vereinigen von Kautschuk mit Metall, insbesondere Eisen*. Man bringt auf die Metallfläche eine dünne Schicht *Schwefelchlorid* auf u. dann den mit dem Metall zu vereinigenden Kautschukgegenstand, hierauf wird vulkanisiert. (A. P. 1 689 628 vom 27/4. 1927, ausg. 30/10. 1928.) FRANZ.

#### XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

**Sprockhoff**, *Über die Reibselzerkleinerung in der Kartoffelstärkefabrikation*. Maßgebend für die richtige Zerkleinerung ist allein die richtig festgestellte Zahl an gebundener Stärke; erforderlich ist eine tägliche Betriebsanalyse. Einwandfreie Resultate gibt nur das Verf. von **WOLFF** (C. 1924. I. 2907), das auch den Vorzug der Schnelligkeit hat. Eine Pülpe mit einmaliger Nachzerkleinerung mit 60% gebundener Stärke ist zu schlecht zerkleinert; eine führende Stärkefabrik kommt bis zu 27% herunter mit zweimaliger Nachzerkleinerung. Eine Zerkleinerung von 40% ist ausreichend. Tabellen über Zusammenhang zwischen %-Geh. an gebundener Stärke u. Ausbeute. Es ist besser, die Ausbeuteberechnung nach % vorzunehmen, als die üblichen Berechnungsarten von Ausbeuteüberschuß im Vergleich zu schlechterer Arbeit. — Die Nachreibe ist zur ausgiebigen Nachzerkleinerung nicht geeignet. Die Excelsiormühle hat den Vorzug einer großen Leistungsfähigkeit, der Preiswürdigkeit u. nicht zu hohen Kraftbedarfs. Die qualitative Leitung der Mühlen nach dem Typ der „Martensia“ oder „Exakt“ ist ein wenig besser; ihre quantitative Leitung ist geringer, Anschaffung u. Betrieb teurer. Mahlgänge sind qualitativ am besten bei hervorragender Wartung, Herrichtung u. Schärfung. Die Güte der Zerkleinerung hängt von der Konsistenz des zugeführten Breies ab. — **W. Ekhard**. Kritik an den Ausführungen des Vf. (Ztschr. Spiritusind. 51. 180—81. 188. 1928. St. Georgen [Breisgau].) JUNG.

**A. Stirnus**, *Über die Nachreibe als Zerkleinerungsapparat in Kartoffelstärkefabriken*. Die von **SPROCKHOFF** (vgl. vorst. Ref.) geäußerte Ansicht über die Wrkg. einer Nachreibe hat nur beschränkte Gültigkeit. Vf. teilt eine Zuschrift der Landwirtsch. Stärkefabrik, Brandenburg, mit, wonach mit 2 Nachreiben System Aston-Burg, nebeneinander arbeitend, Reibsel mit 35—40% gebundener Stärke, bei 2 Analysen nur mit 25—32% erzielt wurden. (Ztschr. Spiritusind. 51. 207—08. 1928.) JUNG.

**Ottomar Wolff**, *Über Reibselzerkleinerung und eine „unerprobte Analysenmethode“*. Vf. hält gegenüber der Kritik von **STIRNUS** (vgl. vorst. Ref.) an seinen Ausführungen fest, die **STIRNUS** in einem Nachwort nicht gelten läßt, weil **WOLFF** darin keine analyt. Beweise für seine Behauptungen bringe. (Ztschr. Spiritusind. 51. 251—52.) RÜHLE.

**Vacane Process, Inc.**, Delaware, übers. von: **Eugenio Antonio Vazquez**, Habana (Cuba), *Entzuckerung von Zuckerrohr unter gleichzeitiger Gewinnung von Papierzellstoffmasse*. Das Zuckerrohr wird mittels eines Schleifsteins zu einem Faserbrei fein vermahlen unter Zusatz von bei der Extraktion des Faserbreies mit W. gewonnener Zucker-

lsg. Der Faserbrei wird in einer Reihe von hintereinandergeschalteten Kammern extrahiert, in denen der Extraktionsbrei in gleicher Höhe steht u. durch mechan. Rührschaufeln in die nächstfolgende Kammer gefördert wird. In jeder Kammer befindet sich eine rotierende Siebtrommel, durch die die angereicherte Zuckerlsg. frei von Fasern hindurchtritt, während der Faserstoff in der Extraktionslsg. gleichzeitig aufgeschwemmt wird. Die ins Innere der Siebtrommel getretene Fl. wird in die vorhergehende Extraktionskammer geleitet, derart, daß in der letzten Kammer der am meisten entzuckerte Zellstoffbrei mit frischem W. extrahiert wird, während in den von dem Zellstoff vorher durchflossenen Kammern dieser mit immer stärker zuckerhaltigem W. ausgelaut wird. In der ersten Kammer wird die zuckerreiche Fl. u. in der letzten mit Frischwasser versorgten Kammer wird die Zellstoffmasse abgezogen. (A. PP. 1 688 904 u. 1 688 905 vom 30/8. 1927, ausg. 23/10. 1928. Cuban. Prior. 2/6. 1927.) M. F. MÜ.

**Fleischmann Co.**, übert. von: **Fred Ransohoff**, New York, *Reinigung von Zuckerrohrmelasse* u. anderer zuckerhaltiger Fl. zum Zwecke der Hefegewinnung durch Vergären unter Zusatz von Substanzen, die von der Hefe aufgenommen werden u. zur Hefebldg. wertvoll sind. Z. B. werden zu der verd. Melasse alkal. Stoffe zugesetzt, wie  $\text{NH}_4$ - oder K-Hydroxyd oder Carbonat, u. außerdem  $\text{NH}_4$ - oder K-Phosphat; beim Erhitzen bildet sich ein Nd., der von der gereinigten Zuckerlsg. entfernt wird. — Z. B. wird 1 Teil Melasse mit 2 Teilen W. verdünnt u. die Lsg. mit  $\text{NH}_3$  schwach alkal. gemacht. Dazu werden ca. 1% der Melasse an  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  in Form einer wss. Lsg. zugesetzt u. die M. wird auf 80—100° erhitzt u. dann 2 Stdn. stehen gelassen, damit sich der gebildete Nd. absetzen kann. Die gereinigte Zuckerlsg. wird von dem Nd. abgezogen. (A. P. 1 688 831 vom 11/5. 1925, ausg. 23/10. 1928.) M. F. MÜLLER.

**Fleischmann Co.**, New York, übert. von: **Charles Hoffmann**, Tuckahoe (New York), **Charles N. Frey** und **Frank Merrill Hildebrandt**, Warren (Ohio), *Reinigen von Zuckerrohrmelasse zur Gewinnung von Hefe*. Die Melasse wird zunächst mit W. (1:5) verdünnt, dann werden geringe Mengen Gelatine oder hydrolysierte Leims-substanzen, zwecks Entfernung der Tannine, u.  $\text{NH}_4\text{OH}$  oder  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , zwecks Entfernung des Fe, zugesetzt u. nachher ca.  $\frac{1}{8}$  der Melassemenge an Silicaten, die etwa 8 Teile  $\text{Na}_2\text{O}$  auf 30 Teile  $\text{SiO}_2$  enthalten. Die zuzugebende Silicatmenge ist so zu bemessen, daß die  $[\text{H}^+] = 7,7\text{—}12$ , insbesondere 8,4 beträgt. Die M. wird dann einige Minuten erhitzt u. dann filtriert, wobei die gereinigte Zuckerlsg., die zuvor eventl. noch durch Kohlezusatz gereinigt wurde, erhalten wird. (A. P. 1 687 561 vom 8/5. 1923, ausg. 16/10. 1928.) M. F. MÜLLER.

**Gustave T. Reich**, Sansalito, V. St. A., *Trockene Destillation organischer Abfallstoffe*, besonders Melasseschlempe. Die Dest. erfolgt in mit Rührwerk versehenen Retorten. Von diesen sind mehrere in je einer Heizkammer angeordnet, welche von Ofenkammern umgeben sind. Die Destillationserzeugnisse u. -rückstände werden in üblicher Weise, letztere als Düngemittel verwendet. (A. P. 1 698 171 vom 1/4. 1924, ausg. 8/1. 1929.) KÜHLING.

