

# Chemisches Zentralblatt.

1929 Band I.

Nr. 26.

26. Juni.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

**Charles Bushnell Wooster**, *Dissoziation und die Farbe von freien Radikalen*. Nach Bestst. von GOMBERG u. SULLIVAN (C. 1923. I. 73) ist der aus Gefrierpunkts-erniedrigungen bestimmte Dissoziationsgrad von Diphenyl- $\beta$ -naphthylmethyl nicht gleich dem aus colorimetr. Messungen berechneten; die daraufhin von den Autoren gezogenen Folgerungen sind thermodynam. unhaltbar. Nach WALDEN (Chemie d. freien Radikale 1924. 200. 294) ergeben aber die aus den beobachteten Gefrierpunkts-erniedrigungen berechneten Dissoziationsgrade keine Konstante für das Gleichgewicht, sie sind also als Grundlage nicht brauchbar. Vf. prüft jetzt, ob die colorimetr. Messungen das Verdünnungsgesetz für binäre Dissoziation befolgen. Das ist scheinbar nicht der Fall. Setzt man aber die Fehlergrenzen ein, so erkennt man, daß diese viel zu groß sind, um irgendwelche sicheren Schlüsse zu ziehen. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 1163—65. April. Cambridge [Mass.], Inst. of Chem.) KLEMM.

**Robert Nitzschmann**, *Homogene Gasgleichgewichte*. II. (I. vgl. C. 1929. I. 2853.) Es werden für die Rkk.:  $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{H}_2 + \text{O}_2$ ;  $2 \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{CO} + \text{O}_2$ ;  $2 \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons 2 \text{H}_2 + \text{S}_2$ ;  $4 \text{HCl} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{COCl}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{Cl}_2$  58 Gleichungen mitgeteilt. (Metallbörse 19. 735—36. 3/4.) K. WOLF.

**Robert Nitzschmann**, *Homogene Gasgleichgewichte*. III. (II. vgl. vorst. Ref.) Vf. stellt für die Rkk.  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO}_2$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ;  $2 \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{O}_2$ ;  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2$  53 Gleichungen auf. (Metallbörse 19. 790—91.) K. WOLF.

**Robert Nitzschmann**, *Homogene Gasgleichgewichte*. IV. (III. vgl. vorst. Ref.) Es werden 63 Gleichungen für die Rkk.:  $2 \text{NO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NO} + \text{O}_2$ ;  $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$ ;  $2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3$  aufgestellt. (Metallbörse 19. 846—47. 17/4. Außg.) K. WOLF.

**William Ure und Richard C. Tolman**, *Prüfung der Strahlungshypothese chemischer Reaktion*. Es wird geprüft, ob ultrarote Strahlung die Racemisierung von fl. *Pinen* in einem Temp.-Gebiet ( $\sim 150^\circ$ ) beschleunigt, in dem die therm. Rk.-Geschwindigkeit schon anfängt, merklich zu werden. Die Strahlung — Ofen von  $850^\circ$  — trat durch ein sehr dünnes Glimmerfenster in das *Pinen*, das durch angeblasene Luft auf die Versuchstemp. gekühlt wurde. Eine Beschleunigung zeigte sich nicht. Eine eingehende Diskussion der spektralen Verteilung der Strahlung zeigte, daß das Maximum der eingestrahelten Strahlung bei  $\sim 2,5 \mu$  lag u. daß die Eigenstrahlung der auf  $93^\circ$  erhitzten Substanz für  $\lambda > 3 \mu$  größer war als die eingestrahelte Energie, so daß also über dieses Gebiet Aussagen nicht gemacht werden können. Die Unters. von LEWIS u. MAYER (C. 1927. II. 1782) werden eingehend besprochen. Bei diesen Verss. ist nur gezeigt, daß Strahlung mit  $\lambda < 0,79 \mu$  unwirksam ist, da bei der kurzen Verweilzeit des *Pinen*-dampfstrahles im bestrahlten Raum nur ein Energiesprung erfolgen konnte; bei den größeren Wellenlängen hätten mehrere Quanten aufgenommen werden müssen, um die Racemisierungsgeschwindigkeit überhaupt meßbar zu beschleunigen. Die Angabe von LEWIS u. MAYER, daß Strahlung bis zu  $13 \mu$  inakt. ist, ist also nicht bewiesen. Es ist erwünscht, zur Prüfung der Strahlungshypothese mit einem Überschuß an Strahlung bei Temp. zu arbeiten, bei denen, wie im vorstehenden, die rein therm. Geschwindigkeit bereits meßbar wird. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 974—83. April. Pasadena [Cal.], Inst. of Techn.) KLEMM.

**Louis S. Kassel**, *Reaktionen mit sehr großen scheinbaren Temperaturkoeffizienten*. Vf. bespricht mehrere Rkk., bei denen ein ungewöhnlich hoher Temp.-Koeffizient gefunden wurde. 1. *Die Zers. von Calciumcarbonat-Hexahydrat* — Temp.-Koeffizient 12, — (TOPLEY u. HUME, C. 1928. II. 1738.) Es wird gezeigt, daß es nicht möglich ist, diesen hohen Temp.-Koeffizient vernünftig zu erklären, wenn man eine Einzelrk. annimmt. Es läßt sich aber eine ausreichende Erklärung geben, wenn man annimmt, daß die Rk. in Stufen verläuft, von denen alle, bis auf die letzte, reversibel verlaufen. Das Nähere muß im Original nachgelesen werden. 2. PATTERSON

u. MC ALPINE (C. 1928. II. 2649) fanden bei der Zers. von Bornyl- u. Menthylsulfonaten Temp.-Koeffizienten, die stark mit dem Lösungsm. wechselten. Es wird darauf hingewiesen, daß hier die Autokatalyse durch die bei der Rk. entstehenden  $H^+$ -Ionen eine große Rolle spielen dürfte. Bilden die  $H^+$ -Ionen mit dem Lösungsm. (Pyridin, A.) Komplexe, so wird dieser Einfluß zurücktreten; ist dies aber nicht der Fall, so tritt er stark in den Vordergrund. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 1136—45. April. Pasadena [Cal.], Inst. of Techn.)

KLEMM.

**Eric Jette und Cecil V. King**, *Die Oxydation von Jodid-Ion durch Persulfat-Ion*. I. *Die Wirkung der Bildung von Trijodid-Ionen auf die Reaktionsgeschwindigkeit*. Die Geschwindigkeit der Rk.  $2 KJ + K_2S_2O_8 \rightarrow 2 K_2SO_4 + J_3$  zeigt, wenn man gemäß der BRÖNSTEDSchen Theorie  $-d C_{S_2O_8^{--}}/dt = k C_{S_2O_8^{--}} C_{J^-}$ , d. h. entsprechend einer bimolekularen Rk., ansetzt, einen Gang mit der Zeit, der damit zusammenhängen könnte, daß  $J_2 + J^- \rightleftharpoons J_3^-$  bilden. Nun haben allerdings KISS u. Mitarbeiter (vgl. C. 1928. II. 122) gefunden, daß  $J_3^-$  nicht mit  $S_2O_8^{--}$  reagiert. An diesen Arbeiten wird jedoch nach verschiedenen Richtungen Kritik geübt. — Bei neuen Verss. der Vff. werden 1. Reihen o h n e anfänglichen  $J_2$ -Geh. untersucht, 2. solche, die dauernd mit  $J_2$  gesätt. sind u. 3. Lsgg. mit wechselndem Anfangsgeh. an  $J_3^-$ . Hält man die Aktivität von  $J_2$  konstant (Fall 2), so vereinfachen sich die Verhältnisse theoret. erheblich. Die beobachtete Rk.-Geschwindigkeit läßt sich dann in 2 Anteile zerlegen: a) in die Rk. zwischen  $S_2O_8^{--}$  u.  $J^-$  u. b) die zwischen  $S_2O_8^{--}$  u.  $J_3^-$ . Die Konstante von b) (0,0645) ist etwa halb so groß wie die von a) (0,1250). Der so gewonnene Ansatz gibt die Beobachtungen ausgezeichnet wieder. (Journ. Amer. Chem. Soc. 51. 1034—47. April.)

KLEMM.

**Cecil V. King und Eric Jette**, *Die Oxydation von Jodid-Ion durch Persulfat-Ion*. II. *Der Einfluß der Entfernung der Reaktionsprodukte auf die Reaktionsgeschwindigkeit*. (I. vgl. vorst. Ref.) Vff. bestätigen die vorst. erhaltenen Ergebnisse, indem sie das gebildete  $J_2$  dauernd entfernen u. so die Bldg. von  $J_3^-$  verhindern. Dies geschah 1. durch Schütteln mit wasserunl. organ. Mitteln u. 2. durch Zugabe von Alkali. Die erhaltenen Konstanten kommen dann den für die reine Rk.  $S_2O_8^{--} + J^-$  (ohne die Komplikation durch die  $J_3^-$ -Rk.) berechneten sehr nahe u. sind nur sehr wenig, z. T. gar nicht zeitabhängig. Wie zu erwarten, ändert die Entfernung von  $SO_4^{=}$  als  $BaSO_4$  bzw.  $CaSO_4$  wahrscheinlich die Rk.-Geschwindigkeit nicht, wenn auch wegen des Salzeffektes die Verss. nicht streng entscheidend sind. Allerdings gab  $Ba^{++}$  etwas größere Konstanten, als man als reinen Salzeffekt erwarten sollte. Der Einfluß von einigen weiteren Neutralsalzen auf die Rk.-Geschwindigkeit wurde bestimmt. Weiterhin bestätigten Verss. mit größeren Rk.-Geschwindigkeiten (größere  $J^-$ -Anfangskonz. u. Neutralsalzzusatz) die Annahme, daß die beobachtete Rk.-Geschwindigkeit die Summe der Geschwindigkeiten des  $J^-$  u. des  $J_3^-$ -Iones ist. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 1048 bis 1057. April. New York, City, Univ.)

KLEMM.

**Louis S. Kassel und Norwood K. Schaffer**, *Die Oxydation von Benzoyl-o-toluidin an einer Benzol-Wasser-Grenzfläche mit besonderer Bezugnahme auf den Temperatur-Koeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit*. Vff. haben die Verss. von BELL (C. 1928. II. 1645) nachgeprüft, da der von diesen Autoren gefundene sehr große Temp.-Koeffizient (13) auffällig erschien. Die Ergebnisse bzgl. des Temp.-Koeffizienten konnten nicht bestätigt werden; man fand einen Wert von  $\sim 2$ , jedoch nur dann, wenn unter streng vergleichbaren Bedingungen gearbeitet wurde. Die Rk.-Geschwindigkeit zeigte nämlich — im Gegensatz zu den Ergebnissen von BELL — eine starke Abhängigkeit von der Rührgeschwindigkeit; ferner war sie bei verschiedenen Präparaten erheblich verschieden; scheinbar spielte ein unbekannter Katalysator eine Rolle. Auch fand eine nicht unerhebliche Ausscheidung von  $MnO_2$  statt. — Der genaue Verfolg der Temp.-Abhängigkeit zeigte, daß  $\ln k$  nicht linear von  $1/T$  abhängt, sondern daß der Temp.-Koeffizient mit der Temp. etwas ansteigt. Dies weist darauf hin, daß 2 verschiedene Rk. eine Rolle spielen; offenbar tritt neben die bei tiefen Temp. vorherrschende heterogene Rk. bei höheren Temp. noch eine homogene. Vff. halten zwar den von BELL vorgeschlagenen Mechanismus — Stoß von  $MnO_4^-$ -Ionen auf einen adsorbierten Film von Benzoyl-o-Toluidin — für vereinbar mit den Tatsachen, glauben aber doch, daß auch andere Erklärungen möglich sind. Weitere Unters. der Rk. erscheint Vff. wenig aussichtsreich. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 965—74. April. Berkeley u. Pasadena [Cal.], Inst. of Techn.)

KLEMM.

**H. L. Cupples**, *Löslichkeit in der Gasphase, insbesondere in dem System:  $NH_3$  (fl.) —  $NH_3$  (gasf.),  $H_2$  (gasf.),  $N_2$  (gasf.)*. Vf. gibt zunächst eine kurze Übersicht über die bisherigen Unterss. über die gegenseitige Löslichkeit von Gasen u. stellt dann als

Definition für die Löslichkeit Null auf, daß eine Änderung der Aktivität der einen Komponente durch das Hinzufügen der anderen Komponente nicht eintritt. Unter gewissen Annahmen läßt sich hieraus eine Methode zur Prüfung des in der Überschrift genannten 2 Phasensystems entwickeln; es zeigt sich, daß — innerhalb der verhältnismäßig geringen Rechengenauigkeit — Anzeichen für einen Löslichkeitseffekt der Gasphase für Ammoniakdampf nicht bestehen. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 1026—33. April. Washington, D. C. Department of Agriculture.)

KLEMM.

**J. Dalietos und K. Makris**, *Einige Beobachtungen über die oxydierende katalytische Wirkung des Platins*. Vff. untersuchen die katalyt.-oxydierende Wrkg. des feinverteilten Platins auf Alkohol. Man läßt in geeigneter Apparatur über Asbest, welcher mit  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$ -Lsg. getränkt u. getrocknet war, Alkoholdämpfe streichen. Man beobachtet einerseits totale Red. des Salzes zu Pt, andererseits Oxydation des Alkohols zu Aldehyd u. Essigsäure. Obwohl durch  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$  die Oxydation des Alkohols leicht vor sich geht, scheiterte der gleiche Vers. mit  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  vollkommen. (Praktika de l'Academie d'Athenes 3. 569. 1928.)

GASPOULOS.

Kasimir Fajans und J. Wüst, Physikalisch-chemisches Praktikum. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1929. (XVI, 217 S.) gr. 8<sup>o</sup>. nn. M. 12.—; geb. M. 13.50.

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

**H. Kallmann und F. London**, *Über quantenmechanische Energieübertragung zwischen atomaren Systemen*. (Ein Beitrag zum Problem der anomal großen Wirkungsquerschnitte.) (Vgl. C. 1929. I. 2507.) Die Vff. zeigen, daß die Erscheinungen der anomal großen Wirkungsquerschnitte, wie sie z. B. bei der sensibilisierten Fluoreszenz auftreten, durch ein quantenmechan. Resonanzphänomen zu deuten sind u. einer rohen rechner. Behandlung zugänglich gemacht werden können. In der Quantenmechanik stellt sich unter Vernachlässigung der Strahlungsdämpfung die Einw. einer monochromat. Welle auf ein Atom in unmittelbarer Nähe einer Resonanzstelle als allmähliches Hinauf- u. Hinunterpendeln eines gewissen Bruchteils der Anregungsenergie zwischen denjenigen beiden Zuständen des Atoms, deren Sprungfrequenz angenähert in Resonanz mit der betreffenden Einstrahlung steht, dar. In Wirklichkeit ist jedoch die natürliche Breite der Spektrallinien größer als diese theoret. Zone. Wäre aber die Intensität der einfallenden Wellen so stark, daß die Periode des Hinauf- u. Hinunterpendelns kurz ist verglichen mit der mittleren natürlichen Lebensdauer, so könnte man von der spontanen Strahlung in 1. Näherung absehen. Außerdem würde bei derartig starken Anregungen, welche z. B. in  $10^{-12}$  sec. wirksam sind, Resonanz auch noch bei einer Verstimmung um Bruchteile eines Tausendstel der Frequenz eintreten. Die Möglichkeit, zu Wechselfeldern so starker Intensität zu gelangen, besteht, wenn man in die unmittelbare Nähe einer atomaren Lichtquelle einen atomaren Resonator als Reagens bringt. Das sind die Verhältnisse, die bei der sensibilisierten Fluoreszenz vorliegen. In diesem Sinne sind die charakterist. Eig. der als „Stöße 2. Art“ bezeichneten Umsetzungen der Anregungsenergie als quantenmechan. Resonanz zu deuten, die wegen der großen Stärke der atomaren Felder nicht sehr scharf zu sein braucht. In ihrer Darst. der quantenmechan. u. der kinet. Theorie des Energieaustausches entwickeln die Vff. Formeln für die Entfernungen, in denen Energieumsatz stattfindet u. kommen dabei für diese Wirkungsquerschnitte zu Werten, die weit größer sind als die gaskinet. Atomradien, u. zwar sind die Wirkungsquerschnitte um so größer, je schärfer die quantenmechan. Resonanz ist. Vff. wenden diese Vorstellungen auf die Energieübertragung von angeregtem Ar auf  $\text{H}_2$ , von angeregtem Hg auf Na, auf die Resonanz beim Übergang  $2^3P_1 \rightarrow 3^3P_0$  des Hg, auf die Auslöschung der Na-Fluoreszenz durch  $\text{N}_2$  u.  $\text{H}_2$  u. auf die Depolarisation der Resonanzstrahlung an, Prozesse, bei denen durch das Experiment anomal große Wirkungsquerschnitte gefunden worden sind, die durch die Theorie jetzt vollkommen erklärt werden. — In der chem. Reaktionskinetik erweist sich der Mechanismus der Energieübertragung in den CHRISTIANSEN-KRAMERSschen Kettenrk. (vgl. C. 1923. III. 879) als Beispiel des quantenmechan. Energieübertragungsprozesses. Besondere Bedeutung hat der Mechanismus des quantenmechan. Energieaustausches bei der Vereinigung zweier Gebilde infolge eines Dreierstoßes, wobei ebenfalls Resonanzen auftreten u. der Prozeß infolgedessen mit größerem als dem n. Wirkungsquerschnitt verläuft, die Vereinigung zweier H-Atome in Ggw. von Hg-Atomen muß z. B. mit 10-fachem Wirkungsquerschnitt erfolgen, da angeregtes Hg ein  $\text{H}_2$ -Mol. mit 10-fachem Wirkungsquerschnitt in die Atome disso-

ziert. — Zum Schluß wird die quantenmechan. Energieübertragung noch auf die Verbreiterung von Spektrallinien infolge Wechselwrg. von Atomen angewandt. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B 2. 207—43. Febr. Berlin.) E. JOSEPHY.