## XV. Gärungsgewerbe.

**E. Lühder** und **W. Kilp**, *Neuere Untersuchungen über die Wirkungsweise hochprozentiger Destillierapparate*. Die Unterss. der Wirkungsweise neuer App.-Typen in den einzelnen Phasen des Dest.-Prozesses wurden an einem App. mit 2-teiliger Anordnung, bestehend aus 16-bödiger Maischkolonne, einem Luttermischboden, einem daneben stehenden Rektifikator mit 30 Aufkochungen, Luttermücklaufpumpe u. Dephlegmator mit Zusatzkondensator u. einem einteiligen App. bestehend aus Maischekolonne mit 16 Böden, Rektifikator mit 31 Aufkochungen u. 2 Dephlegmatoren vorgenommen. 2 Tabellen über Proben aus Maischekolonnen u. Rektifikatoren u. über Fuselölgeh. Die Entgeistung erfolgt in der Hauptsache auf den obersten Böden. Die unteren 6 bzw. 8 Böden sind als Sicherheitsreserve für ungünstige Arbeitsbedingungen notwendig. Für eine bestimmte Stundenleistung muß der entsprechende Kolonnendurchmesser gewählt werden. Eine weitere Steigerung durch Vergrößerung des Durchmessers zu erreichen, ist unmöglich. Hierfür ist nur maßgebend die Anzahl der Aufkochungen, die Schnelligkeit, mit der die Kochfl. die Kolonne durchströmt u. die Intensität der Kochung. Eine genügende Anzahl von Aufkochungen ist wichtig, weil bei der Herst. von hochprozentigem A. erheblich größere Mengen Lutterwasser entstehen als bei gewöhnlichen App. Das Prinzip des Verdampfungsquotienten nach GRÖNING u. SOREL kommt in der Differenz des A.-Gehalts auf den einzelnen Rekti-

fiktorenböden zum Ausdruck. Die Differenz ist auf den untersten Böden ziemlich stark, nimmt nach oben ab u. bleibt bei 93,8 Gewichts-% stehen. Die weitere Verstärkung muß im Dephlegmator erfolgen. Je größer der Durchmesser des Rektifikators u. je höher die Fl.-Schicht auf den Böden, desto stärker ist die Dephlegmation. Diese Frage ist zu beachten, da bei zu großen Luttermengen eine zu starke Belastung der Maischkolonne eintritt. Zur Erläuterung der Ergebnisse der Fuselölbest. muß auf Theorie des Rektifikationsquotienten von SOREL zurückgegriffen werden. Der Amylalkohol tritt im Vorlauf auf, solange der A.-Geh. der sd. A.-W.-Mischung geringer als 42 Vol.-% ist. Mit steigendem A.-Geh. wird der Amylalkohol weniger flüchtig, so daß er in der Rektifizierkolonne auf die untersten Böden herabgedrückt wird. Die stärkste Anhäufung des Fuselöls findet sich auf den Böden, auf denen der A.-Geh. zwischen 40 u. 45 Vol.-% liegt. Für die Anschließung der Fuselölabscheider sind diese Feststellungen wichtig. Die Ergebnisse sind durch Messungen an anderen Apparaten der Praxis bestätigt worden. (Chem. Fabrik 1928. 713—15. 726—27. 26/12. Berlin.) JUNG.

—, *Verfahren zur Herstellung von absolutem Alkohol*. In Ergänzung der Arbeit von PETERS (C. 1928. II. 2084) wird das der Firma MERCK, Darmstadt im D. R. P. 445240 (C. 1927. II. 471) patentierte Verf. zur Gewinnung von absol. A. noch kurz besprochen. (Apparatebau 40. 244. 19/10. 1928.) BRAUNS.

Peter Klason, *Über die antike Malzbierbereitung*. Eine Übersicht über die Geschichte der Bierbrauerei im Altertum. (Vortrag.) (III. Nordiska Kemistmötet 1926. 128—42. 1928. Sep.) W. WOLFF.

H. Gouthière & Cie., Frankreich, Marne, *Herstellung von Essig* nach dem Schnell-essigverf. unter Verwendung von *Tannenholzspänen* an Stelle der bisher benützten Buchenholzspäne als Bakterienträger. Die Holzspäne werden vorher mit Alkalien, insbesondere mit wss. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. behandelt, um das Harz in l. Harzseifen zuzuführen, die mit w. W. herausgewaschen werden. (F. P. 642 697 vom 23/3. 1927, ausg. 1/9. 1928.) M. F. MÜLLER.

Arthur Steinmetz, Berlin-Südende, *Steinzeugdeckel für Essigbildner*. Die inneren Flächen sind derart gegen die Wagerechte geneigt, daß das Kondensat über eine unter dem Deckel angebrachte Rinne u. ein oder mehrere Rohre nach außen abfließen kann. Der Deckel weist einen Rand mit einem oder mehreren Abflußrohren auf, der die Berieselung des Deckels mit W. u. dessen Ableitung gestattet. Eine Ausführungsform ist durch eine Zeichnung näher erläutert. (D. R. P. 470 741 Kl. 6e vom 5/8. 1927, ausg. 28/1. 1929.) M. F. MÜLLER.

## XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

R. Dieterle, *Eine Vereinfachung der Speiseölraffination*. Zur Filtration der bei der Laugeraffination der pflanzlichen Öle abgeschiedenen Seife wird ein neues Asbestfilter empfohlen, dessen Arbeitsweise auf einem Anschwemmverf. beruht. Der Apparat besteht aus einem eisernen, durch eine Türe verschließbaren Kasten, der im Innern siebartige Filterelemente besitzt, an die eine feine Asbestmasse angeschwemmt wird. Durch diese direkte Filtration der Raffinationsseife wird das Waschen u. Trocknen der Öle erspart. (Seifensieder-Ztg. 55. 428—29. 20/12. 1928.) SCHWARZKOPF.

Emil J. Fischer, *Technische Pflanzenwachse und ihre Ersatzstoffe*. Übersichtliche Zusammenstellung. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 26. 63—65. 75—77. 13/2.) SCHWARZKOPF.

Karl Braun, *Forschungsergebnisse der Fett-, Öl- und Seifenindustrie im Jahre 1928*. II. (I. vgl. C. 1929. I. 1063.) Fortsetzung der Literaturübersicht mit besonderer Berücksichtigung der wichtigeren Arbeiten auf dem Seifengebiet. (Dtsch. Parfümerieztg. 15. 41—44. 25/1.) HELLER.

Robert W. Jaeger, *Lösungsmittel in Seifen und ihre Wirkung auf die Eigenschaften der Seifenlösung*. Verss. mit Hexalin, Methylhexalin u. Handelsterpentinöl sowie k. bereiteter Kaliseife werden beschrieben. Die Zeit der Heißbehandlung kann direkt proportional dem Lösungsmittelgeh. herabgesetzt werden, wenn diese in Mengen von 7 bis 10% vorhanden sind. Im Griff des behandelten Gutes zeigt sich kein Vorteil gegenüber dem Arbeiten ohne Lösungsm. Die Oberflächenspannung wird weniger herabgesetzt. (Amer. Dyestuff Reporter 17. 811—14. 24/12. 1928.) SÜVERN.

Ernst Schlenker, *Die Herstellung und Weiterverarbeitung der Fettsäuren*. Es werden die bekannten Methoden der Fettspaltung ausführlich beschrieben u. die Vor- u. Nach-

teile der einzelnen Arbeitsweisen erörtert. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 26. 27—29. 41—43. 23/1.)

**C. H. Keutgen**, *Ölensäuerung und Fettsäuredestillation*. Nach einem kurzen Vorbericht über verschiedene Destillationsverff., deren Endzweck die Ölensäuerung u. die Dest. der Fettsäuren ist, beschreibt Vf. ausführlich die in der Praxis gemachten Erfahrungen mit dem D. R. P. 397 332, von ERNST WECKER (C. 1924. II. 1414). Durch Tabellen werden die Ausbeutezahlen, sowie andere Betriebsdaten belegt. Das „WECKER-Verf.“ ergibt besonders bei sehr hochprozentigen Ölen, die sich durch die Laugeraffination nicht mehr verarbeiten lassen, noch brauchbare Speiseöle u. helle Fettsäuren, die die Eig. haben, sich leicht mit Glycerin zu verestern. — Auch auf anderen Gebieten, wie z. B. zur Abtrennung von Harzölen aus Harzen, von flüchtigen Stoffen aus Teer etc. sind bereits prakt. Erfolge des WECKER-Verf. zu verzeichnen. (Seifensieder-Ztg. 56. 10—11. 19—20. 17/1. Marburg a. L.)

**Welwart**, *Über die Bildung betäubender Gase bei der Herstellung Trichloräthylen enthaltender Waschmittel*. Bei der Herst. eines Trichloräthylen enthaltenden Waschmittels bildeten sich infolge der Auflösungswärme des dabei benutzten KOH giftige, aus dem Trichloräthylen stammende Gase, die in der Hauptsache aus CO u. Äthylen bestanden, neben geringen Mengen von selbstzündlichem Dichloracetylen. (Seifensieder-Ztg. 56. 26. 24/1.)

**H. Schwarz**, *Händereinigungsmittel*. Vorschriften über verschiedene Händereinigungsmittel. (Seifensieder-Ztg. 56. 26. 24/1.)

**Josef Augustin**, *Türkischrotölartige Produkte in Seifen*. Es wird die Verwendung des Türkischrotölprod. „Cimol-Neutral“ für die verschiedenen Arten von Seifen u. Waschmitteln befürwortet, da dieses Prod. sowohl hinsichtlich des Preises, als auch wegen der Verbesserung der Seifenqualitäten einen erheblichen Fortschritt bedeutet. (Seifensieder-Ztg. 55. 427. 20/12. 1928. München.)