**W. Bothe**, *Die Streuabsorption der Elektronenstrahlen*. Die Teilchenabnahme beim Durchgang von Elektronenstrahlen durch Materie wird unter der Annahme berechnet, daß die Vielfachstreuung die alleinige Ursache der Teilchenabnahme ist. Für die Richtungsverteilung im Normalfall, ebenso für den Absorptionskoeffizienten in Al bei verschiedenen Geschwindigkeiten werden mit der Erfahrung übereinstimmende Werte errechnet. Für die Materialabhängigkeit wird ein Ausdruck gewonnen, der dem LENARDSCHEN Gesetz von der Konstanz der Massenabsorption u. der Erfahrung widerspricht; dies wird qualitativ darauf zurückgeführt, daß die Zerstreuung der streifend zur absorbierenden Schicht verlaufenden Elektronen durch den theoret. Ansatz nicht vollständig beschrieben wird. (Ztschr. Physik 54. 161—78. 4/4. Berlin-Charlottenburg, Phys.-Techn. Reichsanst.) LESZYNSKI.

**I. I. Rabi**, *Zur Methode der Ablenkung von Molekularstrahlen*. Untersuchungen zur Molekularstrahlmethode aus dem Institut für physikalische Chemie der Hamburgischen Universität. Nr. 12. (11. vgl. KNAUER u. STERN, C. 1929. I. 2508.) Ausgehend von der Betrachtung des opt. Analogons zur Molekularstrahlmethode (vgl. C. 1929. I. 1304) wird eine neue Ablenkungsmethode beschrieben, bei der es im wesentlichen nur auf die Energiedifferenz der Moll. im ablenkenden Felde ankommt, u. bei der infolgedessen nur Feldstärken an Stelle von Inhomogenitäten zu messen sind. Die Methode ist zur Messung magnet. u. elektr. Momente geeignet. In einer Anordnung, die der von TAYLOR (C. 1929. I. 1304) entspricht, ergibt sich für das magnet. Moment des K-Atoms innerhalb einer Genauigkeit von etwa 5% ein BOHRSCHEs Magneton. (Ztschr. Physik 54. 190—98. 4/4.) LESZYNSKI.

**Ernst Brüche**, *Neue Wege und neue experimentelle Hilfsmittel der Atomchemie*. Kurze Übersicht über die Methoden, die Ergebnisse u. die Bedeutung der Best. der Wirkungsquerschnittskurven von Gasen gegenüber Elektronen. Insbesondere werden die Vers.-Ergebnisse des Vergleichs von  $N \equiv N$  mit  $C \equiv O$ , von  $N \equiv N$  mit  $HC \equiv CH$ , von  $CH_4$  mit Kr u. von  $N \equiv N$  mit Kr diskutiert. (Naturwiss. 17. 252—54. 19/4. Berlin, Forsch.-Inst. d. AEG.) LESZYNSKI.

**J. Kudar**, *Zur Quantenmechanik der Radioaktivität*. (Nachtrag.) (Vgl. C. 1929. I. 1785.) (Ztschr. Physik 54. 297—99. 4/4. Berlin.) LESZYNSKI.

**Werner Ehrenberg und Felix Jentsch**, *Über die Auslösung von Photoelektronen durch Röntgenstrahlen aus Metallspiegeln an der Grenze der Totalreflexion*. Es wird gezeigt, daß man die Totalreflexion von Röntgenstrahlen mittels des Photostromes durch das Nichteindringen der Strahlungsenergie in das Spiegelmaterial untersuchen kann. Verss. mit Ag, Au u. Stahl ergeben durch den plötzlichen Abfall des Photostromes den Grenzwinkel der Totalreflexion. (Ztschr. Physik 54. 227—35. 4/4. Stuttgart u. Jena.) LESZYNSKI.

**V. Dolejšek und K. Pestrecov**, *Über die Feinstruktur des K-Niveauverlaufs*. Es wird der Verlauf der K-Niveauwerte der freien Elemente untersucht. Die vorliegenden Werte werden durch Messungen an Zn (30), Cu (29), Ni (28) u. Fe (26) ergänzt. Die Messungen werden nach der von M. A. VALOUCH angegebenen Methode (Publication de l'Univ. Charles, Nr. 82 [1928]) ausgeführt. Der von VALOUCH für Co (27) erhaltene Wert stimmt mit den Ergebnissen der Vff. gut überein. Auf Grund dieser ergänzenden Messungen läßt sich nun mit vollkommener Sicherheit der Charakter der Änderungen im Verlauf der K-Niveauwerte in der ersten Hälfte der kleinen Periode des period. Systems angeben. Die gemessenen Frequenzen werden mit den nach der Gleichung:  $\nu/R = a + bN + cN^2 + dN^3 + eN^4$  berechneten Werten verglichen, wobei  $N$  die Atomzahl ist, u. die Koeffizienten  $a, b, c, d$  u.  $e$  so berechnet sind, daß die Gleichung die Werte der Edelgase durchläuft. Die Differenzen  $\Delta(\nu/R) = \nu/R_{\text{ber.}} - \nu/R_{\text{beob.}}$  als Funktion von  $N$  aufgetragen, zeigen deutliche period. Schwankungen an den ausgezeichneten Stellen des period. Systems. Dieser period. Charakter läßt sich auch schon bei höheren Elementen bis zu  $N = 49$  verfolgen. Aus den Werten der freien Elemente für das K-Niveau wird der Verlauf des  $L_{III}$ - u.  $L_{II}$ -Niveaus berechnet. Auch für diese Niveaus wird der glatte u. period. Charakter der Schwankungen um die durch die Edelgase gehende Kurve deutlich. Aus graph. Darstst. aller bisher ermittelten Werte ohne Rücksicht auf die chem. Bindung wird der bei den niedrigen Elementen große Einfluß der chem. Bindung ersichtlich. Der Verlauf der Feinstruktur des K-Niveaus hat einen ganz regelmäßigen, glatten Verlauf, der sich dem ebenfalls

glatten Verlauf der  $\nu/R$ -Werte überlagert. (Ztschr. Physik 53. 566—73. 25/2. Prag, Physik.-chem. Inst. d. Karlsuniv.)

LESZYNSKI.

**William V. Houston**, *Einige Beziehungen zwischen Singulett- und Triplett- in Spektren von zweielektronigen Systemen*. Die SCHRÖDINGERSche Gleichung für ein Zweielektronensystem im beliebigen Zentralfeld wird unter Benutzung der PAULI-DARWINschen Formulierung des Elektronendralls in nullter Näherung gelöst, u. zwar für den Spezialfall, daß das eine Elektron  $l = 0$  hat. Die Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit der Erfahrung u. zeigen, daß die Trennung in ein Singulett- u. ein Triplettssystem nur einen Grenzfall darstellt. Auch die Abweichungen von der LANDÉschen  $g$ -Formel werden von der Theorie vorausgesagt. Für den Grenzfall der strengen Singulett-Triplett-Trennung werden die Intensitäten der einzelnen Linien, insbesondere der Interkombinationen, berechnet. (Physical Rev [2] 33. 297—304. März. California Inst. of Technol.; Norman Bridge Lab.)

RABINOWITSCH.

**G. E. Gibson** und **O. K. Rice**, *Diffuse Banden und die Prädissoziation des Jodmonochlorids*. Das Absorptionsspektrum des Jodmonochlorids besteht aus zwei Gruppen von Banden. Die erste Gruppe hat eine Konvergenzstelle bei  $17\,430\text{ cm}^{-1}$ , u. das anschließende Kontinuum entspricht einer Dissoziation in n. Jodatom u. angeregtes Chloratom. Auf diesen kontinuierlichen Untergrund erscheint das zweite Bandensystem (von Vff.  $I^*$  bezeichnet), deren Konvergenzstelle ihrerseits der Dissoziation in n. Chloratom u. angeregtes  $\text{Jod } ^2P_1$  entspricht. Die höheren Rotationslinien dieser Banden zeigen eine deutliche Verbreiterung, u. zwar die, deren Endzustand oberhalb  $17\,430\text{ cm}^{-1}$  liegt. Es ist also naheliegend für die Diffusität der Linien strahlungslose Quantensprünge in das Kontinuum der ersten Gruppe verantwortlich zu machen. Die Breite der Rotationslinien scheint mit wachsender Rotationsquantenzahl anzusteigen, im Widerspruch mit der von KRONIG (C. 1928. II. 1859) entwickelten Formel. (Nature 123. 347—48. 9/3. Berkeley, Univ. of California, u. Pasadena, Inst. of Technology.)

FARKAS.

**G. A. Stinchcomb** und **E. F. Barker**, *Das molekulare Spektrum des Ammoniaks*. I. *Zwei Typen von ultraroten Schwingungsbanden*. Die Feinstruktur von zwei Rotationschwingungsbanden ( $1,9\mu$  u.  $3,0\mu$ ) des  $\text{NH}_3$ -Mol. wird in Absorption mittels eines Gitters untersucht. Die Bande  $3,0\mu$  enthält ein starkes Mittelmaximum ( $O \rightarrow O$ ), u. zwei Reihen von Rotationslinien an beiden Seiten. Aus dem Abstand dieser Linien berechnet sich das Trägheitsmoment (um eine zur Symmetrieachse senkrechte Linie) zu  $J = 2,83 \cdot 10^{-40}$ . Diese Bande entspricht einer Schwingung entlang der Symmetrieachse. Die Bande  $1,9\mu$  besteht aus einer ganzen Reihe von Teilbanden, deren Nulllinien um etwa  $10\text{ cm}^{-1}$  voneinander entfernt sind; die stärksten Teilbanden liegen in der Mitte, nach beiden Seiten fällt die Intensität ab. Diese Bande kann danach keine Kombinationsbande sein, die dem System der Schwingungen längs der Symmetrieachse gehört; vielmehr muß sie eine Fundamentalbande sein, der eine Schwingung senkrecht zur Symmetrieachse entspricht. (Physical Rev. [2] 33. 305—08. März. Univ. of Michigan, Dep. of Phys.)

RABINOWITSCH.

**Sunao Imanishi**, *Untersuchung des Helium-Bandenspektrums*. Neuausmessung des He-Bandenspektrums mittels eines Konkavgitters;  $3\text{—}7000\text{ \AA}$ . Es werden drei neue Banden identifiziert ( $O \rightarrow O$ -Banden der Systeme  $7^1P \rightarrow 2^1S$  u.  $8^1P \rightarrow 2^1S$ , sowie die  $1 \rightarrow O$ -Bande des Systems  $5^3P \rightarrow 2^3S$ ) u. die bekannten Banden ( $1 \rightarrow 1$ )  $5^3P \rightarrow 2^3S$ , ( $O \rightarrow 1$ )  $5^3P \rightarrow 1$ , ( $O \rightarrow O$ )  $5^3P \rightarrow 2^3S$  ergänzt. (Scient. Papers Inst. physical. chem. Res. 10. 193—209. 23/3.)

RABINOWITSCH.

**J. S. Foster**, *Wirkung von elektrischen und magnetischen Feldern auf das Helium-Spektrum*. (Vgl. C. 1929. I. 1897.) Mit gekreuzten magnet. u. elektr. Feldern (nahezu gleichförmiges magnet. Feld von  $15\,000\text{ Gauß}$ , elektr. Felder von  $0$  bis  $15\,000\text{ V cm}^{-1}$ ) werden He-Linien erhalten, die keine n. Starkkomponenten darstellen u. nicht auf Verunreinigungen zurückzuführen sind. In den entsprechenden Liniengruppen des Para- u. des Ortho-Heliums in der Nachbarschaft der diffusen Serienlinien werden ähnliche Effekte beobachtet. (Nature 123. 414. 16/3. Montreal, Mc GILL Univ.)

LESZYNSKI.

**F. H. Crawford**, *Zeeman-Effekt in den Angströmbanden des Kohlenoxyds*. II. (I. vgl. C. 1928. I. 1498.) Ausdehnung der früheren Unters.: Eine neue Lichtquelle (Pyrex-Entladungsrohr); Neubest. der Feldstärke durch Ausmessung des normalen Triplett der W-Linie  $4660\text{ \AA}$ , sowie der Hg-Linien  $4047\text{ u. } 4358\text{ \AA}$ ; Ausmessung der Banden  $4511\text{ u. } 4394\text{ \AA}$  in Ergänzung zu den in I. untersuchten Banden  $5610, 5193\text{ u. } 4835\text{ \AA}$ ; Aufnahmen bei  $18\text{—}36\,000\text{ Gauß}$ . Bei ersten Bandenlinien ( $m = 1$ ) wurde im Mittel eine Aufspaltung von  $1/2 \cdot 97,7\%$  der normalen, bei den zweiten Linien

( $m = 2$ )  $1/2 \cdot 66,30\%$  gefunden; die Quantenmechanik fordert 100 u.  $66,70\%$ , die alte Quantentheorie 88,9 u.  $64\%$ . An 8 Linien wurden anormal große Zeemaneffekte beobachtet. Es wurden 3—4 neue Banden entdeckt, die wahrscheinlich zum System der Ängströmbanden gehören. (Physical Rev. [2] 33. 341—53. März. HARVARD UNIV. JEFFERSON Phys. Lab.)

RABINOWITSCH.

**R. Mecke** und **W. Finkelnburg**, *Die Bandensysteme des Wasserstoffmoleküls*. Es ist den Vff. gelungen, die Bandenanalyse des Viellinienspektrums des  $H_2$  so weit zu fördern, daß die dominierenden Systeme als ein Singlett- u. ein Triplettssystem sicher gestellt sind. Dabei wurde das Balmerbandenspektrum eindeutig als das Singulett-system erkannt. In dieses System sind jetzt 550 durch Kombinationsbeziehungen gesicherte Linien eingeordnet. Weitere 725 konnten in 60 Banden mit 179 Zweigen eines neuen Systems eingeordnet werden, welches das Triplettssystem des  $H_2$  darstellt. Die Banden bestehen aus je 3 intensiven  $Q$ -ähnlichen Zweigen ( $\Delta m = 0$ ) u. 2 schwächeren Zweigen ( $\Delta m = \pm 2$ ). Alle neu gefundenen Banden haben den  $2^3S$ -Term als Endterm gemeinsam, der gleichzeitig der Anfangsterm der ultravioletten Lymanbanden ist, so daß diese als  $1^1S - 2^3S$ -Interkombination erkannt werden. Eine Tabelle gibt eine Übersicht über die vorhandenen Terme u. Molekülkonstanten. — Durch die feste Einordnung des größten Teils der intensiveren Linien des Spektrums ist bewiesen, daß, wenn überhaupt neben  $H_2$  auch noch  $H_2^+$  u.  $H_3$  an der Emission des Viellinienspektrums beteiligt sein sollten, diese nur eine untergeordnete Rolle spielen können. (Naturwiss. 17. 255—56. 19/4. Bonn, Physik. Inst.)

LESZYNSKI.

**H. Mark** und **R. Wierl**, *Über die relativen Intensitäten der Starkeffekt-komponenten von  $H_\beta$  und  $H_\gamma$* . (Vgl. C. 1928. II. 2328.) Die Intensitätsverteilung der Starkeffekt-komponenten ist außer von der Orientierung des zerlegenden elektr. Feldes zur Bewegungsrichtung der Kanalstrahlen auch vom Bewegungszustand der leuchtenden Atome abhängig. Bei einer Feldrichtung senkrecht zur Bewegungsrichtung tritt für bewegtes Stoßleuchten für die  $p$ -Komponenten (parallel zum zerlegenden elektr. Felde schwingend) von  $H_\beta$  u.  $H_\gamma$  — u. nach neueren Messungen (Zusatz bei der Korrektur) auch von  $H_\alpha$  — eine mit der SCHRÖDINGERSCHEN Berechnung verträgliche Intensitätsverteilung auf, während für die  $s$ -Komponenten (senkrecht zum Felde schwingend) für das ruhende Leuchten u. Ablingleuchten sowie für eine Feldrichtung parallel zum Kanalstrahl Abweichungen außerhalb der Meßfehler bestehen. (Ztschr. Physik 53. 526—41. 25/2. Ludwigshafen a. Rh., Hauptlab. d. I. G. Farbenind. A.-G.)

**G. Nakamura**, *Das Absorptionsspektrum des Lithiumhydrids und die molekularen Konstanten des LiH*. Vorl. Mitt. Mit Hilfe von Absorptionenaufnahmen zwischen 3100 u. 4500 Å gelingt eine teilweise Analyse des Viellinienspektrums von LiH u. die Berechnung des Trägheitsmoments des LiH-Mol. im Normalzustand. Das Bandensystem besteht aus einer Anzahl nach Rot abgeschattierter Teilbanden. Jede Teilbande besteht aus einem einfachen  $P$ - u. einfachen  $R$ -Zweig. Nach MULLIKEN ist dies Bandensystem einem Elektronensprung von Typ  $1^1S_0 \rightarrow 1^1S_0$  zuzuordnen. In jeder Teilbande ist die Kombinationsbeziehung:  $R(m) - P(m) = 14,47(m + 1/2)$  gültig. Bei halbzahliger Zählung der Rotationsquanten findet man als molekulare Konstanten:

$$J' = 3,80 \cdot 10^{-40} \text{ g qcm}, r' = 1,62 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

$$J'' = 2,90 \cdot 10^{-40} \text{ g qcm}, r'' = 1,42 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

$J'$  u.  $r'$  stellen Trägheitsmoment bzw. Kernabstand des Mol. im Normalzustand dar. Für den Gang des Kernabstands in den Hydriden der Elemente der zweiten Periode ergibt sich aus den vorliegenden Daten eine bemerkenswert einfache Beziehung. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B 3. 80—82. April.)

LESZYNSKI.

**F. Waibel**, *Absorptionsmessungen in der Cäsiumhauptserie, Druckverbreiterung durch Eigendampfdruck*. In der Hauptserie des Cs vom 5. bis 14. Serienglied werden Verbreiterung durch Eigendampfdruck bei Drucken von 10 bis 32 mm u. Intensitätsverhältnisse untersucht. Bei den niedrigen Seriengliedern wird eine starke Unsymmetrie festgestellt, die etwa von der 10. Linie ab verschwindet. Die Verbreiterung ist ungefähr proportional der Quadratwurzel aus der DD. Die Halbwertsbreite nimmt mit wachsender Ordnungszahl in der Serie etwas ab, um bei höherer Ordnungszahl konstant zu werden. Die Halbwertsbreite der starken Komponenten ist wesentlich größer als die der schwachen. Für das 5. u. 6. Dublett wird das Intensitätsverhältnis der Komponenten bestimmt. Vom 5. bis einschließlich 14. Serienglied werden Gesamtabsorption, Resonatorenzahl pro Atom u. Übergangswahrscheinlichkeiten absolut gemessen. — Vf. weist auf die Vorzüge der galvanometr. Strommessung der lichtelektr. Ströme für Schwärzungsmessungen hin u. beschreibt kurz das benutzte lichtelektr. Mikrophotometer. — Die

Dampfdrucke des Cs im benutzten Druckgebiet wurden auf Grund der KRÖNERSCHEN Dampfdruckmessungen u. der Kp.-Best. durch RUFF u. JOHANNSEN graph. ermittelt. Im Original sind die Werte für das Gebiet von 355,5 bis 670° (6,65 bis 760 mm) angegeben. (Ztschr. Physik 53. 459—82. 25/2. Rostock.)

LESZYNSKI.

**Harold W. Webb** und **Helen A. Messenger**, *Persistenz der Linie 2537 Å im Quecksilber bei niedrigen Drucken*. Die von einer Glühkathode ausgehenden Elektronen werden durch eine konstante Spannung mit überlagerter Wechselfrequenz beschleunigt, die so geregelt sind, daß die Hg-Atome nur während der positiven Halbperiode der Spannung angeregt werden können. In demselben Gefäß, aber durch einen Quarzschirm getrennt, befindet sich eine photoelektr. Platte. Zwischen dieser u. einem Drahtnetz liegt eine zweite Wechselfrequenz gleicher Frequenz, aber mit verschobener Phase. Die Elektronen erzeugen im Hg-Dampf eine photoelektr. wirksame Strahlung; die Platte registriert das Vorhandensein dieser Strahlung im Gefäß nach Ablauf einer gewissen — von der Periode der Wechselfrequenz abhängigen — Zeit. Durch Variation der Spannung u. der D. wird erreicht, daß von den verschiedenen photoelektr. wirksamen Hg-Strahlungen jeweils überwiegend eine einzige angeregt wird. Die Messung des photoelektr. Stromes als Funktion der Wechselfrequenz erlaubt dann, den zeitlichen Abfall dieser einzelnen Strahlungen nach ihrer Erregung zu verfolgen. Ergebnisse: Die Linie 2537 Å klingt bei sehr kleinen Hg-Drucken ( $t = -19^{\circ}$ ;  $8,6 \cdot 10^{-11}$  Atome im ccm) exponentiell mit einer konstanten  $T = 10^{-7}$  sec. ab, die offenbar die wahre Lebensdauer des  $^3P_1$ -Zustandes mißt. Bei größeren Drucken ( $t = -10$  bis  $+48^{\circ}$ ;  $26 \cdot 10^{11}$  bis  $22 \cdot 10^{14}$  Atome im ccm) wächst die Persistenzzeit etwa proportional dem Druck (bis auf  $4 \cdot 10^{-5}$  sec.). Die Ursache liegt offenbar in der Absorption u. Reemission der Strahlung im Gefäß; die Theorie von MILNE (S. London Math. Soc. 1 [1926]). verlangt allerdings für diesen Prozeß die Proportionalität der Persistenzzeit mit dem Quadrat des Drucks. Für die Linie 1849 Å bestimmt sich die mittlere Lebensdauer des Ausgangszustandes aus dem Grenzwert der Persistenzzeit für kleine Drucke zu  $3 \cdot 10^{-9}$  sec. Es wurden noch zwei photoelektr. wirksame Strahlungen beobachtet: eine, die bei 7,1 V angeregt wird u. eine Persistenzzeit von  $T = 1/470\,000$  sec. hat, u. eine mit  $T = 1/120\,000$  sec. Ihre Deutung wird versucht. (Physical Rev. [2] 33. 319—28. März. Columbia Univ. Phys. Lab.) RAB.

**E. Gaviola**, *Die Ausbeute an auslöschenden Stößen und der Durchmesser der angeregten Quecksilberatome*. FOOTE (C. 1927. II. 2437) stellte die Hypothese auf, je d e r Zusammenstoß eines  $^3P_1$ -Hg-Atoms mit einem Fremdatom oder -molekül sei ein Stoß zweiter Art; die verschiedene auslöschende Wrkg. verschiedener Gase auf die Hg-Fluoreszenz beruhe nur darauf, daß einige Gase ( $O_2$ ,  $H_2$ , CO) den Übergang  $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$  hervorrufen, während andere (Ar,  $N_2$ ) nur den Übergang  $^3P_1 \rightarrow ^3P_0$  bedingen; von  $^3P_0$  kehrt das Atom bei einem Stoß mit einem raschen Gasmolekül zurück nach  $^3P_1$ ; die Auslöschung ist im zweiten Falle schwach, da sie nur durch die Vernichtung der  $^3P_0$ -Atome durch Wand, Molekülbldg. usw. bedingt ist. Auf Grund der Messungen von STUART (C. 1925. II. 637) beweist Vf., daß diese Auffassung zu stark vereinfacht ist; man muß vielmehr mit verschiedener Wirksamkeit der Stöße für verschiedene Fremdgase rechnen. Auch ist es prakt. unmöglich, einen festen Durchmesser für das  $^3P_1$ -Atom zu berechnen, indem man für das am stärksten wirksame Gas willkürlich  $f = 1$  setzt. So berechnet man (durch Verbesserung der Rechnung von FOOTE) mit  $f = 1$  für  $H_2$  den Radius des  $^3P_1$ -Hg-Atoms zu  $r = 2,91$  Å ( $= 1,6$  mal Radius des n. Hg-Atoms). Mit dieser Zahl erhält man für andere Gase die Werte  $f = 0,2$  ( $H_2O$ ),  $0,1$  ( $N_2$ ),  $0,03$  (Ar),  $0,003$  (He) (alles für den Vorgang  $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ ). In Gestalt von CO findet man aber ein noch stärker auslöschendes Gas, als  $H_2$ ; mit dem angeführten  $r$ -Wert erhält man für CO  $f = 2,5$ . Man muß also entweder alle  $f$ -Werte umrechnen auf einen  $r$ -Wert, der sich aus  $f = 1$  für CO ergibt, oder — was zweckmäßiger ist — für verschiedene Gase mit variablem  $r$  rechnen. Auch  $O_2$  gibt eine stärkere Auslöschung als  $H_2$ ; doch beruht dies nach Vf. auf der HgO-Bldg. (Physical Rev. [2] 33. 309—18 März. Washington, Dep. of terr. Magnetism., CARNEGIE Found.) RABINOWITSCH.

**Harold W. Webb** und **S. C. Wang**, *Anregung von Natrium durch ionisierten Quecksilberdampf*. Aus einem Hg-Vakuumbogen wird leuchtender Hg-Dampf abgepumpt u. in einer Entfernung von etwa 15 cm vom Bogen mit einem Na-Dampfstrahl vermischt; die durch Energieübertragung von Hg auf Na entstandenen Na-Linien werden in einem Quarspektrographen photographiert u. ihre relativen Intensitäten durch Messung der Schwärzungsdichte bestimmt. Die Verss. wurden unter zwei Bedingungen ausgeführt: 1. Mit einer schwach positiv ( $< 5$  V) geladenen Ni-Drahtkathode im



Wege des Hg-Dampfstroms; diese Hilfselektrode setzt die Anzahl der Hg<sup>+</sup>-Ionen im Strom bedeutend (auf  $\frac{1}{3}$ ) ab, erhöht dagegen die Anzahl der metastabilen Hg-Atome. 2. Ohne Aufladung der Hilfselektrode. Im Falle 1 wird vorwiegend die Wrkg. der  $^3P_0$ -Atome, im Falle 2. die der Hg-Ionen gemessen. In dem durch  $^3P_0$ -Atome erregten Na-Spektrum zeigt sich der von BEUTLER u. JOSEPHY (C. 1927. II. 2264) entdeckte Resonanzeffekt (Selektive Anregung des Na-Niveaus 5 S u. 5 D, denen die Anregungsenergie 38 000 cm<sup>-1</sup> entspricht). Ein analoger Resonanzeffekt zeigte sich aber auch im Fall 1., bei Anregung mit Ionen. Als Erklärung wird vorgeschlagen: entweder Entstehung von  $^3P_0$ -Atomen durch Rekombination von Ionen u. Elektronen als Zwischenstufe, oder ein Dreierstoß Hg-Ion + Elektron + Na-Atom. Letzterer Vorgang wird auch für das verstärkte Auftreten der Hg-Linien, die von den Niveaus  $3^1S_0$  u.  $3^3S_1$  ausgehen, verantwortlich gemacht. (Physical Rev. [2] 33. 329—40. März. Columbia Univ., Phys. Lab.) RABINOWITSCH.

**Konstanty Narkiewicz-Jodko**, *Anregung der Strahlung einiger Metalle durch Quecksilberdampf im Zustand des Nachleuchtens*. In den aus einer Entladung strömenden leuchtenden Hg-Dampf werden verschiedene Substanzen eingeführt u. das entstandene Licht spektroskop. untersucht. Die Einführung geschah durch Erhitzen der Substanz in einem in Hg-Dampfstrom hängenden Ofen. Es wurden folgende Linien beobachtet: Na 5895,9 u. 5889,9 (aus Na u. NaCl); K 7699, 7665, 4047, 4044 (aus K u. KCl); Li 6707,8, 6104, 4602 (aus LiCl u. LiJ); Cs 4593, 4555 (aus CsCl); Sr 6892,4607 (aus SrCl<sub>2</sub>); Rb 7950, 7811, 6298,5, 6206,5, 4215,5, 4201,8 (aus Rb u. RbBr<sub>2</sub>); Ba 5536 (aus BaCl<sub>2</sub>); Cd 6438,5, 4799,9, 4678,1 (aus Cd); Tl 3775 (aus Tl u. TlCl<sub>3</sub>); Ca 6572 u. 4226,7 (aus CaO u. CaCl<sub>2</sub>). (Sprawozdania i Prace Polskiego Towarzystwa Fizycznego 3. 257—66. 1928. Warschau, Univ., Inst. der Exper. Phys.) RABINOWITSCH.

**M. Dziedicki**, *Über die Bildung und das Spektrum des Quecksilberhydrärs*. Das Vorhandensein einer chem. Rk. zwischen Hg u. H im Hg-H-Bogen wird bewiesen: 1. durch den raschen Abfall des H-Drucks, 2. durch die Existenz eines Bandenspektrums. Die Hg-H-Verb. ist ein fester Körper, der sich teilweise zers.; unl. in Hg. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt mit steigender Stromspannung des elektr. Bogens. Die Bldg. von HgH ist von einer Stabilisierung des H-Druckes begleitet. Die Höhe dieses Druckes hängt ab von der Stromspannung u. der Menge der gebildeten Verb.; der Druck sinkt mit der Erhöhung der Stromspannung. Bei einer Potentialdifferenz von 9 V ist die Rk. sehr langsam u. kommt unterhalb 9 V zum Stillstand. Die Rk. im Hg-H-Bogen ist am schnellsten im kathod. Dunkelraum. Photochem. Rkk. im Hg-H-Bogen spielen bei der beobachteten H-Absorption keine Rolle. Die Zersetzungsgeschwindigkeit von HgH sinkt mit Zunahme des Druckes. H im Hg-Bogen ändert in keiner Weise die Hg-Strahlung. Das Bogenspektrum von Hg u. H besteht aus: a) Hg (I)-Linien; b) Hg (II)-Linien; c) den sog. „enhanced lines“, deren Träger unbekannt sind; d) aus Linien des atomaren H; e) aus Linien des sek. H-Spektrums; f) aus Banden der Verb. HgH. Das H-Spektrum wird im H-Hg-Bogen bei verschwindend kleinen H-Mengen vorwiegend durch H<sub>2</sub>-Moll. emittiert. Mit zunehmendem H-Druck nimmt die Emission der H-Atome viel schneller zu, als die der H<sub>2</sub>-Moll. Bei beliebigem H-Druck erfolgt die Emission der Banden des Mol. HgH leichter u. energischer, als die des H-Spektrums. Die Emission der HgH-Banden nimmt mit zunehmendem H-Druck zu bis zu einem gewissen Maximum; die Energie dieser Emission ist dann von derselben Größenordnung wie diejenige des Hg-Spektrums. (Sprawozdania i Prace Polskiego Towarzystwa Fizycznego 3. 207—39. 1928.) SCHÖNFELD.

**Rufus H. Snyder**, *Beiträge zur Kenntnis des Starkeffekts von Linien der diffusen Nebenserien des Silbers und Lithiums*. Neuaussmessungen des Starkeffekts an der Liniengruppe  $6^2D \rightarrow 5^2P$  (4212,76 Å; 4210,87 Å; 4055,44 Å) des Ag u. den Linien 4602,51 Å u. 4132,93 Å des Li. (Physical Rev. [2] 33. 354—60. März. Ohio State Univ., Mendenhall Lab.) RABINOWITSCH.

**S. Kalandyk, L. Kozłowski und T. Tucholski**, *Die Metallspektren in Explosionsgasgemischen*. Vff. untersuchten Metallspektren in Explosionsgemischen von H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>, CO-O<sub>2</sub> u. Leuchtgas-O<sub>2</sub>. Die Explosionen fanden in einer Stahlbombe statt, das Gas wurde mittels einer im Original abgebildeten Vorr. mit dem fein pulverisierten, mit Sand gemischten Metallsalzstaub gesätt. SrCl<sub>2</sub>. Das Explosionsspektrum ist ident. mit dem Spektrum des Salzes in der H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Flamme. Fast vollständig verschwinden nur die Banden, die zwischen 3650 u. 4130 liegen. — CaCl<sub>2</sub>. Das Explosionsspektrum unterscheidet sich vom Flammenspektrum durch größere Intensität der Funkenlinien H u. K u. durch das Verschwinden der charakterist. Banden zwischen 3969 u. 3652. —

$FeSO_4$ . Das Explosionsspektrum in  $H_2-O_2$  ist fast ident. mit dem Flammenspektrum, die übrigen Ergebnisse müssen im Original nachgesehen werden.  $CuCl_2$ . Das Metallspektrum in  $H_2-O_2$  ist mit dem Flammenspektrum ident. Eine Änderung erfährt nur das Bandenspektrum. (Sprawozdania i Prace Polskiego Towarzystwa Fizycznego 3. 241—55. 1928. Posen.) SCHÖNFELD.