**E. P. Häussler und E. Brauchll**, *Eine spezifische Farbenreaktion auf Ergosterin und seine Umwandlungsprodukte*. Zum Nachweis von Lebertran in Ölen u. Fetten dient die Rk. von TORTELLI u. JAFFE (Chem.-Ztg. 39 [1915]. 14): Lsg. von 5 ccm Öl in 10 ccm Chlf. u. 1 ccm Eg. mit 2,5 ccm 10%ig. Br-Chlf.-Lsg. durchschütteln; bei Anwesenheit von Lebertran starke Grünfärbung. Da nun die antirachit. Wrkg. des Lebertrans durch das aus dem Ergosterin gebildete Vitamin D hervorgerufen wird, nahmen Vff. an, daß obige Rk. auf der Ggw. von intaktem oder schon umgewandeltem Ergosterin beruhe. Verss. mit verschiedenen Sterinen haben die Richtigkeit dieser Annahme ergeben. Es wurden 5 ccm reines Olivenöl u. 10 ccm frisch bereitete Lsg. oder Suspension des Sterins in Chlf. benutzt, die Färbung 10 Min. nach dem Schütteln beurteilt. 1. Cholesterin. Rk. mit 1 g negativ. — 2. Phytosterin. Ebenso. — 3. Ergosterin. Rk. mit 1 mg noch deutlich, mit 0,5 mg undeutlich. — 4. Neben 1,3 g Cholesterin oder Phytosterin noch 1,5 bzw. 1 mg Ergosterin sicher nachweisbar. — 5. Cholesteryloleat u. Cholesterindigitonid negativ. Je 1 mg Ergosterylacetat oder saures Succinat positiv. 4 mg Ergosterindigitonid positiv, weniger fraglich. — 6. Zymosterin (vgl. SMEDLEY-MACLEAN, C. 1928. I. 2728). Präparat von F. 108—109°,  $[\alpha]_D^{20} = +17,0^\circ$  (in Chlf.) positiv. Dagegen gaben nach verschiedenen Verff. gereinigte Präparate von F. 105—107°,  $[\alpha]_D^{20} = +44,0^\circ$  (in Chlf.) 10—20-mal schwächere Färbungen als Ergosterin. Es ist fraglich, ob die Rk. dem Zymosterin selbst zukommt. — 7. Isoergosterylacetat (vgl. REINDEL, WALTER u. RAUCH, C. 1927. I. 1483), F. 133—135°,  $[\alpha]_D^{20} = -62,2^\circ$  in Chlf. Positiv, etwa halb so stark wie Ergosterin. Bei wiederholter Darst. wurde ein Prod. von F. 132—134° (Misch-F. mit obigem 120—122°),  $[\alpha]_D^{20} = -170,9^\circ$  in Chlf. mit positiver, aber schwächerer Rk. (ca. 1,5 mg) erhalten. — 8. Dehydroergosterin (vgl. WINDAUS u. LINSERT, C. 1928. II. 1575), F. 144—145°, wasserhaltig  $[\alpha]_D^{20} = +137,5^\circ$  in Chlf. Positiv, stärker als Ergosterin (noch 0,1 mg). — 9. Dehydroergosterylacetat, F. 146°,  $[\alpha]_D^{20} = +192,0^\circ$  in Chlf. Wie voriges. — Bei Bestrahlung des Ergosterins in Olivenöl oder Bzl. geht die Rk. allmählich bis fast auf 0 zurück, ist aber beim Verschwinden der Linksdrehung noch stark, d. h. auch noch mit den ersten Umwandlungsprodd. positiv. — Von zahlreichen pflanzlichen Ölen reagierten positiv nur ein Mohnöl (grünbraun), 2 Leinöle u. ein Chaulmoograöl. Linolensäure u. Unverseifbares aus den Leinölen zunächst negativ; Verseifung im H-Strom bei kürzerem Kochen ergab aber positiv reagierendes Unverseifbares. Von tier. Fetten u. Prodd. waren Rinderklauenöl u. Rohsterine aus Adesps lanæ (also Isocholesterin) negativ, Ä.-Extrakte von Mekonium positiv. Aus Gallensteinen von Frauen nach Abscheidung von Cholesterin erhaltene Rohsterine positiv. Chol-, Glykochol- u. Tauro-

cholsäure, gallensaure Salze, Digitaligenin negativ. — Danach ist die Rk. für Ergosterin u. seine Umwandlungsprodd. spezif. (Helv. chim. Acta 12. 187—93. 1/2. Basel, HOFFMANN-LA ROCHE & Co., A.-G.)  
LINDENBAUM.

**W. Herbig**, *Die Mackeyprüfung und die darauf begründete Bewertung der Textiloleine*. (Vgl. KEHREN u. VATER, C. 1926. II. 2951.) Setzt man zu einem durch die Mackeyprüfung als feuergefährlich erkannten Olein geringe Mengen sulfonierter Öle oder Pyridinbasen oder von Gemischen beider oder emulgiert man das feuergefährliche Olein mittels einer als Schmalze verwendeten Seifenlsg. u. tränkt damit nach der Vorschrift der Mackeyprüfung das Fasergut, so verliert dieses feuergefährliche Olein mehr oder weniger diese ungünstige Eig. (Melliands Textilber. 9. 1002. Dez. 1928.) Stü.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Färben von Fettsäuren, Kerzen, Wachsen usw.* Man behandelt die Fettsäuren vor dem Färben mit organ. Derivv. des  $\text{NH}_3$ , wie Alkyl-, Aryl- oder Aralkylamine, insbesondere Oxyalkylamine. Die organ. Farbstoffe können vor dem Einbringen in die Fettsäuren mit den  $\text{NH}_3$ -Derivv. behandelt werden. In geschmolzene Stearinsäure rührt man  $\beta$ -Aminoäthylalkohol oder Benzylamin, Guanidin oder Piperazin, bis eine klare schwach alkal. Fl. entstanden ist; hierauf vormischt man die geschmolzene Stearinsäure mit Ceresin, Paraffin usw. u. zum Gelbfärben mit Benzolazodimethylanilin, zum Blaurotfärben mit 1-Oxy-4-dioxyäthylaminoanthrachinon. Man behandelt Stearinsäure mit  $\beta$ -Aminoäthylalkohol, schm. mit Ceresin u. färbt mit  $\text{CuCl}_2$  grün, mit Cobaltnitrat rot, mit  $\text{AlCl}_3$  gelb, mit  $\text{FeCl}_3$  braun. Man kann auch Mischungen von organ. mit anorgan. färbenden Stoffen verwenden. (E. P. 299 790 vom 31/10. 1928, Auszug veröff. 28/12. 1928. Prior. 31/10. 1927.)  
FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Emulgierungs-, Reinigungs-, Wasch-, Desinfektions- und Schmiermittel*, hergestellt aus W.-unl. Substanzen, z. B. Tetrachloräthylen, Eukalyptusöl, Menthol, unter Zusatz eines Gemisches von 40 Teilen Türkischrotöl, 10 Teilen ricinusölsaurem K, 5—10 Teilen Paraffinöl, 3—5 Teilen eines Alkalisalzes einer Alkyl-naphthalinsulfonsäure, z. B. butylnaphthalinsulfonsaures Na u. 10—20 Teilen W. Vor oder nach dem Zusatz der organ. Verb. wird eine geringe Menge Säure, z. B. HCl, zugesetzt. (E. P. 298 823 vom 11/1. 1928, ausg. 8/11. 1928.) M. F. MÜ.

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

**M. Löscher**, *Betrachtungen über das Trocknen von Textilien*. Es wird die Ansicht vertreten, daß das Trocknen der Textilien bei zu hohen Temp. vorgenommen wird u. die Stoffe dadurch geschädigt werden. Schnelltrocknen ist nicht dazu angetan, wirklich hervorragende Qualitäten zu erzeugen. (Melliands Textilber. 9. 981—84. Dez. 1928.)  
SÜVERN.

**Karl Hans Hirrich**, *Über den Einfluß der Heißbehandlung auf die Jute und deren Verhalten im Spinnprozeß im Vergleich zur gebatschten Jute*. (Forts. u. Schluß zu C. 1929. I. 458.) Weitere Angaben über das Verh. der zum Vergleich heranzuziehenden Fasern, auch in färber. Hinsicht. (Melliands Textilber. 9. 908—12. 986—91. Dez. 1928.)  
SÜVERN.

**G. L. Armour**, *Behandlung von Wolle mit aktivem Chlor in einem organischen Träger*. Die Verwendung von Aktivin (p-Toluolsulfochloramid-Na) zur Vorbehandlung der Wolle vor dem Bedrucken ist beschrieben. (Amer. Dyestuff Reporter 17. 819—20. 24/12. 1928.)  
SÜVERN.

**J. B. Speakman**, *Die Plastizität der Wolle*. (Vgl. C. 1927. II. 1417.) Wenn trockene Wolle gedehnt wird, geht sie nur sehr langsam in ihre ursprüngliche Länge zurück, beim Eintauchen in W. jedoch sehr schnell u. vollständig. Dies wird erklärt durch die Annahme, daß die Viscosität des kolloiden Anteils durch W.-Absorption vermindert wird. Im Gegensatz zu dem Verh. der trockenen Wolle konnte Vf. zeigen, daß Wollfasern in W. unvollkommen elast. sind. Dies kann durch die Plastizität u. die Brüchigkeit der Elemente, welche im trockenen Zustand elast. sind, erklärt werden. Vf. untersucht die Plastizität einer ganzen Reihe Wollfasern verschiedener Herkunft bei verschiedenem Feuchtigkeitsgeh., deren Ergebnis er in Tabellen u. Kurven zusammengestellt hat. Auf Grund seiner Vers. kommt er zu dem Schluß, daß die elast.

Eigg. der Wolle gleich denen eines Gebildes sind, das aus parallel angeordneten elast. u. plast. Elementen besteht. Wollfasern in W. sind unvollständig elast., was durch die Plastizität u. die Brüchigkeit der Faser innerhalb der Zelle verursacht wird. Die fibrillare Plastizität der Wolle in W. wird durch den hydrolyt. Wechsel innerhalb der Peptidbindungen verursacht. Die Plastizität der Wolle kann vermindert werden durch solche Reagentien, die mit der Imidogruppe reagieren, wodurch ihre Affinität zu W. herabgesetzt wird u. die Hydrolyse der Peptidbindungen verhindert wird. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie B. 103. 377—96. 1/9. 1928. Leeds, Univ.) BRAUNS.

v. Laßberg, *Luft im Dampf und neuartige Entlüftung von Trockenzylindern*. Im Trockenzylinder werden gewisse Gas- u. Luftmengen, die durch das Speisewasser in den Dampf geraten, wieder frei u. stören die Heizwrkg. des Dampfes. Es werden Mittel angegeben, wie diese Luftmengen kontinuierlich aus dem Trockenzylinder abgeführt werden können, wodurch sich dessen Heizwrkg. verbessert. (Papierfabrikant 27. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure. 33—36. 20/1.) BRAUNS.

W. B. Greeley, *Sägemühlenabfall für die Stoffgewinnung*. Erörterung über die in verschiedenen Gegenden Amerikas verfügbaren Mengen. (Paper Trade Journ. 87. No. 25. 57—58. 20/12. 1928.) SÜVERN.

P. K. Baird, *Bleichen von Holzstoff*. VI. *Der Effekt von Bleichmittelmengen auf die Farbe, die Reaktionsgeschwindigkeit und die chemische Zusammensetzung beim Bleichen von Sulfitstoff*. (V. vgl. C. 1927. II. 518.) Vers., welche bei konstanter Temp. mit verschiedenen Bleichmittelmengen u. D.D. durchgeführt wurden u. bei denen sowohl mit für die gewünschte Farbe ausreichender Menge Bleichmittel als auch mit überschüssigem u. nach Erreichung der gewünschten Farbe durch Waschen oder Antichlor weggenommenem Bleichmittel gearbeitet wurde, werden mitgeteilt. Als wirtschaftlicher wird das Arbeiten mit überschüssigem Bleichmittel hingestellt. (Paper Trade Journ. 87. No. 22. 39—44. 29/11. 1928.) SÜVERN.

P. K. Baird und R. H. Doughty, *Bleichen von Holzstoff*. VII. *Der Einfluß der Bewegung auf die Farbe, die Reaktionsgeschwindigkeit und die chemische Zusammensetzung beim Bleichen von Sulfitstoff bei verschiedenen Dichten*. Die gesamte Bleichdauer wurde durch Bewegungen nicht beeinflusst, beim Verbrauch des Bleichmittels zeigten sich Unregelmäßigkeiten infolge ungenügend schnellen Mischens von Bleichfl. u. Stoff am Anfang. Die schließlich erzielte Weiße wird durch sehr starkes Rühren herabgesetzt. Die Löslichkeit des bei niedriger D. gebleichten Stoffs in 1% NaOH-Lsg. sinkt bei stärkerem Rühren. (Paper Trade Journ. 87. No. 22. 44—46. 29/11. 1928.) SÜVERN.

Gerald Strecker, *Delthirna-Leimverfahren*. Antwort auf die Ausführungen von Fritz Arledter. (Vgl. C. 1928. II. 2420.) Die Behauptungen bzgl. der Vorteile des Delthirnavers. werden aufrecht erhalten. (Zellstoff u. Papier 8. 807. Wchbl. Papierfabr. 59. 1186. Dez. 1928.) SÜVERN.

Chlorus, *Teerpapiere*. Es werden neue Verwendungsarten von Teer- u. Bitumenisolerpapieren sowie ihre heutige Herstellungsweise beschrieben. (Wchbl. Papierfabr. 60. 102—06. 26/1.) BRAUNS.

C. H. Young, *Der Durchgang von ultraviolettem Licht durch Zeichenleinwand*. Es zeigt sich, daß Zeichenleinwand ultraviolettes Licht in unerwartet großem Maße durchläßt. Dicke u. Maschenzahl haben keinen nennenswerten Einfluß. Andererseits ist Zeichenleinwand für Wärmestrahlen viel weniger durchlässig als Glas. (Nature 123. 47. 12/1. Montreal, Mc Gill Univ.) K. WOLF.

Togo, *Die Altpapierverarbeitung*. Nach Gegenüberstellung der Altpapiermengen, die in den Vereinigten Staaten u. in Deutschland wiederverarbeitet werden bespricht Vf. die Anforderungen, die an Altpapier zu stellen sind, die Entfernung der Druckerschwärze u. die Möglichkeit der Verarbeitung von Zeitschriften u. Büchern aus besserem Papier. (Wchbl. Papierfabr. 60. 106—09. 26/1.) BRAUNS.

G. K. Bergman, *Die Celluloseindustrie und ihre Erzeugnisse*. Eine Beschreibung unter besonderer Berücksichtigung der Zellstoffindustrie Finnlands. (Vortrag.) (III. Nordiska Kemistmötet 1926. 143—66. 1928. Sep.) W. WOLFF.

John E. Jackson, *Cellulose und ihre Bedeutung für die Textilindustrie*. Die vielseitige Anwendung von Cellulosefasern u. aus ihnen hergestellten Prodd. ist behandelt. (Amer. Dyestuff Reporter 17. 816—19. 24/12. 1928.) SÜVERN.

Fred Mutschman, *Das Verfahren der Sulfitstoffherstellung*. IV. *Kochen*. Die vielseitige Anwendung von Cellulosefasern u. aus ihnen hergestellten Prodd. ist behandelt. (C. 1928. II. 2084.) Einzelheiten über Füllen, Flüssigkeitsumlauf, Überw. des Kochens. (Paper Ind. 10. 1580—83. Dez. 1928.) SÜVERN.



**Mark W. Bray**, *Die Chemie des alkalischen Aufschlusses. II. Wirkung der Temperatur auf die Ligninentfernung und die Hydrolyse von Fichtenholz mit Natriumhydroxyd*. Erhöhen der Temp. zwischen 140 u. 180° beschleunigt den Aufschluß, hat aber wenig Einfluß auf die chem. Eigg. des Stoffs bei gleicher Ausbeute. Mit dem Temperaturwechsel ändert sich das Verhältnis der Mengen entfernten Lignins, Pentosane u. anderer von Cellulose verschiedener Stoffe zueinander nicht wesentlich. (Paper Trade Journ. 87. No. 23. 64—70. 6/12. 1928.) SÜVERN.

**Erik Hägglund** und **T. Johnson**, *Über die Veränderung der Zuckerarten im Verlaufe der Sulfitzellstoffkochung*. I. XVII. Mitt. über die Chemie der Sulfitzellstoffkochung. (Vgl. C. 1929. I. 954.) Die Schwankungen des Zuckergeh. der Sulfitablaugen beruhen im wesentlichen auf 2 Faktoren: Hydrolyse u. Oxydation. Neben der hydrolysierenden Wrkg. der Kochsäuren, die von deren  $p_H$  abhängt, findet stets ein Abbau der gel. Zuckerarten statt, der von der Acidität der Kochsäure unabhängig ist u. auf der oxydierenden Wrkg. der Bisulfitionen beruht, deren Konz. durch den Ca-Geh. der Kochsäure reguliert wird. Diese Oxydation führt bei den Aldosen zur Bldg. von *Aldonsäuren*, die dementsprechend bei hohem Ca-Geh. der Kochsäure u. langer Kochzeit in erheblichen Mengen in der Ablauge vorhanden sind. (Svensk Kem. Tidskr. 41. 8—11. Jan. Åbo, Inst. f. Holzchemie.) W. WOLFF.

**Chas. E. Mullin**, *Kunstseidenöle*. Die Arbeitsgänge, bei denen die Kunstseide geölt wird, die am besten geeigneten Ölsorten u. die Art ihrer Anwendung sowie die Schädigungen, welche durch ungeeignete Öle eintreten können, sind behandelt. (Mellicands Textilber. 9. 995—97. Dez. 1928. CLEMSON-Coll. S. C. U. S. A.) SÜVERN.

**E. Meissner**, *Gefärbte Seide und der Schweiß*. (Schluß von C. 1929. I. 459.) Amerikan., deutsche u. engl. Untersuchungsverf. werden besprochen. (Leipziger Monatsschr. Textil-Ind. 43. 531—32. Dez. 1928.) SÜVERN.

—, *Ein neuer Beitrag zur Vervollkommnung der Appreturanalyse*. Die von G. SMITH (C. 1928. II. 1637) angegebene Methode zur Best. von China Clay wird als zuverlässig bezeichnet. (Ztschr. ges. Textilind. 31. 830—31. 21/11. 1928.) SÜVERN.

**Bruno Schulze**,  $p_H$  (*Wasserstoffionenkonzentration*)-Bestimmung von Papier. Nach Schilderung der Theorie des  $p_H$ -Begriffs u. der  $p_H$ -Meßmethoden werden Verss. beschrieben, bei ausreichender Genauigkeit techn.  $p_H$ -Bestst. in Papier auszuführen. Das Foliencolorimeter nach WULFF wurde im allgemeinen mit Ausnahme von Pergament- u. Rohpapieren als geeignet befunden u. eine zweckmäßige Extraktionsmethode ausgearbeitet. Für die beiden als Ausnahme genannten Papiere wird auf die Zweckmäßigkeit besonderer Verff. hingewiesen. Mittels der elektrometr. Methode oder der Indicatorpapiermethode nach BEHRENS kann die  $p_H$ -Best. auch am Papier selbst ohne Auszug ausgeführt werden. (Zellstoff u. Papier 8. 808—12. Dez. 1928. Berlin-Dahlem.) SÜVERN.

**Goy**, *Die relative Dickenbestimmung des Papiers*. (Vgl. STOTZ, C. 1929. I. 1289.) Eine Standardmethode wird vorgeschlagen. (Wehbl. Papierfabr. 59. 1371—72. 1/12. 1928.) SÜVERN.

**Wilhelm Holwech**, *Prüfungsmethoden zur Bestimmung der Lichtdurchlässigkeit von Papier*. Vf. bespricht die theoret. Grundlagen zur Best. der Lichtdurchlässigkeit von Papier u. die Ergebnisse seiner Unterss. (Papierfabrikant 27. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure. 37—45. 20/1. Oslo.) BRAUNS.