A. Carrelli, *Über das neue Streuungsphänomen: den Ramaneffekt.* (Vgl. C. 1929. I. 847.) Es wird rechner. bewiesen, daß die experimentellen Ergebnisse bzgl. des Unterschieds in der Intensität der gewöhnlichen u. der antistokeschen Ramanlinien sowie bzgl. der verschiedenen Polarisation der einzelnen Ramanlinien u. des Polarisationsunterschiedes zwischen Raman- u. Tyndalllinien mit der HEISENBERG-KRAMERSchen Dispersionstheorie im Einklang stehen. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 9. 165—69. 20/1.) RABINOWITSCH.

C. R. Bailey, *Das Ramanspektrum und das ultrarote Spektrum von Kohlendioxyd.* Die Deutung der Ramanfrequenzen 1284 u.  $1392\text{ cm}^{-1}$  des  $CO_2$  durch RASSETTI (C. 1929. I. 1788) ist nicht einwandfrei (Differenzbildg. zwischen dem Maximum eines einfachen BJERRUM-Dubletts u. dem Zentrum eines Doppeldubletts). Auf Grund einer Diskussion des  $CO_2$ -Absorptionsspektrums (SCHAEFER u. PHILIPPS, C. 1926. II. 332) kann wahrscheinlich gemacht werden, daß die beiden betrachteten Frequenzen ein Doppeldublett darstellen. Unter der Annahme der Existenz einer Bande bei  $1284\text{ cm}^{-1}$  gelingt eine einfache Darst. des von BAILEY u. LIH (C. 1928. II. 1185) untersuchten  $CO_2$ -Emissionsspektrums. (Nature 123. 410. 16/3. London, Univ. Coll., Sir WILLIAM RAMSAY Lab. of Inorg. a. Physic. Chem.) LESZYNSKI.

Hans Fromherz und Wilhelm Menschick, *Optische Beziehungen zwischen Alkalihalogenidphosphoren und Komplexsalzlösungen.* Es kann gezeigt werden, daß die Entstehung von opt. erregbaren Krystallphosphoren durch Zusatz von Schwermetallsalzen zu Alkalihalogenidsalzen auf eine ähnliche Ursache zurückzuführen ist, wie die Auflösung von Schwermetallsalzen in konz. Alkalihalogenidlsgg., nämlich auf die einseitige, stark deformierende Wrkg. der Schwermetallkationen auf die umgebenden Halogenanionen u. die dadurch bedingte Assoziation der Atomen zu Komplexionen. Es werden die für die opt. Erregbarkeit verantwortlichen charakterist., scharfen ultravioletten Absorptionsbanden der von SMAKULA (C. 1928. I. 298) untersuchten Krystallphosphore: Alkalihalogenid + Silberhalogenid u. Alkalihalogenid + Kupferhalogenid mit den entsprechenden komplexen Lsgg. von Silber- bzw. Kupferhalogenid in konz. Alkalihalogenidlsgg. verglichen. Es werden die Extinktionskurven der reinen Lsgg. von  $NaCl$ ,  $NaBr$ ,  $KCl$ ,  $KBr$ ,  $KJ$ ,  $NaClO_4$ ,  $AgClO_4$ ,  $Cu(ClO_4)_2$ ,  $CuCl_2$  u.  $CuBr_2$  u. die der komplexen Lsgg. von  $NaCl + AgCl$ ,  $KCl + AgCl$ ,  $NaBr + AgBr$ ,  $KBr + AgBr$ ,  $KJ + AgJ$ ,  $AgClO_4 + AgJ$ ,  $KCl + CuCl_2$ ,  $KBr + CuBr_2$ ,  $KCl + CuCl$  u.  $KBr + CuBr$  durchgemessen. Durch graph. Subtraktion der Extinktionskurven der reinen Lsgg. von denen der komplexen Lsgg. werden die Extinktionskurven der reinen Komplexe erhalten. Der Vergleich der Extinktionskurven der Krystalle u. der Lsgg. ergibt, daß die Absorptionsbanden der reinen Alkalihalogenidlsgg. gegenüber denen der Krystalle um etwa  $30\text{ m}\mu$  nach Rot verschoben sind, während die Absorptionsbanden der komplexen Alkalihalogenidlsgg. von Ag- u. Cu(II)-Salzen im wesentlichen in Form, Lage u. Schärfe der Banden mit denen der entsprechenden Krystalle übereinstimmen, die Banden sind hier nur um etwa 6 bis  $10\text{ m}\mu$  nach Rot verschoben. Aus dem Verhältnis der Größe der Absorptionsbanden in den Krystallen u. in den komplexen Lsgg. folgt, daß nur 0,2 bis 2% der dem Schmelzfluß der Alkalihalogenide zugesetzten Schwermetallsalze in das Krystallgitter in opt. wirksamer Form eingebaut sind; dies steht in Einklang mit den Angaben von POHL (vgl. HILSCH u. POHL, C. 1928. I. 2908) u. BREDIG (C. 1928. I. 742). — Die Zusammenhänge mit verwandten Erscheinungen (lichtelektr. Erregbarkeit von Krystallen durch Fremdfärbung erster Art, Beeinflussung der Lichtabsorption von kolloidem  $AgBr$  durch Ag-Ionen, Grüneempfindlichkeit vorbelichteter  $AgCl$ -Emulsionen, Phosphoreszenz der Schwermetall-Erdalkalisulfid-Phosphore, opt. Erregbarkeit von Krystallen mit Eigenfärbung) werden diskutiert. Zum Schluß wird die Frage aufgeworfen, welchem Bestandteil der Komplexe die charakterist. Absorptionsbanden zuzuordnen sind. Die Stärke der Absorption schließt die Zuordnung der Banden zu Verunreinigungen aus. Eine Diskussion der Verhältnisse bei den Ag-Komplexen macht es wahrscheinlich, daß die Bindung Ag-Halogen den wirksamen Chromophor darstellt. — Zur Messung der hohen Extinktionskoeffizienten war die Verwendung sehr kleiner Schichtdicken notwendig; es wird die Handhabung

von *Mikrokwetten* mit Schichtdicken von 1 bis 250  $\mu$  beschrieben. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B 3. 1—40. April. München, Chem. Lab. d. Bayer. Akad. d. Wiss., Physik.-Chem. Abt.)

LESZYNSKI.

**N. Shirow**, *Herstellung von phosphoreszierenden Körpern. I. Sulfide des Calciums, Strontiums und Bariums*. Als Grundkörper für diese Klasse von Phosphoren dienen  $\text{CaS}$ ,  $\text{SrS}$ ,  $\text{BaS}$ . Sie wurden hergestellt durch Glühen der entsprechenden Carbonate mit S; die vorangehende Überführung der Carbonate in die Oxyde ist überflüssig, denn die aus  $\text{CaCO}_3$  hergestellten Phosphore sind wenig verschieden von den aus  $\text{CaO}$  hergestellten. Das bei der Rk. entstehende  $\text{CaSO}_4$  u.  $\text{CaO}$  ändert wenig die Qualität der Phosphore, 75%  $\text{CaSO}_4$  setzen die Leuchtkraft um kaum 8% herab. Ganz weißer Marmor wird in techn.  $\text{HCl}$  oder  $\text{HNO}_3$  gel., die h. Lsg. wird mit  $\text{H}_2\text{S}$  gesätt., nach Abkühlung mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  versetzt, gekocht, filtriert u. mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  gefällt. Ein so gereinigtes Präparat genügt zur Herst. von Phosphoren für Vorlesungszwecke; diesen Reinheitsgrad nennt Vf. „phosphodepuratum.“ Für techn. Phosphore genügt dieser Reinheitsgrad nicht, es empfiehlt sich dann von reinen Säuren auszugehen, bzw. die, wie oben, mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  gefällte M., mit reinem Kalk (in W.) zu vermischen, kochen, filtrieren, Einleiten von  $\text{CO}_2$  bis zur Lsg. des gebildeten Nd., Kochen, Filtrieren. Eindampfen der  $\text{CaCl}_2$ -Lsg. bis zur Krystallisation des Hexahydrats. Diese Reinheitsstufe nennt Vf. „phosphopurum“. Für wissenschaftliche Zwecke werden die so erhaltenen  $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ -Krystalle in dest. W. der Elektrolyse unterworfen u. hierauf wird die Lsg. über reinstes Filtrierpapier filtriert (Stufe: „phosphopurissimum“). — Zwecks Umwandlung in Carbonat wird die Lsg. des Chlorids, zweckmäßig in der Kälte, mit  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , oder, nach Sättigen mit  $\text{NH}_3$ , mit  $\text{CO}_2$  gefällt; der Nd. wird, nach längerem Stehenlassen, filtriert u. mit W., A. u. Ä. ausgewaschen. — Für die Herst. von  $\text{SrS}$  kann man von käuflichem  $\text{SrCl}_2$  bzw.  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  ausgehen, für  $\text{BaS}$  geht man von Ba-Nitrat aus. Die Reinheit der zur Reinigung verwendeten Materialien ist von größter Bedeutung.  $\text{H}_2\text{S}$  soll aus S oder aus hochsd. Mineralölen gewonnen werden; der S soll aus Anilin umkrystallisiert werden. — Außer den primären Grundstoffen  $\text{CaS}$ ,  $\text{SrS}$  u.  $\text{BaS}$  werden bei der Herst. der Phosphore noch sek. Stoffe verwendet; Vf. untersuchte  $\text{MgO}$  u.  $\text{CaWO}_4$ . — Die übrigen Bestandteile der Phosphore sind die Aktivatoren u. Flußmittel; erstere wurden in 0,5%ig. wss. oder alkoh. Lsg., letztere in krystallisiertem Zustand angewandt. — Für die Herst. der Phosphore wurde folgende Standardmethode angewandt (vgl. VANINO, Journ. prakt. Chem. 87 [1913]. 508): 1. Für einfache Phosphore: Base  $\text{RCO}_3$  40 Teile, S 6—12 Teile, Reduktionsmittel (Zucker) 2 Teile, Flußmittel (Na-, K-, Li-Salze) 2 Teile, Aktivator (Nitrate) 2 cem 0,5%ig. Lsg. — 2. Für kombinierte Phosphore: prim. Basen ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) 30 Teile, sek. Basen ( $\text{MgO} \cdot \text{CaSO}_4$ ) 10 Teile, S 6 bis 12 Teile, Zucker 2 Teile, Flußmittel 4 Teile, Aktivatoren, 4 cem der 0,5% Nitratlsg. Glühtemp. Hellrot bis Strohgelb. Glühdauer 20—45 Min. Abkühlung: Der Tiegelinhalt wird glühend in ein mit W. gefülltes Cu-Gefäß gebracht. Als Tiegelmateriale empfiehlt Vf. ein Gemisch von ger. Asbest mit  $\text{CaO}$ .

$\text{BaS}$  gibt mit Rb,  $\text{CaS}$  u.  $\text{SrS}$  gbt mit Mn schlechte Phosphore. Der beste gelbe Phosphor wurde aus  $\text{SrBaS}$  mit Pb, Cu, Sb, Tl erhalten. Der beste rote Phosphor wurde aus  $\text{BaS}$  mit Cu u. Rb hergestellt. In erzeugt in  $\text{CaS}$  ein grünlichblaues, in  $\text{SrS}$  ein gelbgrünes Licht; Zr erzeugt in  $\text{SrS}$  ein gelbgrünes, V in  $\text{CaS}$  ein blaugrünes, Th in  $\text{CaS}$  ein blauviolett Licht; U gibt mit  $\text{BaS}$  ein schlechtes Resultat. Von den kombinierten Phosphoren haben sich als gut erwiesen:  $\text{SrS} \cdot \text{Cu}$ ;  $\text{CrS} \cdot \text{U}$ ;  $\text{SrS}$ ,  $\text{U}$ , Bi;  $\text{SrBaS} \cdot \text{Th}$ , Pb, Cu;  $\text{CaS} \cdot \text{Tl}$ , U, Bi, Rb. (Ukrain. chem. Journ. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurn.] 3. Techn. Teil. 209—27. 1928.)

SCHÖNFELD.

**S. Wawilow** und **L. Tumermann**, *Ein merkwürdiger Fall der Photoluminescenz von Flüssigkeiten*. In zahlreichen untersuchten farblosen Fll. wird durch Bestrahlung mit langwelligem Ultraviolett (400—300  $m\mu$ ) eine blaue Luminescenz hervorgerufen. In allen Fällen sind bei gleicher Anregung diese Luminescenzspektren sehr ähnlich, die Intensität ist aber sehr verschieden. Die Erscheinung wird an allen untersuchten Fll. beobachtet, das sind:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , A., Aceton, Bzl., Toluol, o-, m- u. p-Xylol, Methyl-, Athyl-, Propyl-, Isobutyl-, Amyl-, Isoamylalkohol, Glycerin,  $\text{CCl}_4$ , Hexan, Nitrobenzol, Amylenhydrat, Propionsäure, Pyridin, Dimethylamin, Paraffinöl, Vaselineöl, Ricinusöl, Zuckersirup,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaOH}$  u. Essigsäure. Untersucht werden die Auslöschungserscheinungen, die Polarisation u. der Farbumschlag bei Veränderung der anregenden Wellenlänge. Die Verss. über den Träger der Luminescenz sind nicht abgeschlossen, der Träger ist aber in den Bestandteilen der Luft zu suchen. Das von VENKATESWARAN (C. 1928. II. 2705) bei der Streuung in Glycerin beobachtete kon-

tinuierliche Spektrum ist wahrscheinlich der von den Vff. beobachteten Luminescenz zuzuschreiben. (Ztschr. Physik 54. 270—76. 4/4. Moskau.) LESZYNSKI.

**F. Kirchhof**, *Über Phosphorescenz und photochemische Wirkung einiger mit ultraviolett Licht bestrahlter organischer und anorganischer Substanzen*. Es wurde beobachtet, daß eine Reihe organ. Substanzen nach Belichtung mit dem Lichte einer Hg-Quarzlampe sichtbare Phosphoreszenzerscheinungen von relativ langer Nachleuchtdauer zeigen bzw. eine deutliche Wrkg. auf die photograph. Platte ausüben. An einem ultraviolett belichteten Papier wurde unmittelbar nach der Exposition eine Wrkg. auf die photograph. Platte festgestellt, ohne daß sichtbare Phosphorescenz auftrat. Die Unters. der Asche dieses Papiers ergab eine grauviolette Phosphorescenz von etwa 5 Sek. Nachleuchtdauer, aber keine Wrkg. auf die photograph. Platte. Die photograph. Wrkg. des Papiers blieb auch bei Zwischenschaltung eines Blattes des gleichen, aber unbelichteten Papiers erhalten, so daß also eine rein chem. Wrkg. als Ursache der photograph. Schwärzung nicht in Frage kommt. Durch diese Beobachtungen veranlaßt, untersucht Vf. eine Reihe von Substanzen, die im Lichte der Analysenquarzlampe eine starke Fluorescenz zeigen:

Subst. (chem. rein)	Luminescenzfarbe im U.-V. der Analysenquarzlampe	Phosphoreszenzfarbe nach U.-V.-Bestrahlung	Sichtbare Nachleuchtdauer in sec.	Wrkg. auf d. photograph. Platte nach U.-V.-Bestrahlung
Fluoren . . . . .	intensiv hellviolett	bläulich	10—15	deutlich
Phenyl- $\beta$ -naphthol . . .	intensiv dunkelviolett	grünlich	5—8	kaum
Benzoin . . . . .	gelblich	gelblich	3—5	—
Zn-Salz von organ. Sulfosäure . . . . .	intensiv hellgrün	keine	unter 2	deutlich
BaPt(CN) <sub>4</sub> . . . . .	gelbgrün	keine	unter 2	sehr stark
Borsäure . . . . .	violett	grünlich	6	keine
Ca-Hypophosphit . . .	violett	bläßgelblich	3	—
Asche d. photoakt. Papiers	bläulich-violett	grauviolett	5	keine

Bei BaPt(CN)<sub>4</sub> (Röntgenschirm) ist nach 24 Stdn. die photochem. Nachwrkg. erst auf etwa  $\frac{1}{10}$  derjenigen direkt nach Aufhören der Einstrahlung abgeklungen. (Physikal. Ztschr. 30. 240—41. 15/4.) LESZYNSKI.