**Mark W. Bray**, *Chemische Analyse von Stoff und Stoffhölzern*. Die Methoden des Forest Products Laboratory zur Best. von Feuchtigkeit, Asche, Löslichkeit in k. u. h. W., Alkali- u. A.-Löslichkeit, Lignin, A.-Bzl.-Löslichkeit, von Cellulose,  $\alpha$ -,  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Cellulose, Cu-Zahl, Säurehydrolyse, der  $CH_3O$ -Gruppe u. der Pentosane sind besprochen. (Paper Trade Journ. 87. No. 25. 59—68. 20/12. 1928.) SÜV.

**Erich Schmidt**, *Methoden zur Konstitutionsermittlung des Holzes*. Vf. schildert in einem Vortrag die verschiedenen Methoden zur Ermittlung der Konst. des Holzes. (Papierfabrikant 26. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure. 673—79. 1928. München.) BRAUNS.

**A. J. Hall**, *Die Prüfung der Qualität von Baumwollcellulose*. Vf. schildert die Best. der Kupferammoniakviscosität nach CLIBBENS u. GEAKE (C. 1928. II. 203), die Best. der Kupferzahl nach CLIBBENS u. GEAKE (C. 1926. I. 1072) u. die Prüfung der Absorption von Methylenblau nach CLIBBENS (C. 1926. I. 1884). (Ind. Chemist chem. Manufacturer 4. 376—79. Sept. 1928.) BRAUNS.

**Arthur S. Eicklin**, *Nachweis von Cuprammonium-Rayon*. Zum Nachweis des Cu wird das Prüfen der Asche nach Abscheiden von Fe u. Al mittels Kaliumäthyl-

xanthat oder Ferrocyanalium sowie mittels konz. HBr empfohlen. Auch einige bekannte Rkk. werden besprochen. (Chemicals 30. No. 27. 29. 31/12. 1928.) SÜVERN.

**Leon Lilienfeld**, Wien, *Erzeugung von seidenähnlichem Glanz auf Baumwolle oder anderen Cellulosegarnen oder -geweben*. Zur Erzeugung von l. Xanthogenat durch Behandeln mit NaOH u. CS<sub>2</sub> verwendet man eine NaOH von mehr als 12% oder von niedriger Konz. bei Temp. unter 0°. Die behandelte Baumwolle wird dann zur Entfernung eines Teiles des Xanthogenats mit einem Lösungsm. für das Xanthogenat behandelt u. hierauf die Viscose gefällt. Wird die Behandlung unter Spannung ausgeführt, erhält man einen seidenähnlichen Glanz, anderenfalls erhält man wollähnliche Stoffe. (E. P. 300 663 vom 11/5. 1927, ausg. 13/12. 1928.) FRANZ.

**Bakelite Corp.**, New York, übert. von: **Lawrence V. Redman**, New Jersey, und **Harold C. Cheatham**, Chicago, Illinois, V. St. A., *Lösungen zum Imprägnieren von Faserstoffen, Papier, Holz*. Man verwendet Lsgg. der schmelzbaren Phenolharze in Furfural u. erwärmt dann das imprägnierte Gut, nötigenfalls im Vakuum zum Härten des Phenolharzes; man vermeidet hiernach die Blasenbildung durch Luft, flüchtige Lösungsmm. oder NH<sub>3</sub>. (A. P. 1 693 939 vom 24/4. 1923, ausg. 4/12. 1928.) FRANZ.

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, Delaware, übert. von: **M. N. Nickowitz**, Fairfield, Connecticut, V. St. A., *Überziehen von Geweben*. Man überzieht das Gewebe mit einem Caseinfirnis, der dann durch Behandeln mit Br halogeniert wird. Man überzieht z. B. ein Baumwollgewebe mit einer Mischung aus Kautschuk, ZnO, Schwefel, Tetramethylthiuramdisulfid, Ruß, Montanwachs, Baryt u. Gasolin. Nach dem Einstäuben mit MgCO<sub>3</sub> wird vulkanisiert u. mit einem Caseinfirnis aus Casein, W., Glycerin, A., NH<sub>3</sub>, u. CH<sub>2</sub>O überzogen, dieser Überzug wird mit 4% ig. Lsg. von Br<sub>2</sub> in CCl<sub>4</sub> behandelt u. durch eine NH<sub>3</sub>-Atmosphäre neutralisiert. (E. P. 301 024 vom 10/11. 1928, Auszug veröff. 16/1. 1929. Prior. 23/11. 1927.) FRANZ.

**Nobel Industries, Ltd.**, London, und **E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, Delaware, V. St. A., *Weichmachungsmittel für Celluloseestermassen*. Man behandelt Kokosnußöl unter solchen Bedingungen, daß gemischte Glyceride der Fettsäure u. der Ameisen-, Essig- oder Propionsäure entstehen. Man erhitzt das Gemisch aus Glycerin, Essigsäure u. der aus dem Kokosnußöl erhaltenen Fettsäuren unter Zusatz geringer Mengen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; das Prod. in Mischung mit Pyroxylin, Pigment, einem flüchtigen Lösungsm., usw. kann zum Überziehen von Geweben verwendet werden. (E. P. 300 157 vom 5/5. 1927, ausg. 6/12. 1928.) FRANZ.

**Wailles Dove Bitumastic Ltd.**, Newcastle-on-Thyne, und **R. Shaw**, Gateshead, *Dachpappe*. Man ordnet zwischen den mit Bitumen, Harz usw. wassersicht gemachten Schichten zur Verstärkung Drahtgewebe usw. an u. preßt dann die Schichten zusammen. (E. P. 300 531 vom 11/8. 1927, ausg. 13/12. 1928.) FRANZ.

**Brown Co.**, übert. von: **George A. Richter**, Berlin, *Herstellung von Kraft-Zellstoff aus Holz* durch Verkochen mit einer Lsg. von NaOH, Na<sub>2</sub>S, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Die nach dem Kochen abgezogene Lauge wird z. T. als solche wieder verwendet, während der andere Teil eingedampft u. der Rückstand geschmolzen wird. Das unveränderte Na<sub>2</sub>S wird durch Auslaugen wiedergewonnen. Der Verlust an Na<sub>2</sub>S wird durch Zugabe von freiem Schwefel u. NaOH zu der Schmelze ersetzt. An Hand einer Zeichnung wird eine Ausführungsapparatur des Verf. beschrieben. (A. P. 1 689 534 vom 4/12. 1925, ausg. 30/10. 1928.) M. F. MÜLLER.

**Vickers Ltd.** und **O. D. Lucas**, Westminster, *Herstellung von Cellulose unter gleichzeitiger Gewinnung von Furfural aus Cellulose, Pectocellulose oder Lignocellulose* enthaltenden pflanzlichen Abfallprodd., wie Flachs- oder Weizenstroh etc. Das Prod. wird zunächst mit W. unter Druck gekocht, das furfuralhaltige W. wird abgezogen u. dann die M. in bekannter Weise mit Natronlauge 6 Stdn. bei 160—170° verköcht u. auf Papier etc. verarbeitet. Das Furfural wird von dem W. mit Wasserdampf abgetrieben, Ausbeute 3% vom Ausgangsmaterial. (E. P. 298 800 vom 29/11. 1927, ausg. 8/11. 1928.) M. F. MÜLLER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Celluloseestern*. Man behandelt Cellulose oder andere Kohlenhydrate mit einem Säureanhydrid oder Säurehalid oder ihren Mischungen in fl. SO<sub>2</sub> mit oder ohne Zusatz eines Katalysators. Das SO<sub>2</sub> wird nach Beendigung der Esterbildg. abdest. u. der Säurerest ausgewaschen. Man behandelt z. B. Baumwollinters in SO<sub>2</sub> mit Eg., Acetylchlorid u. Zn-Acetat bei 20—30° oder Hydrocellulose in SO<sub>2</sub> mit Buttersäureanhydrid u. Br,

oder Cellulose in SO<sub>2</sub> mit Buttersäureanhydrid u. Essigsäureanhydrid bei 30—70°. (E. P. 301 036 vom 22/11. 1928, Auszug veröff. 16/1. 1929. Prior. 23/11. 1927.) FRANZ.

**Eastman Kodak Co.**, übert. von: **Hans T. Clarke** und **Carl J. Malm**, Rochester, New York, *Herstellung von Celluloseacetestern, die höhere Acylgruppen enthalten*. Man behandelt teilweise entacetyliertes Celluloseacetat mit einem Esterifizierungsgemisch, das ein Anhydrid einer organ. Säure mit höherem Mol.-Gew., als Essigsäureanhydrid, enthält. Man behandelt ein in Aceton l. entacetyliertes Celluloseacetat mit 34,5 bis 37,5% Acetyl mit einem Gemisch aus Stearinsäureanhydrid, Chloressigsäure u. einem Katalysator, wie Magnesiumperchlorat, an Stelle des Stearinsäureanhydrids kann man nach auch Ölsäure, Dibromstearinsäure, Dichlorstearinsäure usw. verwenden. (A. P. 1 698 048 vom 18/1. 1928, ausg. 8/1. 1929.) FRANZ.

**Eastman Kodak Co.**, übert. von: **Hans T. Clarke** und **Carl J. Malm**, Rochester, New York, *Herstellung von Celluloseestern, die halogensubstituierte Fettsäuregruppen enthalten*. Man behandelt Cellulose mit halogensubstituierten Fettsäuren mit mehr als 5 C-Atomen, Chloressigsäureanhydrid, gegebenenfalls unter Zusatz eines Katalysators, wie Perchlorate. Man verwendet z. B. Dichlor-, Tetrachlorstearinsäure,  $\alpha$ -Bromcapronsäure usw. (A. P. 1 698 049 vom 18/1. 1928, ausg. 8/1. 1929.) FRANZ.