**J. Plotnikow**, *Kritische Untersuchung der photochemischen Eigenschaften der Halogene*. Krit. Zusammenstellung von Ergebnissen der Unters. photochem. Rkk. des J<sub>2</sub> u. Br<sub>2</sub>. Im Einzelnen werden diskutiert: Die Oxydation des HJ (hier ist die Flüchtigkeit des J<sub>2</sub> mit O<sub>2</sub> zu berücksichtigen), die Rk. zwischen J<sub>2</sub> u. K-Oxalat, die Rk. zwischen J<sub>2</sub> u. allo-Cinnamylidenessigsäure, die Addition von Br<sub>2</sub> an Zimtsäure u. die Rk. zwischen Br<sub>2</sub> u. o-Nitro- $\alpha$ -phenylzimtsäurenitril. Vf. zieht den Schluß, daß zur Deutung der Reaktionsmechanismen das experimentelle Material nicht ausreicht. (Journ. Chim. physique 26. 44—58. 25/1. Zagreb, Inst. phys. chim. de la Fac. Techn. de l' Univ.) LESZYNSKI.

**Lüppo-Cramer**, *Zur Photochemie des Quecksilberjodids*. Bei Verss. mit AgJ (Kinotechnik 1929. 56. 119) hatte Vf. gefunden, daß hier eine solarisationsähnliche Umkehr ohne Zusätze schon auftritt, ehe das Maximum der möglichen Schwärzung erreicht ist. Es werden nun analoge Erscheinungen an HgJ<sub>2</sub> beobachtet. Dieses bildet sich in Gelatine in der gelblichweißen Modifikation, in Gummi arabicum aber in der beständigeren scharlachroten Form von geringerem Dispersitätsgrade. Bei Verss. an Emulsionen des roten HgJ<sub>2</sub> wird festgestellt, daß keine Solarisation statthat, daß sich aber ein Endzustand der photochem. Wrkg. ausbildet, der durch weitere Belichtung nicht verändert wird. Jodacceptoren sind auf diesen Effekt ohne Einfluß. Die HgJ<sub>2</sub>-Emulsionen zeigen deutlich dem Schwarzschildeffekt entsprechende Erscheinungen. (Photogr. Korrespondenz 65. 97—100. April. Schweinfurt.) LESZYNSKI.

**Thomas Iredale**, *Die Photolyse von Athyljodid*. Es wird die Photolyse von fl. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J in monochromat. Licht ( $\lambda$  365 m  $\mu$ ) untersucht. Die absol. Energie wird mit Thermoelementen bestimmt, der Umsatz durch Titration des befreiten Jods verfolgt.

In Vorvers. wird festgestellt, daß  $O_2$  für die Photolyse keine Rolle spielt. Für  $\lambda$  365 ist die Quantenausbeute = 1 für das Gebiet  $\lambda$  248—365 (Schwerpunkt 310) = 1,2. Hiernach wird bei der Photolyse direkt ein angeregtes Jodatombildet. Es wird angenommen, daß der Energieüberschuß in kinet. Energie übergeht. Die Dissoziationswärme des  $C_2H_5J$  ist 40 kcal., die Energie der Strahlung ( $\lambda$  365 m  $\mu$ ) entspricht 72 kcal.; da der Überschuß nur 32 kcal. beträgt, zur Dissoziation von HJ aber das Doppelte erforderlich wäre, ist die Annahme von JOB u. EMSCHWILLER (C. 1924. II. 2313) — Bldg. u. Zers. von HJ — nicht haltbar. Vff. weisen auf die Analogie zur Photolyse von HJ hin, die nicht überrascht, da auch dem HJ keine Ionenbindung zugeschrieben wird. (Journ. physical Chem. 33. 290—95. Febr. Univ. of Sydney.) LESZ.

E. C. C. Baly und N. R. Hood, *Die Photosynthese natürlich vorkommender Verbindungen*. IV. *Der Temperaturkoeffizient der Photosynthese von Kohlenhydraten aus Kohlensäure*. (III. vgl. C. 1927. II. 2493.) Es besteht die Forderung, daß das zur Adsorption der Kohlensäure verwandte Nickel- oder Kobaltcarbonat frei von Spuren Alkali sei. Das läßt sich für Nickelcarbonat erreichen durch Elektrolyse von mit  $CO_2$  gesätt. Leitfähigkeitswasser zwischen Nickelelektroden. Vff. erhielten so ein Nickelcarbonat, das bei Konstanz aller anderen Bedingungen sehr konstante Ausbeuten an Kohlenhydraten lieferte u. so ermöglichte, die Temp.-Abhängigkeit der Ausbeuten zu bestimmen. Die Ausbeute steigt bis  $31^\circ$  linear an u. fällt über  $31^\circ$  scharf ab. Dies Ergebnis stimmt bemerkenswert mit den Verss. WARBURGS an Chlorella überein. In allgemeinen Zügen auch mit den anderen Bestst. der Temp.-Abhängigkeit der Photosynthese bei lebenden Pflanzen. Der ganze Vorgang der Aktivierung der Kohlensäure kann auf Grund der vorliegenden Verss. so angesehen werden, daß er in zwei Teile zerfällt: 1. Teilweise Aktivierung der Kohlensäure durch Adsorption an der Oberfläche des Katalysators. 2. Eine weitere Aktivierung durch sichtbares Licht. Da eine rein photochem. Rk. keine Temp.-Abhängigkeit hat, kann man schließen: Die Zahl der teilweise aktivierten Moleküle in der adsorbierten Schicht, die dann in der Lage sind, in die schließliche Rk. im Licht einzutreten, ist in linearer Proportion zur Temp. zwischen  $1$  u.  $31^\circ$ . (Proceed. Roy. Soc., London Serie A 122. 393—98. 4/2.) NOETHL.

N. Zchodro, *Die Veränderung der Leitfähigkeit gefärbter Substanzen während der photochemischen Reaktion*. Es wird die elektr. Leitfähigkeit von mit *Cyanin*, *Pinaverdol* u. *Pinachrom* gefärbten Kollodiumhäutchen während der photochem. Rk. dieser Farbstoffe untersucht. Das photochem. Verh. der untersuchten Farbstoffe ist von LASAREW (Ann. Physik [4] 24 [1907]. 661) untersucht. Die Verss. werden im monochromat. Licht ( $\lambda$  465 bis 657 m  $\mu$ ) ausgeführt. Die Zunahme der Leitfähigkeit während der Belichtung ist proportional der absorbierten Energie. Hiernach ist die Leitfähigkeitszunahme auf die bei der photochem. Rk. der Farbstoffe gebildeten Ionen bzw. Elektronen zurückzuführen. (Journ. Chim. physique 26. 59—64. 25/1. Moskau, Inst. f. Physik u. Biophysik.) LESZYNSKI.

Bh. S. V. Raghava Rao und H. E. Watson, *Phototrope Verbindungen des Quecksilbers*. (Journ. Indian Inst. Science Serie A 12. 1—16. 14/12. 1928. — C. 1929. I. 201.) LESZYNSKI.

Bh. S. V. Raghava Rac und H. E. Watson, *Photoelektrische Emission von phototropen Quecksilberverbindungen*. (Vgl. vorst. Ref.) Nach der Methode von TOY, EDGERTON u. VICK (C. 1927. II. 1127) wird die photoelektr. Emission der folgenden phototropen Verbb. (vgl. vorst. Ref.) untersucht:  $HS \cdot Hg \cdot CNS$ ,  $ClHgCNS$ ,  $JHgCNS$ ,  $BrHgCNS$ ,  $JHgCNS$ ,  $JHgCNO$ ,  $HgCl_2 \cdot 2 HgS$ ,  $HgBr_2 \cdot 2 HgS$ ,  $HgJ_2 \cdot 2 HgS$ ,  $HgJ_2 \cdot 2 HgSe$ ,  $Hg(CNS)_2 \cdot 2 HgS$ ,  $Hg(CNS)_2 \cdot 2 HgS$ . In fast allen Fällen ist die photoelektr. Empfindlichkeit der im Dunkeln hergestellten Präparate gleich Null oder sehr gering. Bei Bestrahlung mit ultravioletem Licht werden die Verbb. aber photoelektr. akt., die Emission steigt bis zu einem Maximum an u. bleibt ohne Ermüdungserscheinungen konstant. Größter Effekt bei  $HgJ_2 \cdot 2 HgS$ ; bei 2 mm Druck in Luft ein photoelektr. Strom von  $82 \cdot 10^{-11}$  Amp. In einzelnen Fällen zeigen die Stromanstiegskurven einen Knick, der auf die Bldg. intermediärer Verbb. hinweist. Im Dunkeln u. in der Wärme sinkt die Photoaktivität bis nahe auf die Werte für die frisch hergestellten Verbb. Die gedunkelten Präparate zeigen die gleiche Emission, wenn sie durch sichtbare, u. wenn sie durch ultravioleteres Licht gedunkelt waren. Definierte Beziehungen zwischen Phototropie u. photoelektr. Aktivität konnten nicht aufgezeigt werden. Vff. versuchen die Ergebnisse auf Grund der Vorstellung zu deuten, daß das Licht erst eine Umwandlung der Verbb. in eine andere Modifikation bewirken muß, u. daß erst die durch diese Um-

wandlungen entstandenen Modifikationen photoelektr. akt. sind. (Journ. Indian Inst. Science Serie A 12. 17—29. 18/12. 1928. Bangalore, Dep. of General Chem., Indian Inst. of Science.)

LESZYNSKI.

**Konrad Büttner**, *Strom-Spannungs-Charakteristiken und Ermüdungserscheinungen bei argongefüllten Cadmiumzellen*. Es werden Stromspannungscharakteristiken u. Ermüdungserscheinungen bei argongefüllten Cd-Zellen diskutiert. Was zeitliche Konstanz u. Spannungsabhängigkeit anlangt, stellt die Cd-Ar-Zelle ein sehr exaktes Meßinstrument dar. Die Schwierigkeiten liegen in der verschiedenen Empfindlichkeit der einzelnen Zellen besonders am langwelligen Ende u. in der Lagerung des opt. Schwerpunktes bei verschiedenen Sonnenhöhen, Störungen, die sich beim Vergleich von Sonne u. künstlichen Lichtquellen erhöhen. Durch Vorschalten von Gläsern — Vf. verwandte Rathenower Brillengläser u. Schott-Minosgläser — kann teilweise Abhilfe geschafft werden. (Strahlentherapie 32. 403—06. 17/4. Potsdam, Meteorolog. Observat.)

NOETHLING.

A. S. C. Lawrence, Soap films: a study of molecular individuality. London: Bell 1929. (142 S.) 8°. 12 s. 6 d. net.

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

**Shridhar Sarvottam Joshi**, *Untersuchung von Reaktionen in ionisierten Gasen vom Standpunkte des Faradayschen Gesetzes*. Nach einer Zusammenfassung der bisherigen Messungen über die Gültigkeit des FARADAYSchen Gesetzes auch für ionisierte Gase werden die Ergebnisse von Messungen der  $M/F$ -Werte ( $M$  = Grammol,  $F$  = Elektrizitätsmenge in Farad) für die Zers. von  $N_2O$  im SIEMENS-Ozonisator mitgeteilt. In der Diskussion werden die Resultate mit denen von WARBURG über die Ozonisierung von  $O_2$  verglichen u. die Rolle des photochem. Effekts bei der Entladung auf derartige Rkk. erwoogen. (Trans. Faraday Soc. 25. 143—47. April. London, Univ.) HANDEL.

**Fr. Klingelfuß**, *Der numerische Wert des Planckschen Wirkungsquantums  $h$  nach den Konstanten aus der Elektrodenfunktion und dem Minimumpotential*. (Vgl. C. 1929. I. 1539.) Die PLANCKsche Konstante läßt sich berechnen, indem das Minimumpotential für ein Gas als Konstante u. für Luft gleich der elektrostat. Einheit des Potentials gesetzt wird. (Ztschr. Physik 54. 300—02. 4/4. Basel.)

LESZYNSKI.

**Niels Bjerrum**, *Neuere Anschauungen über Elektrolyte*. Zusammenfassender Vortrag über den heutigen Stand der Dissoziationstheorie. Das Verh. der Ionen folgt einerseits aus den interion. Kräften u. aus der Wechselwrkg. zwischen Ionenladungen u. Lösungsm. Die Aggregatzustände werden als Folge der interion. Kräfte gegenüber der durch die Temp. bedingten therm. Energie aufgefaßt. Nach dem Übergang zu den wss. Lsgg., u. damit zur von ONSAGER ergänzten DEBYE-HÜCKELschen Theorie wird die Berechnung der Verdünnungswärme besprochen, welche nach DEBYE in guter Übereinstimmung der darauf beruhenden Berechnungen mit dem Experiment durch die Dipoleigg. der W.-Moleküle bedingt wird. Alle Berechnungen stimmen jedoch nur für sehr verd. Lsgg., da die DK. des Lösungsm. in etwas konz. Lsgg. nicht einwandfrei bestimmt werden konnte. Bei Lösungsmm. mit kleinerer DK. als W. sind diese Schwierigkeiten noch erheblicher. Über die Ursache der Löslichkeit der Elektrolyte herrscht die Ansicht von FAJANS vor, daß sie in der Differenz der Lösungswärme der Ionen u. der Gitterenergie zu suchen ist. Die mathemat. Behandlung dieser Theorie von BORN wird angeführt. Um die Eigg. schwacher Elektrolyte wiederzugeben, werden gleichzeitig chem. Dissoziationsgrade u. physikal. Koeffizienten benutzt. Es wird darauf hingewiesen, daß man zwischen ion. u. molekularem Aufbau eines Aggregates recht scharf zu unterscheiden imstande ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1091 bis 1103. 1/5.)

HANDEL.

**Max Wien**, *Über den Spannungseffekt der elektrolytischen Leitfähigkeit in sehr starken Feldern*. Im Anschluß an eine frühere Arbeit (C. 1927. II. 902) wird über experimentelle Daten zum Beweise der Übereinstimmung der Leitfähigkeit für unendliche Verdünnungen mit dem Grenzwerte des Spannungseffekts der elektrolyt. Leitfähigkeit in sehr hohen Feldern berichtet. Beim Vergleiche mit dem Konz.-Effekt wurde festgestellt, daß der Grenzeffekt bei den untersuchten Lsgg. mit dem Konz.-Effekt u. für kleinwertige Ionen auch mit den, aus der DEBYE-ONSAGERSchen Theorie sich ergebenden Werten gut übereinstimmt. Zu den Verss. wurden die Ferricyanide von K, Li, Ba, die Ferrocyanide von K u. Ba, dann  $MgCrO_4$  u.  $MgSO_4$  angewandt. Nach

DEBYE-FALKENHAGEN soll bei genügend starkem Feld der Einfluß der Ionenkräfte verschwinden. Durch etwaige Assoziation müßte der Grenzeffekt niedriger sein, als der Konz.-Effekt. Wegen der obengenannten Übereinstimmung der Grenz- u. der Konz.-Effekte ist ein Einfluß der Assoziation in den untersuchten Fällen nicht anzunehmen. (Ann. Physik [5] 1. 400—416. 9/2. Jena, Univ.) HANDEL.

H. Falkenhagen, *Zur Theorie der Gesamtkurve des Wien-Effektes*. Vf. erläutert den Zusammenhang des WIENSCHEN Effektes (daß die Leitfähigkeit der Elektrolyte durch Erhöhung der Feldstärke zunimmt u. auch den Wert für unendliche Verdünnung erreicht) mit dem Dispersionseffekt. Nach einer Berechnung der Größenordnung der Feldstärke, bei welcher der WIENSCHEN Effekt bemerkbar wird, erklärt Vf. das Auftreten des letzteren durch das Ausbleiben der Ionenatmosphäre bei sehr hohen Feldstärken. Die bisher nicht gelungene Deutung der Gesamtkurve des WIENSCHEN Effektes ist vom Vf. durchgeführt u. experimentell qualitativ kontrolliert worden. Hiernach ist die Relaxationskraft der Geschwindigkeit des Ions für kleine Geschwindigkeiten proportional. Mit wachsender Feldstärke biegt die Kurve der Relaxationskraft um u. nähert sich einem Grenzwerte, der von der Konz., DE., Temp. u. der Wertigkeit abhängt. Das OHMSCHES Gesetz gilt also nicht mehr, u. der Wert für unendliche Verdünnung wird mit dem Grenzwert erreicht. (Physikal. Ztschr. 30. 163—65. 15/3. Leipzig.) HANDEL.

H. Possner und M. Wien, *Die Leitfähigkeitsänderung wässriger Salzlösungen in Gegenwart neutraler Moleküle (Rohrzucker)*. Auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen an Lsgg. einer Reihe von Salzen, mit einem hohen Geh. an Rohrzucker, wird der Einfluß dieses Nichtelektrolyten untersucht. Die Äquivalentleitfähigkeit ist bei den Zuckerlsgg. stark herabgesetzt u. beträgt nur 2,4—0,6% derjenigen in wss. Lsg. Der aus den Versuchsergebnissen berechnete Konz.-Effekt wurde mit den nach der DEBYE-ONSAGER-SCHEN Theorie berechneten Zahlen verglichen u. in manchen Fällen gute Übereinstimmung festgestellt. (Physikal. Ztschr. 30. 161—63. 15/3. Jena.) HANDEL.

Victor K. La Mer, *Die Neutralsalzwirkung*. Krit. Betrachtung der neuesten Theorien der Elektrolytlsgg., insbesondere der Rolle der Ionenaktivitäten. (Catalyst 14. No. 3. 2—3. März. Columbia-Univ.) HANDEL.

I. M. Kolthoff und Wouter Bosch, *Einfluß von Neutralsalzen auf die Gleichgewichte von Säuren mit Basen*. VII. *Das scheinbar unregelmäßige Verhalten der Mischung einer schwachen Base und deren Salzes auf die Verdünnung und auf den Zusatz eines Neutralsalzes*. Die Dissoziationskonstante von Pyridin, Pyramidon und *p*-Phenylendiamin. (VI. vgl. C. 1928. II. 2626.) Vff. bestimmen die Dissoziationskonstanten (bei 18°) durch  $p_H$ -Messung an Mischungen der freien Basen u. der salzsauren Salze von Pyridin ( $K = 1,4 \cdot 10^{-9}$ ), Pyramidon ( $6,9 \cdot 10^{-10}$ ) u. *p*-Phenylendiamin ( $1,1 \cdot 10^{-8}$  bzw.  $3,5 \cdot 10^{-12}$ ) bei verschiedenen Verdünnungen. Für unendliche Verdünnung wird extrapoliert. Die Extrapolation für die ersten beiden Basen ist unsicher; der Verdünnungseffekt ist weniger ausgeprägt, als der DEBYE-HÜCKEL'SCHEN Gleichung entspricht. Der Einfluß des Zusatzes von KCl, NaCl, LiCl, KBr, KNO<sub>3</sub> u. KJ auf den  $p_H$ -Wert von Mischungen der Basen mit ihren einwertigen Salzen u. ebenso von Mischungen der ein- u. zweiwertigen Salze von *p*-Phenylendiamin wird untersucht. Der Einfluß des Anions auf den Wert von  $\log(f_1/f_0)$ , wobei  $f_1$  bzw.  $f_0$  die Aktivitätskoeffizienten des Baseions bzw. der undissoziierten Base bedeuten, ist annähernd gleich für die untersuchten Anionen außer Pyramidon, was der Bldg. undissoziierter Salze, bzw. der Komplexbldg. zuzuschreiben ist. Die Wrkg. von KCl auf den obigen Ausdruck ist ähnlich, wie bei Mischungen schwacher Säuren mit ihren Salzen. Der Wirkungsgrad des Kations wächst in der Reihenfolge  $Li < Na < K$ , also umgekehrt, als wie bei Säuresystemen. Zur Erklärung dieses Verh. wird angeführt, daß NaCl u. LiCl das Ionenprod. von H<sub>2</sub>O vergrößern. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48. 37—48. 15/1. Minneapolis, Univ. of Minnesota.) HANDEL.

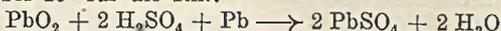
Seizi Kaneko, *Die elektromotorische Kraft des Trockenelements*. Die EK. des Trockenelements wird unter Zugrundelegung der folgenden Rkk. berechnet:

1.  $Zn + 2 MnO_2 + 2 NH_4Cl = Zn(NH_4)_2Cl_2 + Mn_2O_3 + H_2O$ ,
2.  $2 Zn + 4 NH_4Cl + 3 MnO_2 = 2 Zn(NH_4)_2Cl_2 + Mn_2O_3 + 2 H_2O$ ,
3.  $Zn + MnO_2 + 2 NH_4Cl = Zn(NH_4)_2Cl_2 + MnO + H_2O$ ,
4.  $Zn + \frac{1}{2} O_2 + 2 NH_4Cl = Zn(NH_4)_2Cl_2 + H_2O$ .

Es werden die Werte 1,605 bzw. 1,367 bzw. 1,160 bzw. 1,720 V errechnet. Da der experimentelle Wert 1,63 V ist, kann angenommen werden, daß 1. die Rk. des Trocken-

elements darstellt. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 32. 37 B. Febr. Tokyo, Ministry of Communicat., Electrotechn. Lab.) LESZYNSKI.

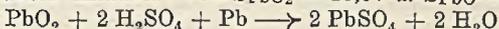
**Naoto Kameyama**, *Über die dem Bleiakкумуляtor zugrundeliegende Reaktion.* (Zusätzliche Mitt.) Während früher (C. 1929. I. 1426) zur Berechnung der Verminderung der freien Energie bei 25° für die Rk.:



für die freie Energie des PbO<sub>2</sub>, die Werte von WESCOTT (C. 1920. III. 906) benutzt wurden, wird diese jetzt aus folgenden Werten berechnet:

Reaktion	$\Delta F_{298^\circ}$
$\text{Pb} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{PbO}$ . . . . .	-44921 cal (25°)
$\text{PbO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PbO}_2 + \text{H}_2$ . . . . .	+41747 cal (17°)
$\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	-56560 cal (25°)

Hieraus folgt unter Annahme von  $S_{\text{PbO}_2} = 15,57$  u.  $S_{\text{PbO}} = 18,81$  für die Rk.:



$\Delta F_{298^\circ} = -93\,950$  cal., während die frühere Rechnung (l. c.) den Wert  $-93\,416$  cal. ergeben hatte. Hieraus ergibt sich die EK. zu 2,0359 V (früherer Wert 2,024 V); dieser Wert stimmt bis auf 0,9% mit dem Experiment überein (experimenteller Wert: 2,018 V, vgl. C. 1928. II. 129), u. liefert so eine neue Bestätigung der Doppelsulfattheorie. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 32. 35 B—36 B. Febr. Tokyo Imp. Univ., Dep. of Applied Chem., Fac. of Engin.) LESZYNSKI.

**C. W. Davies**, *Die Eichung von Leitfähigkeitszellen zur Verwendung mit verdünnten Lösungen.* I.: bei 18°. Durch Beachtung der Rolle der interior. Kräfte erblickt Vf. die Notwendigkeit, die für Salzsgg. übliche Lösungs.-Korrektion zu modifizieren. Durch die Korrektion erfahren die nach der KOHLRAUSCHSchen Formel berechneten  $\Lambda_0$ -Werte eine Erniedrigung von mindestens 0,06 Einheiten. Durch Anwendung auf bekannte Daten für KCl ergibt sich die Gleichung  $\Lambda = 129,85 - 79,8 \sqrt{C}$  als Basis zur Best. der Zellenkonstanten bei niedrigen Konz. (Trans. Faraday Soc. 25. 129—33. April. Aberystwyth, Univ. Coll.) HANDEL.

**J. Grindley und C. W. Davies**, *Die Eichung von Leitfähigkeitszellen.* II. Die Leitfähigkeit von Kaliumchlorid bei 25°. (Vgl. vorst. Ref.) Die Messung der Leitfähigkeit wss. KCl-Lsgg. bei Konz. unter 0,0015-n. ergab zur Best. der Zellenkonstanten die Gleichung  $\Lambda = 150,59 - 109,0 \sqrt{c}$  ( $c = \text{Konz. in Äquivalent/Liter.}$ ) (Trans. Faraday Soc. 25. 133—37. April. Aberystwyth, Univ. Coll.) HANDEL.

**W. M. Mazee**, *Die elektromotorische Kraft von Silber/Silberchlorid/Kalomel-Zellen.* Zur Prüfung der Reproduzierbarkeit von Ag/AgCl-Elektroden wurden Ag u. AgCl nach verschiedenen Methoden hergestellt u. das Potential der daraus kombinierten Ag/AgCl-Elektroden bei 25° gemessen. Gefunden wurden: 42,2; 44,2; 44,4; 46,6 Millivolt. Vf. glaubt den Wert 46,6 für die meisten Ag/AgCl-Elektroden verallgemeinern zu können, da die dabei verwendete Form des Ag u. AgCl den allgemeinsten Erscheinungsformen derselben entspricht. (Trans. Amer. elektrochem. Soc. 55. 8 Seiten. 30/5. Amsterdam, Univ. Sep.) HANDEL.

**P. Herasymenko, J. Heyrovsky und K. Tancakivsky**, *Maxima von Strom-Spannungskurven.* III. *Elektrolyse von Quecksilbersalzlösungen mit feststehender und mit tropfender Quecksilberkathode.* (II. vgl. C. 1928. I. 2910.) Für die Abscheidung von Hg aus Nitratlg. werden mehrere Kurven wiedergegeben. Die mit feststehender Hg-Elektrode erhaltenen Kurven sind den an der Tropfenelektrode erhaltenen analog. Durch starken Elektrolytzusatz wird das Maximum niedriger. Die Stromstärke wird vor dem diskontinuierlichen Abfall besonders durch Adsorption gefördert. Derselbe soll durch Bldg. einer inneren, mit Hg-Salz bedeckten Schicht zustandekommen. (Trans. Faraday Soc. 25. 152—59. April. Prag, Univ.) HANDEL.

**J. Dorfman und R. Jaanus**, *Die Rolle der Leitungselektronen beim Ferromagnetismus* I. Teil. Ausführliche Wiedergabe der bereits (C. 1929. I. 1422) referierten Unters., nach denen beim Ni die Leitungselektronen allein die Rolle der Elementarmagnete spielen müssen. (Ztschr. Physik 54. 277—88. 4/4. Leningrad, Phys.-Techn. Lab.) LESZ.

**J. Dorfman und I. Kikoïn**, *Die Rolle der Leitungselektronen beim Ferromagnetismus.* II. Teil. (I. vgl. vorst. Ref.) Die Diskussion der thermoelekt. Messungen (vgl. C. 1929. I. 1422) an Ni führt zur numer. Best. des Spinmomentes des Leitungselektrons im

Metall; er ergibt sich zu einem BOHRschen Magneton mit einer Genauigkeit von 5%. Ferner ergibt sich, daß die Anzahl der Leitungselektronen im Ni von der Temp. abhängt, sie beträgt beim Curiepunkt etwa 78,5%, beim absol. Nullpunkt etwa 60% der Anzahl der Atome. (Ztschr. Physik 54. 289—96. 4/4. Leningrad, Phys.-Techn. Lab.) LESZ.

**H. Blaszkowska-Zakrzewska**, *Bestimmung der Dampfspannung von Chlorpikrin bei Temperaturen von etwa 100°*. Die Dampfspannung des Chlorpikrins bei 98—105° wurde nach der Methode der strömenden Luft bestimmt, d. h. es wurde der Gewichtsverlust des Chlorpikrins beim Durchströmen einer bestimmten Luftmenge festgestellt. Für die Unters. wurde ein neuer *Thermostat* angewandt, der „ebullioskop. Thermostat“, der in Anlehnung an das Ebullioskop von SWIĘTOSZAWSKI (Bull. Acad. Sci. Polonaise A. 1924. 59) konstruiert wurde u. der die Einhaltung konstanter Temp. mit der Genauigkeit von  $\pm 0,01$ — $0,02^\circ$  bei hohen Temp. gestattet. Ergebnisse: Dampfdruck von Chlorpikrin:

<i>t</i> (Temp.)	<i>P</i> Dampfdruck	<i>i/T</i> (Lufttemp. im Sammler)	lg <i>p</i>
98,0°	502,1	0,0026954	2,7008
100,0°	532,0	0,0026810	2,7259
102,0°	564,4	0,0026668	2,7516
103,0°	567,6	0,0026596	2,7540
104,0°	583,0	0,0026525	2,7657
105,0°	597,0	0,0026455	2,7760

(Roczniki Chemji 8. 210—18. 1928. Warschau, Physikal.-chem. mil. Gasinst.) SCHÖNF.

**H. Blaszkowska-Zakrzewska**, *Methode zur Messung der Dampfspannung für sehr kleine Substanzmengen. Dampfspannung des Chlorpikrins*. Fußend auf der „untergetauchten Kugelmethode“ von SMITH u. MENZIES u. unter Anwendung des ebullioskop. Thermostats der Vf. wurde eine Methode zur Messung der Dampfspannung für kleine Substanzmengen ausgearbeitet u. die Dampfspannung des Chlorpikrins bei 78—112° bestimmt. Die Ergebnisse sind im Original graph. dargestellt. Es wurden die Konstanten  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  der Formel, die die Abhängigkeit des Dampfdrucks des Chlorpikrins von der Temp. wiedergibt [ $\lg p = \alpha - \beta/(273 + t) - \gamma \lg (273 + t)$ ] errechnet. Diese Konstanten beziehen sich auf Chlorpikrin von 0° bis zum Kp. (Roczniki Chemji 8. 219—28. 1928. Warschau.) SCHÖNFELD.

**Herbert J. Brennen**, *Eine neue Zustandsgleichung*. Die Arbeit ist eine vorläufige Mitteilung. Vf. geht auf die VAN DER WAALSsche Zustandsgleichung zurück u. weist auf ihre mathemat. Mängel hin. Im krit. Punkt müssen bekanntlich alle drei Wurzeln der Gleichung zusammenfallen, um der Wirklichkeit zu entsprechen. Hieraus erwachsen drei Bedingungen für die Gleichung. Um diesen zu genügen, muß sie drei Parameter enthalten, die aus den Bedingungen zu bestimmen sind. Die Gleichung von VAN DER WAALS genügt dem s c h e i n b a r, da sie die drei Parameter  $a$ ,  $b$  u.  $R$  enthält. Bei unendlich wachsendem Volumen muß die Gleichung in die einfache Gasgleichung  $p v = R T$  übergehen, wo  $R$  eine *universelle Konstante* ist, die Gaskonstante. Daher enthält die VAN DER WAALSsche Gleichung in Wirklichkeit nur zwei Parameter, u. ist somit mit der mathemat. Anforderung nicht im Einklang. Beim Übergang zur reduzierten Zustandsgleichung treten die bekannten, zahlenmäßigen Unstimmigkeiten mit dem Experiment auf, für die reduzierten Größen von  $a$ ,  $b$  u. dem krit. Koeffizienten  $K$ . Einen Schritt weiter in der Anpassung an die Wirklichkeit ging DIETERICI, indem er das vom Kohäsionsdruck herrührende Glied  $a/V^2$  durch  $a/V^n$  ersetzte u. den Wert von  $n$  ermittelte, für den  $b = V_K/4$  würde, dem experimentell gefundenen Mittel für verschiedene Stoffe. Die erste Modifikation des Vfs. besteht darin, das Kohäsionsglied gleichfalls zu  $a/V^n$  anzunehmen u.  $n$  als den fehlenden dritten Parameter zu betrachten. Es wird weiter gezeigt, daß die reduzierten Werte für  $a$ ,  $b$  u.  $n$  durch einfache Beziehungen miteinander verknüpft u. einfache Funktionen des krit. Koeffizienten  $K$  sind, der somit eine grundlegende Bedeutung für Zustandsgleichungen dieser Art gewinnt. Setzt man  $K = 8/3$ , so ergibt sich die VAN DER WAALSsche, setzt man  $K = 15/4$ , die DIETERICISCHE Zustandsgleichung als Spezialfall einer viel allgemeineren Gleichung. — Der Vf. sieht eine physikal. Stütze für die Verallgemeinerung der VAN DER WAALSschen Gleichung in der modernen elektr. Auffassung der Kohäsionskräfte, die verschieden sein müssen mit der individuellen Natur der Atome bzw. Moleküle. Weitere Betrachtungen gelten der mutmaßlichen Natur der Funktionen von

*a, b u. n.* (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 15. 11—18. Jan. Northwestern Univ.)  
KYROPOULOS.

J. A. V. Butler, Fundamentals of chemical thermodynamics; pt. I: Elementary theory and applications. New York: Macmillan 1929. (217 S.) 12°. Lw. \$ 2.—

Walter Schottky, Thermodynamik. Die Lehre von d. Kreisprozessen, d. physikal. u. chem. Verändergn. u. Gleichgewichten. In Gemeinschaft mit Hermann Ulich u. Carl Wagner. Berlin: J. Springer 1929. (XXV, 619 S.) 4°. M. 56.—; Lw. M. 58.80.