**Leon Lilienfeld**, Wien, *Darstellung von Celluloseäthern*, dad. gek., daß man in Alkalien l. Derivv. oder Umwandlungsprodd. der Cellulose mit alkylierenden Mitteln, insbesondere Alkylestern anorgan. Säuren bei Ggw. bas. Substanzen behandelt. — 2. dad. gek., daß als Ausgangsmaterial Cellulosehexanhydrogenate verwendet werden. — 3. dad. gek., daß man auf alkal. Lsgg. in wss. Alkalien l. Derivv. bzw. Umwandlungsprodd. der Cellulose zunächst nur so viel alkylierende Mittel u. bas. Substanzen einwirken läßt, daß wasserlösliche Alkyläther gebildet werden, worauf man die so erhaltenen Alkyläther, gegebenenfalls nach vorgängiger Isolierung, aus den Reaktionsgemischen u. gegebenenfalls unter Verwendung von Ätzalkalien in fester Form oder in konz. Lsg. zu wasserunlöslichen Alkyläthern weiter alkyliert. — 4. dad. gek., daß man die Rk. bei Anwesenheit von geeigneten Lösungs- bzw. Verdünnungsmitteln vor sich gehen läßt. — 5. dad. gek., daß man die Rk. bei Anwesenheit von katalyt. oder kondensierend oder wasserentziehend wirkenden Mitteln vollführt. — 6. dad. gek., daß man die Alkylierung bei Ggw. freier überschüssiger bas. Substanzen, insbesondere Ätzalkalien, durchführt. — 7. dad. gek., daß man die Alkylierung bei 150° nicht übersteigenden Temp. durchführt. Die hiernach erhältlichen Celluloseäther sind teils in W. l., teils in W. unl., l. in organ. Fl. Man verdünnt 3750 Gewichtsteile einer Rohviscose, entsprechend 500 Gewichtsteilen Cellulose u. etwa 130—200 Gewichtsteile NaOH mit 3750 Gewichtsteilen W. u. erhitzt unter Rühren auf dem Wasserbade bis zum vollständigen Erstarren. Nach dem Auswaschen u. Zerkleinern wird auf 5000 Gewichtsteile abgepreßt u. in 1000 Gewichtsteile einer NaOH von 50% gel. u. filtriert. 1200 Gewichtsteile der Lsg., entsprechend 100 Gewichtsteilen Cellulose u. 100 Gewichtsteilen NaOH werden mit 100—400 Gewichtsteilen einer 30%ig. NaOH erwärmt u. mit 300 Gewichtsteilen Diäthylsulfat allmählich versetzt, worauf noch ein Nacherhitzen erfolgen kann. Das Reaktionsgemisch wird mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sauer gemacht, mit W. gewaschen, mit A. entwässert u. im Vakuum getrocknet. Der Celluloseäthyläther ist l. in k. W., Ameisensäure, k. oder h. wss. Essigsäure, wss. Pyridin, unl. in h. W., A. (D. R. P. 470 142 Kl. 12 o vom 22/5. 1912, ausg. 9/1. 1929. Oe. Prior. 16/3. 1912.) FRANZ.

**L. Zuccarino**, Genua (Italien), *Schützen von Schecks, Tratten, Reisepässen, Dokumenten etc. gegen Feuchtigkeit oder unerlaubte Änderungen durch Überziehen derselben mit einer Celluloidschicht unter Anwendung von Amylacetat als Fixiermittel*. Der Überzug findet auf einer oder auf beiden Seiten des Papiers statt. Man kann auch direkt das Celluloid bedrucken u. dieses ebenfalls mit einer Celluloidschicht überziehen. (E. P. 299 494 vom 26/7. 1927, ausg. 22/11. 1928.) M. F. MÜLLER.

**J. P. Bemberg**, Barmen-Rittershausen, *Kunstseide*. Bei der Herst. von Kunstseide aus Kupfer-Ammoniak-Cellulose vermeidet man beim Lösen der Cellulose jeden Überschuß an NH<sub>3</sub>, indem man sie soviel wie möglich in dem erforderlichen Lösungsm. löst u. dann die nichtgelösten Anteile mechan. zerkleinert. (E. P. 300 896 vom 4/9. 1928, Auszug veröff. 16/1. 1929. Prior. 19/11. 1927.) KAUSCH.

**J. P. Bemberg**, Barmen-Rittershausen, *Kunstseide* aus Kupfer-Ammoniak-Cellulose nach dem Streckspinnverf. Die Fäden werden nach ihrer Bldg. beträchtlich ausgezogen u. dann auf eine Spule o. dgl. mit oder ohne Spannung aufgewunden. (E. P. 306 953 vom 31/8. 1928, Auszug veröff. 16/1. 1929. Prior. 21/11. 1927.) KAUSCH.

**Gustav Leysieffer**, Troisdorf b. Köln a. Rh., *Herstellung von hartgummiähnlichen Massen aus Acetylcellulose*, dad. gek., daß vorher in W. eingeweichte Acetylcellulose ohne Füllmittel unter Zusatz geringerer Mengen von Plastizierungsmitteln, als sonst üblich, unter Wärme u. Druck zu einer homogenen M. verarbeitet wird. Man vermischt 500 g W. u. 750 g trockene Acetylcellulose mit 250 g Triacetin in einer Knetmaschine u. plastifiziert auf h. Walzen; nach dem Erkalten erhält man eine harte elast. M. (D. R. P. 470 579 Kl. 39b vom 4/11. 1924, ausg. 21/1. 1929.) FRANZ.

**Seiberling Rubber Co.**, übert. von: **Robert Clifford Hartong**, Akron, Ohio, *Herstellung von Kunsledern*. Man walzt eine Kautschukmischung aus Kautschuk, Gasruß, Schwefel, Beschleuniger, Baumwollöl auf eine Metallfläche u. preßt hierauf mittels eines Kalanders ein mit einer Kautschukmischung aus Kautschuk, Schwefel, Beschleuniger, Baumwollsaatöl usw. überzogenes Gewebe auf; auf die andere Seite des Gewebes bringt man dann eine Mischung von Kautschuk, Baumwollabfällen, Leim, ZnO, Lithopone, Schwefel, Paraffin, Schwefel, Phenanthren, Beschleuniger, Baumwollsaatöl usw. auf. Nach dem Erzeugen eines künstlichen Narbens wird vulkanisiert. (A. P. 1 694 258 vom 24/5. 1923, ausg. 4/12. 1928.) FRANZ.

**Woodcrete Ltd.**, Brisbane, übert. von: **E. J. Foster**, Brisbane, Australien, *Holzersatz*. Man verwendet hierzu Mischungen aus Holzmehl mit Casein. Man löst z. B. Casein in W. u. NaHCO<sub>3</sub>, gibt NH<sub>3</sub>, NaF u. Glycerin zu u. vermischt mit Holzmehl, bis eine knetbare M. entstanden ist; nach dem Formen wird mit CH<sub>2</sub>O, Al-Acetat usw. gehärtet. (E. P. 300 982 vom 23/10. 1928, Auszug veröff. 16/1. 1929. Prior. 22/11. 1927.) FRANZ.

**Vereinigte Kunsthornwerke Akt.-Ges.**, Hamburg, *Herstellung von hornartigen Massen aus Eiweißstoffen*. Bei der Herst. von Caseinmassen verwendet man mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> behandelten Paraformaldehyd. (Holl. P. 18 971 vom 12/2. 1926, ausg. 15/11. 1928. D. Prior. 21/2. 1925.) FRANZ.

**British Thomson-Houston Co. Ltd.**, London, **H. W. H. Warren**, Coventry, und **R. Newbound**, Rugby, *Massen für Bremsklötze*. Man vereinigt mit Asbestgewebe bekleidete Metalldrahtnetze mittels einer Lsg. des Kondensationsprod. aus Phthalsäureanhydrid u. Glycerin, das durch Zusatz von Ölsäure plast. gemacht sein kann. Hierauf wird getrocknet u. in der Wärme unter Druck geformt. (E. P. 300 309 vom 12/8. 1927, ausg. 6/12. 1928.) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Plastische Massen zum Ausfüllen der Sohlenzwischenräume in Schuhen*. Man verwendet hierzu eine Mischung aus Füllstoffen mit Gemischen von Kautschuk u. Celluloseestern oder -äthern als Bindemittel, denen Plastizierungs-, Weichmachungs- u. Verdünnungsmittel zugesetzt werden können. Man vermischt 20 Teile Kautschuk, 52 Teile Tetrahydronaphtholacetat, 25 Teile Nitrocellulose, 7 Teile Äthylacetanilid und 6 Teile Ricinusöl; 20 Teile dieser Mischung werden in 30 Teilen Äthylacetat, 30 Teilen Methylacetat u. 20 Teilen CH<sub>3</sub>OH gel. u. 100 Teile dieser Lsg. mit 40 Teilen Korkklein vermischt. Die Mischung dient zum Ausfüllen des Zwischenraumes zwischen den inneren u. äußeren Sohlen von Schuhen. (E. P. 300 924 vom 19/11. 1928, Auszug veröff. 16/1. 1929. Prior. 19/11. 1927.) FRANZ.

**A. D. Luttringer**, La linoxyne et le linoléum. Paris: A. D. Cillard 1928. (175 S.) 8°. Encyclopédie du caoutchouc et des matières plastiques.

## XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

**W. Świętosławski**, **B. Roga** und **M. Chorąży**, *Über Brikettieren von Kohlenstaub ohne Verwendung von Bindemittel*. I. Arbeitsziel war Auffindung der besten Arbeitsbedingungen zum Brikettieren von Kohlenstaub ohne Verwendung von Bindemittel. Es wurden die bekannten Methoden zur Feststellung der Eigg. der Briketts nachgeprüft, z. B. wurde die Zerreibbarkeit des Briketts in rotierender Trommel, die Schlagfestigkeit bei langsamem Fall auf eine Metallplatte aus 1 m Höhe, die Entzündbarkeit im App. von SWIĘTOSZAWSKI u. ROGA (vgl. C. 1928. I. 2891) ermittelt. Die Brikettierbarkeit wurde in heizbarer hydraul. Presse untersucht, die Erweichungs- bzw. Zusammenbackbarkeitszahl nach KATTWINKEL (vgl. C. 1926. I. 2760), die Plastizität nach LAYNG u. HATHORNE (vgl. C. 1925. II. 999) ermittelt. Die Vff. gelangen zu dem Ergebnis, daß verkockbare Steinkohle die beste Bindungsmöglichkeit bei denjenigen Temp. entwickelt, bei denen die Bruchfläche des fertigen Briketts glatt u. glänzend

ist. Diese Temp. fallen mit denjenigen der größten Plastizität der betreffenden Kohle zusammen u. liegen oberhalb von 380°. (Przemysl Chemiczny 13. 2—12. 1/1. Warschau, Chem. Forsch. inst., Abt. Kohle.) HOYER.

**W. Świątosławski, B. Roga und M. Chorąży**, *Über Brikettieren von Kohlenstaub ohne Verwendung von Bindemittel*. I. (Fortsetzung.) (Vgl. vorst. Ref.) Es wurde ein Verf. zum Brikettieren von Kohlenstaub aus oberstes. nichtverkokbarer Steinkohle ohne Verwendung von Bindemittel bei Temp. von 350—480° ausgearbeitet. Während Briketts aus verkokbarer Kohle wenig mechan. Widerstandsfähigkeit aufweisen, sind die Briketts aus nichtverkokbarer Kohle sehr widerstandsfähig gegen Reibung u. Schlag. Ein Zusatz von bis zu 30% verkokbarer Kohle beeinflusst die Qualität der Briketts günstig, während ein Zusatz von über 50% sich im ungünstigen Sinne auswirkt. Das Temp.-Optimum der Brikettierung wurde bei 400—420° festgestellt, während der Druck mindestens 400 kg/qcm betragen muß. Die derart hergestellten Briketts haben den gleichen Heizwert wie die üblichen mit Pech als Bindemittel gefertigten, jedoch einen höheren Heizwert als das Ausgangsmaterial. Sie besitzen einen niedrigeren Entflammungspunkt u. verbrennen unter weniger Rauchtentw. als die üblichen Pechbriketts oder wie Steinkohle. Sie unterliegen nicht atmosphär. Einflüssen u. sind nicht hygroskopisch. (Przemysl Chemiczny 13. 40—49. 15/1. Warschau, Chem. Forsch. inst., Abt. Kohle.) HOYER.

**S. Roy Illingworth**, *Urverkokung im Jahre 1928*. Es wurden im Jahre 1928 eine Reihe von Urverkokungsanlagen errichtet u. in Betrieb gesetzt, die einzeln aufgeführt werden. (Iron Coal Trades Rev. 118. 122. 25/1.) NAPHTALI.

**W. Świątosławski und M. Chorąży**, *Über die Absorption von Pyridin-Dämpfen durch oberschlesische Steinkohle und ihre petrographischen Abarten*. Die petrograph. Abarten der oberschles. Steinkohle (Vitrain, Durain, Fusain) absorbieren verschiedene Mengen Pyridindampf, z. B. bzw. nach 26 Tagen: 70,4, 54,5, 12,8%. Die Zahlen beziehen sich auf trockne, aschefreie Substanz. Je mehr Pyridindampf absorbiert wird, desto höher ist auch die Verkokungsfähigkeit. (Bull. Int. Acad. Polon. Sciences Lettres. Serie A. 1928. 361—65.) NAPHTALI.

**D. R. W. Müller**, *Trockenkoksöschanlagen, System Sulzer*. Über die Verwertung der beim Löschen von Koks in Kokereien u. Gasanstalten freiwerdenden Wärme zur Erzeugung von Dampf für Betriebszwecke, mit Abbildungen verschiedener Trockenkoksanlagen. (Chem. Fabrik 1928. 727—28. 26/12. 1928. Witten [Ruhr].) JUNG.

**Yrjö Kauko**, *Wassergasgleichgewicht und Flammentemperatur*. Ref. eines während der III. Nord. Chemikerversammlung gehaltenen Vortrages. — Vf. entwickelt theoret. eine Methode, mit deren Hilfe die Feststellung des Wassergasgleichgewichtes ohne Entnahme von Gasproben gelingt. Das Verf. beruht auf der Messung der Flammentemp. (III. Nordiska Kemistmötet 1926. 167—68. 1928. Sep.) W. WOLFF.

**David F. Smith, Charles O. Hawk und D. A. Reynolds**, *Synthese höherer Kohlenwasserstoffe aus Wassergas*. II. (I. vgl. C. 1928. II. 408.) Im Anschluß an die Arbeiten von FISCHER u. TROPSCH wird Zus. u. Herst. eines Katalysators beschrieben, der aus  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  u.  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  bereitet wird. Dieser Katalysator verwandelt bei 203° bei einmaliger Überleitung unter näher angegebener Geschwindigkeit 18% Wassergas in KW-stoffe. Bei etwas höherer Temp. wird die Umwandlung größer, ohne daß sich merklich mehr Methan in den erhaltenen KW-stoffen findet. Die Unters. gab ziemlich vollständigen Aufschluß über Art u. Menge der bei bestimmten Temp.- u. Strömungsbedingungen gebildeten Verb.  $\text{O}_2$  erscheint zum größten Teil als  $\text{H}_2\text{O}$ . Das Verhältnis  $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2$  nimmt schnell zu bei abnehmender Temp. — Bei höheren Geschwindigkeiten u. Temp. werden mehr ungesätt. KW-stoffe gebildet, bei geringer Geschwindigkeit u. höheren Temp. werden — mit gewissen Einschränkungen — relativ mehr schwerere KW-stoffe gebildet. Je nach Temp. u. Aktivität des Katalysators enthalten die KW-stoffe Methan von 20% aufwärts. Bei 260° lieferte ein Katalysator bei bestimmter Geschwindigkeit 21 Gew.-% Methan, 45% carburierende KW-stoffe („German Gasol“), 34% Treibstoffe. Ausbeuten schwanken von 92 bis 156 g KW-stoffe per cbm  $\text{H}_2 + \text{CO}$ . Zur Übersicht zahlreiche Tabellen u. Abbildungen. (Ind. engin. Chem. 20. 1341—48. Dez. 1928. Pittsburgh, Experiment Station U. S. Bureau of Mines.) NAPHTALI.

**Alfred W. Francis**, *Naturgas als Heiz- und als Rohmaterial, eine kurze Studie über Chemikalien aus Naturgas*. Naturgas wird viel für Heizzwecke für die Industrie u. im Haus verwandt. „Trocknes“ Gas besteht vorwiegend aus Methan, „feuchtes“ enthält höhere gesätt. KW-stoffe wie Butan u. Pentan. Chlorierung von Methan

erscheint aus näher angegebenen Gründen nicht wirtschaftlich, ebensowenig partielle Oxydation. — Am meisten verspricht die Umwandlung von Naturgas in Wassergas mittels Dampf u. kleinen Mengen O<sub>2</sub> bei hoher Temp. Dieses Wassergas ist wegen seiner Reinheit dem aus Kohle erzeugten überlegen u. sollte für Methanol- oder Syntholsynthese oder auch zur Herst. von H<sub>2</sub> für synthet. Zwecke, NH<sub>3</sub> oder Hydrierung Verwendung finden. Auch Gewinnung von Ruß für Tinten oder für die Kautschukindustrie erscheint aussichtsvoll. (Amer. Gas Assoc. Monthly 11. 47. Jan. Cambridge, Mass. A. D. Little Inc.)

NAPHTALI.

**E. G. Meiter**, *Zündungen von Gemischen von Luft mit Naturgas und mit Methan durch den Induktionsfunken*. Das Bureau of Mines prüft explosible Gasgemische lieber mit Naturgas als mit Methan, das nicht so bequem in größeren Mengen zu erhalten ist. Daher wurde die Zündung von Naturgas/Luftgemischen u. Methan/Luftgemischen mittels Induktionsfunken verglichen, um die Sicherheit elektr. Maschinen in explosiver Atmosphäre festzustellen u. gefunden, daß Ersatz von CH<sub>4</sub> durch Naturgas (Pittsburgh) von bestimmten Eigg. unbedenklich (on the side of safety) ist. (Ind. engin. Chem. 20. 1353—54. Dez. 1928. Pittsburgh, Pa., Pittsburgh Experiment Station.)

NAPHTALI.

**Arthur v. Weinberg**, *Natürliches und künstliches Petroleum*. Die Fragen: „Was ist Petroleum; durch welche chem. Prozesse ist es entstanden; kann man diesen Weg künstlich nachahmen oder andere Verff. der Synthese finden“ werden behandelt u. insbesondere die Bldg. des Erdöls bei den bisherigen Synthesen an Hand der Arbeiten von BERGIUS, BOSCH, MITTASCH (Methanol usw.) untersucht. Auf Grund der Gewinnung von petroleumähnlichen Gemischen aus Braunkohlen unter hohen Druck- u. Temp.-Bedingungen auch unter der Wrkg. von elektr. Strahlungen wird die Hypothese aufgestellt u. zu stützen versucht, daß das natürliche Erdöl aus Kohlen entstanden sei. — Zahlreiche statist. u. techn. Einzelheiten werden im Zusammenhang mit diesen Fragen angeführt. (Petroleum 25. 147—51. 30/1. Frankfurt a. M.)