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

**A. Kniga**, *Untersuchung von semikolloiden Lösungen.* 25 ccm Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (0,5-n.) wurden mit 25 ccm HNO<sub>3</sub> (0,5-n.) in der Kälte versetzt. 50 ccm des Gemisches wurden in den Dialysator gebracht u. in ein Gefäß mit 500 ccm W. eingetaucht. In der äußeren Lsg. wurde stündlich der WO<sub>3</sub>-Geh. bestimmt. Ein Gegenvers. wurde bei 90° durchgeführt. Die Diffusion von H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> ist bei 90° erheblich größer als bei Zimmertemp. Der WO<sub>3</sub>-Geh. des Dialysats erreicht in der Kälte (I) 0,208%, bei 90° (II) 0,267%. Das Ultrafiltrat enthielt (I) 1,89%, (II) 2,55% WO<sub>3</sub>. — Es wurde die Refraktion der Gemische von 10 ccm Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (0,5-n.) mit 2, 4, 6, 8 u. 10 ccm HCl (0,5-n.) untersucht (vgl. DUMANSKI, C. 1926. I. 3128). Der n<sub>D</sub> verkleinert sich in dem Maße, als die zugesetzte HCl-Menge größer wird. Die n<sub>D</sub>-Kurve des Rk.-Gemisches liegt höher als die n<sub>D</sub>-Kurve der Komponenten, was auf den Übergang aus dem Stadium der Komplexbldg. in das Kolloidstadium zurückzuführen ist. — Messungen der Viscosität ergaben, daß mit zunehmendem Rk.-Verlauf zwischen Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> u. HCl die Viscosität zunimmt. Bei Erhöhung der Verdünnung wird dieser Viscositätsanstieg schwächer, aber auch die Rk.-Geschwindigkeit wird dann kleiner. Außerdem wurde der Einfluß von Kationen auf die Rk.-Geschwindigkeit untersucht. Am aktivsten waren K-Ionen, es folgen Na- u. Li-Ionen. Erhöhung der KCl-Konz. erhöht die fallende Wrkg. von HCl auf Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>. Der Charakter der Änderung der Geschwindigkeit der untersuchten Rk. zeigt, daß sie zu den autokatalyt. Rkk. gehört. Koagulationsvers. der semikolloiden Wolframsäurelsg. ergaben, daß mit der Erhöhung der Wertigkeit des Kations seine Koagulationsfähigkeit zunimmt. Die Alkalimetalle gliedern sich nach der lyotropen Reihe, die durch diese Ionen hervorgerufene Koagulation ist umkehrbar. A. erhöht die Empfindlichkeit des Sols zu den Kationen Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>++</sup>, Ba<sup>++</sup>. Die Konz. von Al<sup>+++</sup> u. Ce<sup>+++</sup> werden durch A. nicht verändert. A. schützt das Wolframsäuresol hinsichtlich der Ionen Zr u. Th. — Über die am Wolframsäuresol durchgeführten Messungen der elektr. Leitfähigkeit orientieren die Tabellen u. Kurven des Originals. Ein aus HNO<sub>3</sub> u. Na-Wolframat mit sofort darauffolgender Dialyse hergestelltes Sol I (0,1512 g WO<sub>3</sub> in 10 ccm) zeigte die spezif. Leitfähigkeit λ = 0,005524; sie sinkt mit der Verd. u. ändert sich nur wenig mit der Zeit. Sol II (aus dem Wolframat mit HNO<sub>3</sub>, der Dialyse aber erst nach Erscheinen starker Opaleszenz unterworfen) enthielt 16,1 g WO<sub>3</sub> im Liter; es zeigte eine starke Zunahme der Leitfähigkeit mit der Zeit. Die disperse Phase des Sols I geht gänzlich durch das Ultrafiltrat, während das Sol II teilweise zurückgehalten wird. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 61. 197—211.)

SCHÖNFELD.

**P. A. Thiessen und Otto Koerner**, *Kolloides Eisenoxyd ohne elektrolytartige Beimengungen.* Zur Darst. eines reinen Eisensols wurden 2,5 ccm einer alkoh. Lsg. von definiertem mehrfach umkristallisiertem Ferriäthylat (vgl. C. 1929. I. 2864) mit 0,004576 g Fe/ccm in 200 ccm W., das mehrfach bei Verwendung eines Feingoldkühlers mit KMnO<sub>4</sub> destilliert war, unter kräftigem Rühren eingetragen u. der A. durch Kochen oder Durchleiten von CO<sub>2</sub>-freier Luft bei Zimmertemp. entfernt. — Diese Hydrosole sind empfindlicher als kolloide Goldlsgg. u. flocken bereits unter dem Einfluß der Kohlensäure der Luft. Die relativ größte Stabilität herrscht bei Konz. von 0,2—0,08 mg/ccm Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in der kolloiden Lsg. Verd. Säuren wirken nicht zuerst fallend, sondern führen das Sol direkt in klare Fe-Salzlsgg. über. Die Sole waren sehr schwach negativ geladen u. ihre p<sub>H</sub> prakt. neutral. Infolge Teilchenaufladung wirkte sowohl Zusatz sehr kleiner Mengen von OH<sup>-</sup> wie von FeCl<sub>3</sub> etwas stabilisierend, wobei FeCl<sub>3</sub> das Sol positiv umlud. — Diese fast elektrolytfreien Eisenhydrosole haben zum Unterschied von den bekannten üblichen Eisensolen durchaus lyophoben Charakter. Die Lyophilie der durch Peptisation entstandenen Eisensole muß demnach dem Einfluß der Lösungsgenossen zugeschrieben werden. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 180. 115—19. 8/4. Göttingen, Inst. f. anorgan. Chem. d. Univ.)

COHN.

## B. Anorganische Chemie.

**Max Trautz**, *Beiträge zur Chemie des Schwefels*. I. Zur Kenntnis des Systems Schwefel-Chlor. Einleitend berichtet Vf. über den bisherigen Stand der Kenntnis des Systems Schwefel-Chlor. — Die Messungen homogener Gasgleichgewichte im System Cl-S. (**M. Trautz** u. **H. Acker**.) Die bei 140 u. 250° ausgeführten manometr. Messungen, bei denen als Ausgangsprod. ein Gemisch von  $S_2Cl_2$  u.  $Cl_2$  angewandt wurde, ergaben bei 250° nur sehr geringe Überdrucke, also Andeutung von Spaltungen mit Molzunahme. Verss. mit Schwefelüberschuß zeigen, daß 2  $S_8$  mit 4  $Cl_2$  in abschbarer Zeit nicht quantitativ reagieren. — Zur Kinetik u. Dynamik der Einw. von Chlor auf flüssiges  $S_2Cl_2$  oder auf Schwefel. (**M. Trautz**, **Lilli Eva v. Broecker**†, **H. Klippel**, **A. Rick** u. **A. Hoffmann**.) Colorimetr. u. dilatometr. Verss. zeigen, daß bei der Einw. gel. Chlors auf  $S_2Cl_2$  in homogener Fl. das  $Cl_2$  chem. nach 1. Ordnung in die Rk. eingeht. Die Rk. wird durch höhere Chloride stark katalysiert, ohne Katalysator verläuft sie anfangs sehr langsam. Auch die Einw. von  $Cl_2$  auf  $S_2Cl_2$  im System Gas-Fl. ist nach anfänglicher Autokatalyse in bezug auf Chlor eine Rk. 1. Ordnung u. ist fast unabhängig von der Temp. Das Schema:

1.  $S_2Cl_2 + Cl_2 \rightarrow 2 SCl_2$  (sehr langsam);
2.  $S_2Cl_2 + Cl_2 \rightleftharpoons S_2Cl_4$  (rasch);
3.  $S_2Cl_4 \rightarrow 2 SCl_2$  (sehr langsam);
4.  $SCl_2 + Cl_2 \rightleftharpoons SCl_4$  (sehr schnell);
5.  $S_2Cl_2 + SCl_4 \rightarrow SCl_2 + S_2Cl_4$  (meßbar schnell),

wobei  $SCl_4$  als Autokatalysator wirkt, steht mit den Befunden im Einklang. — Messungen der Löslichkeitsgleichgewichte zwischen Chlor u. fertigem, reinem  $S_2Cl_2$  einerseits u. zwischen Chlor u. frisch aus Schwefel u. überschüssigem Chlorgas entstehendem  $S_2Cl_2$  andererseits ergeben eine 3-mal so große Löslichkeit im letzten Fall wie im ersten; die Messungen sind jedoch wegen der katalyt. empfindlichen  $SCl_2$ -Bldg. schlecht reproduzierbar. Aus den Löslichkeiten wird die molare Lösungswärme von  $Cl_2$  in  $S_2Cl_2$  zu rund 3,5 kcal. berechnet. Die Bildungswärme von  $S_2Cl_2$  aus  $S + Cl_2$  wird zu 14,5 kcal. gemessen. Messungen der Lösungswärme von  $Cl_2$  in  $S_2Cl_2$  ergeben je nach den Bedingungen u. Rk.-Prodd. in Ggw. eines Katalysators Werte zwischen 9 u. 14 kcal. Das 1. Cl-Atom wird mit 9, das spätere mit weniger kcal. gebunden. Daraus ergibt sich für die Bildungswärme von  $SCl_2$  (in  $S_2Cl_2$ -Lsg.) aus  $S_2Cl_2 + Cl_2$  9—10 kcal. u. von  $SCl_2$  12—14 kcal.; beide Werte sind noch etwas hypothet. — Beiträge zur Kinetik der Einwirkung von Chlor auf Lösungen von Schwefel in  $S_2Cl_2$  (**M. Trautz** u. **H. Klippel**.) Die manometr. Verfolgung ergibt, daß die Rk. bzgl.  $Cl_2$  u.  $S_2$  nach 1. Ordnung verläuft u. fast unabhängig von der Temp. (29—34°) ist. — Das p-T-Diagramm für Chlorschwefel; Dampfdruckkurve (**M. Trautz**, **A. Rick**, **H. Acker**.) Nach der dynam. Methode wurden die Kpp. von fertigem  $S_2Cl_2$  bei verschiedenen Drucken gemessen. Bei längeren Sieden über 100° färbt sich das  $S_2Cl_2$  oft plötzlich rot (offenbar  $SCl_2$ -Bldg.), wobei der Kp. sofort sinkt. Bei den Dampfdruckmessungen an frisch bereitetem  $S_2Cl_2$  tritt kein Farbenumschlag auf. Bei 100° ergeben sich gleiche Drucke, bei höheren Temp. steigt der Dampfdruck des frisch dargestellten  $S_2Cl_2$  steiler an als der des fertigen. — Dampfdruckkurve von Schwefellsgg. in  $S_2Cl_2$ ; p-x-Diagramm (**M. Trautz** u. **A. Rick**.) Auch bei den Dampfdruckmessungen von Schwefellsgg. in  $S_2Cl_2$  wird kein Umschlag beobachtet. Der Dampfdruck von  $S_2Cl_2$  wird bei niederen Temp. durch Zusatz von Schwefel bis nahe an 72 Atom-% kaum erniedrigt (vermutlich Bldg. von flüchtigerem  $S_2Cl$ ), erst bei höheren Temp. (oberhalb 100°) wird der Dampfdruck durch Schwefel erniedrigt. — Lösungswärmen von  $[S_{rh}]$  in  $S_2Cl_2$ . Mit wachsender S-Konz. nimmt die Lösungswärme von  $[S_{rh}]$  in  $S_2Cl_2$  ab, voraussichtlich weil in verdünnteren Lsgg. S in kleineren Moll. auftritt. Auch die Lösungswärme von  $Cl_2$  sinkt bei höheren  $Cl_2$ -Konz. Die Ergebnisse stehen im Einklang mit denen anderer Forscher. — Spezif. Wärmen im System Cl-S. Die spezif. Wärmen von  $S_2Cl_2$ , von Lsgg. von rhomb. Schwefel in  $S_2Cl_2$  u. von Chlor in  $S_2Cl_2$  wurden gemessen. Die spezif. Wärme von  $S_2Cl_2$  wird bei 22° zu  $0,22 \pm 2,8\%$  gefunden. —  $x_0$ - $x_{f1}$ -Diagramm u. Polythionchloridnachweis (**M. Trautz** u. **H. Acker**.) Um die Abhängigkeit der Dampfzus.  $x_0$  von der der Fl.  $x_{f1}$  im System S-Cl zu untersuchen, wurde der aus ihr entstehende Dampf mit  $N_2$  in ein mit Toluol- $CO_2$  auf -80° gekühltes Gefäß getrieben u. analysiert. Da in dem Dampf

mehr S gefunden wird als  $S_2Cl_2$  entspricht, so ist damit die Existenz von Polythionchloriden im Dampfzustand erbracht, als solches wird  $S_2Cl$  wahrscheinlich gemacht. — Dichten u. Reibungen der Lsgg. von S oder von  $Cl_2$  in  $S_2Cl_2$  (M. Trautz u. O. Loth). Die Messungen wurden an frischen u. an gealterten Lsgg. zwischen 0 u.  $40^\circ$  vorgenommen. Die D.D. der Lsgg. von  $Cl_2$  in  $S_2Cl_2$  zeigen erst in der Gegend zwischen 10 u. mehr Mol.-%  $Cl_2$ -Überschuß beschleunigten Abfall. Die D.-Kurven der Lsgg. von S in  $S_2Cl_2$  krümmen sich stark in der nächsten Nähe von  $S_2Cl_2$ . Alterung der Schwefellsgg. ist fast ohne Einfluß (vgl. Tabellen u. Kurven im Original). — Analysenmethoden (M. Trautz, A. Rick, O. Loth). Chlor- schwefel oder Lsgg. von S oder  $Cl_2$  in  $S_2Cl_2$  wurden nach der Methode von CARIUS, RUFF u. FISCHER analysiert, an der einige kleine Änderungen vorgenommen wurden. — Gas-Gleichgewichte im System S-Cl.  $S_2Cl_2$  ist bekanntlich beim Kp. ( $411^\circ$  absol.) merklich zerfallen, so daß die Dampfphase über der Fl. außer  $S_2Cl_2$  noch andere Mol.-Gattungen enthalten muß. Zu erwarten wäre ein Zerfall unter Bldg. von  $S_8$  u.  $Cl_2$  oder  $SCl_2$  oder  $SCl_4$ . Wie aber die thermodynam. Betrachtungsweise zeigt, erscheint ein Zerfall unter Bldg. von  $S_8$  als ausgeschlossen, während eine Schätzung der Bildungswärmen von Polythionchloriden das Auftreten von  $S_2Cl$ ,  $S_4Cl_2$ ,  $S_3Cl_2$  neben  $SCl_2$  (bzw.  $S_2Cl_4$ ), namentlich von  $S_2Cl$  u.  $SCl_2$ , wahrscheinlich erscheinen läßt. (Ztschr. Elektrochem. 35. 110—34. März. Heidelberg, Univ.) E. JOSEPHY.

N. Jefremow und A. Wesselowski, *Über den Bromgehalt in den Ssolikamschen Karnalliten*. Die Ssolikamschen Karnallite enthalten erhebliche Br-Mengen, der Br-Geh. ist nur etwas niedriger als der der deutschen Karnallite. Die Bromgewinnung ist nach dem „kalten Verf.“ durchaus möglich. Möglicherweise ist das Br in den Karnalliten nicht nur an Mg, sondern auch an K gebunden. Auch geringe Jodmengen wurden in den Karnalliten gefunden. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal Chimitscheskoi Promyslennosti] 5. 1365—69. 1928.) SCHÖNFELD.

A. Smits, *Die allotropen Modifikationen des Phosphors*. (Vgl. C. 1929. I. 1200.) Fortsetzung der Kontroverse zwischen NICOLAIEW (C. 1928. II. 632) u. Vf. über die Anzahl der Modifikationen des Phosphors (3 oder 4). (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 390—92. 28/1.) L. WOLF.

Johannes Probst, *Über die Gewinnung von Unterphosphorsäure durch Einwirkung von Hypochlorit auf roten Phosphor*. Statt Chlorkalk (SPETER, C. 1928. I. 480) verwendet Vf. Alkalihypochloritlg. als Oxydationsmittel u. gibt folgendes Rk.-Schema an:  $2 NaOCl + P + H_2O \rightarrow 2 NaCl + H_2PO_3$ . Um Chloratbildg. durch eintretende Ansäuerung zu verhindern, müssen geringe Mengen Alkalilauge zugefügt werden. Zur Darst. wird in W., enthaltend 0,2 Mol. Alkalihydroxyd u. 1,5 Mol. Hypochlorit im Liter, unter Rühren bei  $5^\circ$  roter Phosphor eingetragen. Ausbeute 25% des Phosphors an umkrystallisiertem Reinsalz  $NaHPO_3 \cdot 3 H_2O$ . — Best. des Phosphorgeh. durch Überführen in  $Ag_2PO_3$ , Lösen des abfiltrierten Nd. in Ammoniak zu  $[Ag(NH_3)_2]OH$  u. Fälln. des Silbers als  $AgCl$ . (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 179. 155—60. 19/2. Dresden, Techn. Hochsch., Anorgan.-chem. Inst.) L. WOLF.

W. Plotnikow und Sophie Jakobson, *Über eine Verbindung des Phosphor-pentachlorids mit Brom*. Durch therm. Analyse u. durch Krystallisation aus  $CS_2$  stellen Vf. die Existenz der Verb.  $PCl_5 \cdot 5 Br_2$  fest, die bei  $25^\circ$  unter Zers. schmilzt, bei  $14$ — $15^\circ$  bei Ggw. der Mutterlauge ohne Kennzeichen der Zers. haltbar ist. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 138. 243—45. Nov. 1928. Kiev, Ukrainische Akad. d. Wissenschaften.) L. WOLF.