NAPHT.

**J. Fitz**, *Die Raumenergie und die Erdölindustrie*. Vf. referiert über die von dem deutsch-amerikan. Chemiker WALTER VON HOHENAU auf der Londoner Weltkrafttagung 1928 besprochene *Raumenergie*, die in Erscheinung tritt, wenn man W. unter Druck durch den elektr. Strom zerlegt. (Allg. Österreich. Chem. u. Techn.-Ztg. 47. 9—11. 15/1. Wien-Hetzendorf.)

NAPHTALI.

**S. J. M. Auld**, *Cracken in Dampfphase*. Nach histor. Ausführungen werden die wichtigsten Crackprozesse in Dampfphase, u. zwar die nach RITTMAN, nach RAMAGE u. der Gyroprozess besonders der letztere, ausführlicher beschrieben. Eine Abbildung des Gyroverf. ist beigegeben. Die Bedeutung des Crackens in Dampfphase liegt in der Gewinnung eines Gasolins von großer Klopfestigkeit. (Petroleum Times 21. 99—100, 158—59. 26/1.)

NAPHTALI.

—, *Erdölraffination in Großbritannien*. Im Laufe der letzten Jahre hat sich in England eine recht beträchtliche industrielle Tätigkeit auf dem Gebiete der Raffination amerikan., russ., pers., wohl auch rumän. Erdöle entwickelt. Eine Anzahl größerer Anlagen werden genannt u. z. T. abgebildet (z. B. die Llandarcy- u. die Grangemouth-Fabriken der Anglo-Persian Co., die Benzinraffinerie der London and Thames Haven Oil Wharves, die Shell-Haven Raffinerie der Shell-Mex Ltd.) sowie Angaben über ihre Kapazität gemacht. Techn. sind sie modern ausgerüstet, vielfach mit Crackanlagen. (Petroleum Times 21. 91—93. 19/1.)

NAPHTALI.

**Arthur Eisenbast und Fred L. Horine**, *Mechanische „Filterhilfen“ bei der Raffination*. Als Filterhilfe (filter-aid) werden Kieselgurmassen (diatomaceous silica) bezeichnet, die in drei Qualitäten vorkommen: 1. filter-cel 89% SiO<sub>2</sub>, 4% gebundenes H<sub>2</sub>O, ca. 5% Feuchtigkeit; 2. standard super-cel u. 3. hyllo super-cel, die beiden letzteren sind prakt. trocken u. enthalten ca. 95% SiO<sub>2</sub>. Diese Prodd. werden den zu behandelnden Ölen zugemischt u. bewirken dann leichte Filtration durch die Preßtücher, weil sich die wesentlichsten Verunreinigungen, besonders auch solche schleimiger Natur, in den Poren der „Filter aids“ abgesetzt haben. Sie dienen zur Entfernung von Trübungen, Salzen, Paraffin, Feuchtigkeit usw. aus Ölen, zum Brechen von Emulsionen, zum Schutze der Filtertücher vor dem Angriff von Säuren u. der Verschmierung durch Bleicherden beim Ausdämpfen, endlich zur Wiederherst. erschöpfter „Doctor“-lsg. Die Filterhilfe wird dem Öl in kleinen Mengen zugefügt (etwa 100—300% des Gewichts der zu entfernenden Verunreinigungen). (Oil Gas Journ. 27. No. 34. 140; 146. 10/1.)

NAPHTALI.

**Georg Klose, Hartgußasphalt.** Herst. u. Verlegung von Hartgußasphalt werden an Hand von 6 Abbildungen von ortsfesten u. fahrbaren Kochern u. von Pflasterbelägen verschiedener Art geschildert. (Asphalt-Teer Ind. 29. 6, 9, 10. 1/1. Berlin.) NA.

**Antony Seton, Schmieröle.** I. *Besondere Eigenschaften.* II. *Schmieröle für Lager mittlerer und hoher Geschwindigkeiten.* III. *Schmieröle für besondere Zwecke.* Einteilung u. Eigg. der Schmieröle u. ihre Anwendung. (Journ. Soc. chem. Ind. 47. 1142—45. 48. 54—58. 18/1.) JUNG.

**Max Berger, Neuartige wasserlösliche Kühl- und Schmiermittel.** Ein unter dem Namen „Sumid-Era“ im Gebrauche befindliches Bohröl, dessen chem. Zus. nicht angegeben ist, wird in seiner Wirkungsweise kurz beschrieben. Die fettreiche — erst kurz vor dem Gebrauch ähnlich wie Mayonnaise hergestellte — Emulsion soll zum Gewinnschneiden sowie zur Bearbeitung besonders harter Metalle vorzüglich geeignet sein. (Allg. Österreich. Chem. u. Techn.-Ztg. 47. 12. 15/1. Berlin.) NAPHTALI.

**Yüzaburö Nagai, Einfluß von Antiklopfmitteln auf die Geschwindigkeit der gleichförmigen Anfangsbewegung der Flamme in Kohlenwasserstoff-Luftmischungen.** (Vgl. C. 1928. I. 1941.) Vf. untersuchte den Einfluß von Diäthyl-Selen, Tetramethylzinn u. Tetramethylblei. Die Methylverb. der beiden Metalle wurden statt der Äthylverb. angewandt wegen der zu geringen Flüchtigkeit der letzteren. Das Fortschreiten der Flamme in einem Glasrohr von 26 mm Weite u. 108 cm Länge wurde photograph. bestimmt. Aus den beigegebenen Tafeln u. dem Diagramm geht hervor, daß die Geschwindigkeit durch Zugabe von Antiklopfmitteln deutlich verlangsamt wird, je weiter sich diese im Gasgemisch anreichern — aber z. B. bei Tetramethylblei nur bis aufwärts zu 1%, bei Diäthylselen bis zu 2%. Die „theoret. Flammenfortpflanzungstemp.“ (T.F.P.T.) der Pb- u. Sn-Verb. betragen beide 1680°, Diäthylselen 1750° u. des KW-Stoffs (Bzn., Kp. 91,6°, D.<sup>10,5</sup><sub>4</sub> 0,7190, n<sub>D</sub><sup>19,5</sup> = 1,3998) = 1450°. Die Wrkg. der Antiklopfmittel im Verbrennungsmotor kann dem Umstand zugeschrieben werden, daß ihre T.F.P.T. höher als die des Gasolins ist u. daß sie die Aktivierung der Gasolinmole, die sich aus der Steigerung der T.F.P.T. des letzteren ergibt, hemmen. So wird die Geschwindigkeit der Zündflamme im Zylinder des Motors verringert u. demgemäß das Klopfen verhindert. (Proceed. Imp. Acad., Tokyo 4. 525—28. Nov. 1928. Tokyo Imperial University, Department of Applied Chemistry.) NAPHTALI.

**Maschinenbau-Akt.-Ges. vorm. Breitfeld, Daněk & Co., Schlan, und Georg Plochmann, Teplitz-Schönau, Tschechoslowakei, Erzeugung wasserbeständiger Brikette aus vorgetrockneten Brennstoffen durch Behandlung mit heißen Schwelgasen oder Schweldämpfen vor der Verformung.** 1. dad. gek., daß der Brennstoff bei der Behandlung mit den Schwelgasen oder -dämpfen oder solchen aus deren Entgasungserzeugnissen auf höchstens 70—80° erwärmt wird. — Ein weiterer Anspruch betrifft den Zusatz eines Bindemittels zu dem so vorbereiteten Gut vor der Verformung. (D. R. P. 470 928 Kl. 10 b vom 8/5. 1925, ausg. 2/2. 1929.) KAUSCH.

**Pure Oil Co., Chicago, übert. von: Richard H. Carr und Cornelius B. Watson, Columbus Ohio, Tiefstemperturdestillation von bituminöser Kohle ohne Verbrennung.** Man drückt eine M. des Brennstoffes aufwärts durch einen geschlossenen Behälter u. führt oben in diesen ein gasförmiges Heizmittel in Form von überhitztem Dampf u. führt unter solchen Temperaturbedingungen ein, daß oben die Kohle ohne Verbrennung verkocht. (A. P. 1 698 907 vom 15/4. 1926, ausg. 15/1. 1929.) KAUSCH.

**Chemische Fabrik Buckau, Ammendorf, Herstellung von bituminösen Emulsionen unter Zusatz von 0,03—2,0% Borsäure in alkal. Lsg.** — Z. B. werden 58 kg Bitumen auf 120° erhitzt u. in eine sd. Lsg. gegossen, die 0,4 kg H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub> u. 0,5 kg Na-OH in 41,1 kg W. enthält. (E. P. 298 842 vom 22/2. 1928, Auszug veröff. 12/12. 1928. Prior. 26/1. 1928.) M. F. MÜLLER.

**Max Jakob und Sigmund Erk, Der Wärmeübergang beim Kondensieren von Heiß- u. Satt-dampf.** — Max Jakob: Die Verdampfungswärme des Wassers und das spezifische Volumen von Satt-dampf für Temperaturen bis 210° C. Berlin: VDI-Verlag 1928. (III, 19 S.) 4°. = Forschungsarbeiten auf d. Gebiete d. Ingenieurwesens. H. 310. nn M. 3.50; f. VDI-Mitgl. nn M. 3.15.

**D. J. W. Kreulen, Brandstoffchemie.** De analyse in het bijzonder. Amsterdam: D. B. Centen (VIII, 135 S.) 8°. geb. fr. 4.60.