E. Corneé und H. Krombach, *Die Gleichgewichte zwischen Wasser, den Nitraten und Sulfaten des Natriums bei  $90$  und  $50^\circ$* . Das Zahlenmaterial umfaßt 29 Bestst. der Zwei- u. Dreisalzpunkte des Systems  $NaNO_3$ - $Na_2SO_4$ - $KNO_3$ - $K_2SO_4$ - $H_2O$ , vollständig für  $90$  u.  $50^\circ$  u. eine Reihe von Bestst. zur Umgrenzung des Darapskitfeldes bei  $66,5^\circ$ . Demselben Zweck dienen eine Best. bei  $55^\circ$  u. die Angaben des spezif. Gewichts für drei Dreisalzpunkte. Aus letzteren wird auf Grund eines Temp.-spezif. Gewicht-Diagramms unter Benutzung von 10 Angaben die Umwandlungstemp. im 4-Salzpunkte  $NaNO_3$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $KNO_3$ , Darapskit zu  $60^\circ$  bei dem spezif. Gew. 1,647 ermittelt. Die durch andersartige Interpolation oder experimentell schwer zugängliche Zus. dieser Lsg. kann aus dem Zahlenmaterial mit ausreichender Genauigkeit interpoliert werden. Für  $75^\circ$  liegen sämtliche Punkte dieses Systems u. eine genauere Festlegung der Zweisalzl- nie  $Na_2SO_4$ -Glaserit schon vor (C. 1929. I. 2741). Das Darapskitfeld tritt erstmalig bei  $74^\circ$  auf der Linie  $NaNO_3$ - $Na_2SO_4$  der quadrat. Darst. auf, u. schiebt sich als spitzer Keil zwischen das  $NaNO_3$ - u.  $Na_2SO_4$ -Feld, sich auf Kosten des Natriumsulfatfeldes

verbreiternd, mit der Spitze auf die *K*-Seite gerichtet, bis (bei 60°) das  $\text{KNO}_3$ -Feld erreicht ist. Die Paragenese Darapskit,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , welche für 66,5° nur unsicher graph. zwischen 60—70 g  $\text{KNO}_3$  auf 100  $\text{H}_2\text{O}$  festgelegt werden kann, geht bei 60° (Viersalzpunkt) über in die Paragenese  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ , Darapskit einer- u. Darapskit,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$  andererseits. Über die weitere Verschiebung des letzteren Punktes ist um so weniger vorauszusagen, als ABDUL HAMID (vgl. l. c.) schon für 90° abweichend die bei tieferen Temp. sicher erreichte Paragenese Darapskit,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , Glaserit angibt. (Caliiche 10. 396—401. Dez. 1928. Straßburg, Univ.) FRIEDRICH.

G. Leimbach und A. Pfeiffenberger, *Das System  $\text{NaNO}_3$ - $\text{Na}_2\text{SO}_4$ - $\text{MgCl}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  im Temperaturbereich von 0, 10, 25, 75 und 100°*. Die Arbeit betrifft das quinäre System mit der Kombination der Ionen  $\text{Mg}$ ,  $\text{Na}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{SO}_4$  unter Beschränkung auf solche Lsgg., welche an  $\text{NaCl}$  gesätt. sind, wie dies auch bei den VAN'T HOFF'schen Unters. der ozean. Salzablagerungen geschehen ist. Das Zahlenmaterial umfaßt bis jetzt nur die Temp. 0, 10 u. 25°. Es treten als Bodenkörper auf:  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , Astrakanit,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , Darapskit,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , u. alle diese Bodenkörper sind auch bei der graph. Darst. nach JÄNECKE im gleichseitigen Dreieck unter Ausschluß von  $\text{Na}_2$  u.  $\text{Cl}_2$  in den Randgebieten vertreten. Die Lsgg. wurden wegen der zu erwartenden Verzögerungserscheinungen mehrere Wochen mit den Bodenkörpern gerührt u. bei deren Unters. ausgiebiger Gebrauch von dem Polarisationsmikroskop gemacht. Die schon bearbeiteten Systeme wurden nur zum Teil einer Nachunters. unterzogen. Aus dem Dreiecksdiagramm wurden die Krystallisationsbahnen abgeleitet u. durch Vers. wurde der Verlauf der isothermen Verdampfung u. der Krystallisationsendpunkt ermittelt. Der letztere liegt bei 0° im Viersalzpunkt  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCl}$  bei 25° in einem analogen Punkt, in dem Kieserit an die Stelle von Bittersalz tritt. Da die sehr viel  $\text{Mg}$ -Salze enthaltenden Lsgg. für die Salpeterindustrie geringeres Interesse haben, wurde bei diesen darauf verzichtet, noch bestehende Unsicherheiten, die eine Folge der sich hier häufenden Schwierigkeiten sind, zu beseitigen. (Caliiche 10. 447—65. Jan.) FRIEDRICH.

G. Spacu und O. Voicu, *Beitrag zur Kenntnis der Doppelsalze*. Mitt. XVIII (XVII. vgl. C. 1928. II. 1197.) *Amine, die Doppeloxyalaten entsprechen*. Es wurden 5 Doppelsalze, davon 3 Amine dargestellt u. untersucht. 1. Durch Sättigung einer  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Lsg. mit  $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  erhält man ein Salz, das seine W.-Moleküle stufenweise abgibt u. daher die Formel  $[\text{Ni}(\frac{\text{C}_2\text{O}_4}{\text{H}_2\text{O}})_2]\text{K}_2 + \text{H}_2\text{O}$  erhält. 2.  $[\text{Ni}(\frac{\text{C}_2\text{O}_4}{\text{Bzl}_n})_2]\text{K}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  stellt man dar aus einer Lsg. von Benzylamin in Benzin u.  $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot \text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{K}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Das Amin ist blau, stabil, in W. l., hydrolysierbar. Gibt beim Erhitzen zunächst W. ab, dann Benzylamin. 3.  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{K}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  wird dargestellt aus einer Lsg. von Äthylendiamin in absol. A. u.  $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot \text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{K}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Das rosa Amin löst sich in W. mit violetter Farbe ab. Bei Zugabe von A. gibt es  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ab. 4. Nach der Vorschrift von RAMMELSBURG erhält man ein in W. l. rotes Salz von der Formel  $[\text{Co}(\frac{\text{C}_2\text{O}_4}{\text{H}_2\text{O}})_2]\text{K}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . 5. Das entsprechende Amin  $[\text{Co}(\frac{\text{C}_2\text{O}_4}{\text{Bzl}_n})_2]\text{K}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  wurde aus einer Lsg. von Benzylamin in Benzin u.  $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot \text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{K}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  gewonnen. Das rosa gefärbte Salz ist unl. in W. u. organ. Lösungsm. u. wird durch Mineralsäuren zersetzt. (Bulet. Soc. Ştiinţe Cluj 4. 154—64. Nov. 1928. Cluj, Lab. f. anorg. u. anal. Chem. d. Univ.) GURIAN.

G. Spacu und J. Dick, *Beitrag zur Kenntnis der Struktur der Doppelsalze*. XIX. Mitt. *Amine, die den Doppelsalzen aus der Klasse der Bromide entsprechen*. (XVIII. vgl. vorst. Ref.) Vff. studieren die Rkk. zwischen Benzidin u. verschiedenen Metallhexabromostannaten. Die Base wurde in absol. A. oder W.-freiem Aceton gel. Je nach dem Lösungsm. kann man die erhaltenen Doppelsalze in 3 Gruppen teilen. 1. Das Benzidin wurde in absol. A. gel. u. mit den Hexabromostannaten zur Rk. gebracht. Vff. erhielten:  $[\text{SnBr}_6][\text{MnBzd}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $[\text{SnBr}_6][\text{NiBzd}_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ;  $[\text{SnBr}_6][\text{NiBzd}_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ;  $[\text{SnBr}_6][\text{CoBzd}_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Alle 4 Verb. sind Hexamine, in denen Benzidin die Rolle einer 1-wertigen Base spielt. Die Rkk. vollziehen sich im allgemeinen ähnlich wie mit Piperazin. Die  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle befinden sich außerhalb des Komplexes, ihre Anzahl hängt von der Rk.-Dauer u. von der Darst.-Methode ab. Alle diese Amine sind fein kristallin, wenig beständig an der Luft u. im Licht, lösen sich unter Hydrolyse in h. W. u. werden von Mineralsäuren zers. — 2. Das Benzidin wurde in W.-freiem Aceton

gel. u. zur Darst. von 3 Komplexsalzen benutzt:  $[\text{SnBr}_6][\text{Mn}^{\text{Bzd}_5}_{\text{C}_3\text{H}_5\text{O}}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ;  $[\text{SnBr}_6][\text{Ni}^{\text{Bzd}_5}_{\text{C}_3\text{H}_5\text{O}}] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ ;  $[\text{SnBr}_6][\text{Co}^{\text{Bzd}_5}_{\text{C}_3\text{H}_5\text{O}}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ . In allen 3 Salzen befindet sich ein Molekül Aceton im Innern des Komplexes. Die Salze sind krystallin, viel beständiger als diejenigen der 1. Gruppe, zersetzen sich in der Wärme u. in Säuren, sind in W. l. — 3. Die folgenden Salze wurden durch Einw. von in Aceton gel. Pyridin auf die Amine der 2. Gruppe erhalten. Das Acetonmolekül wurde durch Pyridin substituiert. Es wurden dargestellt:  $[\text{SnBr}_6][\text{Ni}^{\text{Bzd}_5}_{\text{Py}}] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ ;  $[\text{Sn}^{\text{Br}_5}_{(\text{OH})}][\text{Mn}^{\text{Bzd}_5}_{\text{Py}}]$ ;  $[\text{Sn}^{\text{Br}_5}_{(\text{OH})}][\text{Co}^{\text{Bzd}_5}_{\text{Py}}] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ;  $[\text{Sn}^{\text{Br}_5}_{(\text{OH})}][\text{Ni}^{\text{Bzd}_5}_{\text{Py}}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ . Die Salze sind krystallin, beständig, gelb bis braun gefärbt, in W. l., in organ. Lösungsm. unl. (Bulet. Soc. Ştiinţe Cluj 4. 187 bis 210. Nov. 1928. Cluj, Lab. f. anorg. u. anal. Ch. d. Univ.) GURIAN.

L. Wertenstein, *Über die Herstellung von reiner Radiumemanation*. (Sprawozdania i Prace Polskiego Towarzystwa Fizycznego 3. 267—77. 1928. — C. 1928. II. 2113.) SCHÖNFELD.

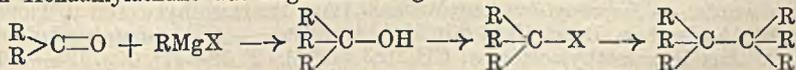
Herbert Töpelmann, *Die Amphoterie des Blei(2)- und des Blei(4)oxyds*. (Vgl. C. 1929. I. 2905.) Der allgemein-chem. Charakter u. die Amphoterie von 2- u. 4-wertigem Bleioxyd werden im Zusammenhang mit dem Bau der Bleiatomionen erörtert. — Die Löslichkeit verschiedener Bleioxydpräparate in W. u. Natronlauge bei 25° u. die spezif. Leitfähigkeit gesätt. wss. Lsgg. wurden experimentell bestimmt. Bei Löslichkeitsbestst. wurden folgende Fehlerquellen festgestellt. 1. Verschiedene Teilchengröße der Oxyde führt zu verschiedenen Ergebnissen. 2. In verd. Lsgg. treten Störungen infolge der Korrosion von Glasgefäßen durch alkal. Bleisgg. ein. Für die Dissoziationskonstante des Blei(2)oxyds folgt aus Vers.  $K = 8,1 \cdot 10^{-12}$  (Bleioxyd als einbas. Säure) u.  $K = 9,6 \cdot 10^{-4}$  (Bleioxyd als einsäurige Base). Der Quotient der Konstanten als Maß der Amphoterie hat für das Blei(2)oxyd den Wert  $8,4 \cdot 10^{-9}$ . Die Löslichkeitsprod.  $\text{Cpbo}_2\text{H} \cdot \text{X CH}$ . u.  $\text{CpboH} \cdot \text{X COH}'$  werden für das weiße W.-haltige Präparat zu  $10,1 \cdot 10^{-18}$  bzw.  $2,56 \cdot 10^{-8}$ , das Löslichkeitsprod.  $\text{Cpbo}_2\text{H}' \cdot \text{X CH}$  auch für das olivenfarbene Bleioxyd zu  $7,9 \cdot 10^{-18}$  bestimmt. Für das Aktivitätsprod. des Blei(4)oxyds als zweibas. Säure  $\text{AH}_2 \cdot \text{X ApbO}_4\text{H}_2''$  wird der Wert  $4,4 \cdot 10^{-33}$  gefunden. (Journ. prakt. Chem. [2] 121. 320—64. April. Leipzig, Phys. Chem. Inst. der Univ., Chem. Abt.) GUR.

H. Krepelka und F. Toul, *Auflösung von Silber in Wasser*. Es wurde gefunden, daß reines Ag in gewöhnlichem dest. W. l. ist, u. zwar 0,01—0,037 mg/l, je nach der Einwirkungsdauer (7—21 Tage). Reduziert man jedoch die Ag-Oberfläche mit  $\text{H}_2$  u. befreit das W. von  $\text{CO}_2$  u. atmosphär. Gasen, so findet keine Lsg. statt. Sie muß also die Folge der Wrkg. von gel.  $\text{O}_2$  sein. (Chem. News 138. 244—47. 19/4. Prag, Univ.) HANDEL.

Wendell M. Latimer and Joel H. Hildebrand, Reference book of inorganic chemistry. London: Macmillan 1929. 8°. 16 s. net.

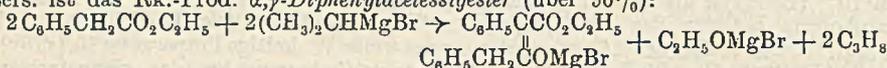
## D. Organische Chemie.

J. B. Conant und A. H. Blatt, *Die Wirkung von Grignardreagens auf hochverzweigte Carbonylverbindungen*. Vff. versuchten, komplexe tert. Alkohole u. aus diesen Hexaalkyläthane auf folgendem Wege herzustellen:



Es ergab sich aber, daß die typ. Additionsrk. mit dem GRIGNARD-Reagens aufhört, die Hauptrk. zu sein, sofern hochverzweigte Verbb. angewendet werden. Neben dem n. Additionsprod. konnten 3 andere wichtige Rkk. festgestellt werden. Welche der 4 Rkk. vorherrscht, hängt vor allem von der Natur der Alkylgruppen im GRIGNARD-Reagens u. in der Carbonylverb. ab. Sind prim. Alkylgruppen zugegen, so scheint die Additionsrk. in solchem Umfange vorzuherrschen, daß zufriedenstellende Ausbeuten des erwarteten Carbinols vorauszusetzen sind. Komplikationen treten auf, wenn verzweigte Alkylgruppen anwesend sind. Neben der Additionsrk. können dann noch Red., Enolisation u. Kondensation einhergehen. Es ergab sich, daß es nicht möglich ist, tert. Alkohole, die mehr als 2 sek. oder tert. Alkylgruppen enthalten, herzustellen.

Wird z. B. Isobutyron mit *Isopropyl-MgBr* oder *tert. Butyl-MgCl* behandelt, so bilden sich 80% *Diisopropylcarbinol*. Wird *Isopropyl-tert.-butylketon* oder *Di-tert.-butylketon* mit denselben Reagenzien behandelt, so tritt Red. ein, u. es werden die entsprechenden sek. Alkohole gebildet. Selbst im Falle von Aldehyden ist die Red.-Rk. klar ersichtlich, wenn *sek. GRIGNARD-Reagens* auf *Trimethylacetaldehyd* wirkt, u. es tritt keine Addition ein, wenn *tert. Butyl-MgCl* angewendet wird. Mit Isobutyron u. *Methyl-MgJ* erfolgt Addition zu 78%. Dasselbe Keton addiert *Benzyl-MgCl* u. gibt 80% des tert. Alkohols; mit  $C_6H_5MgBr$  sinkt aber die Ausbeute an tert. Alkohol auf 54%, u. es erfolgt daneben zu 23% Red. Mit *n-Propyl-MgBr* wurde nur 30% Addition u. 30% Red. beobachtet, während mit *Butyl-MgBr* 40% Addition u. 13% Red. erhalten wurde. Als erste Regel ergab es sich also, daß für eine gegebene Carbonylverb. der Betrag der Red. mit der Länge der Alkylgruppen im Reagens anwächst. Derselbe Effekt konnte bei Pinakolin beobachtet werden. Mit *Methyl-MgJ* erfolgt keine Red., mit *Propyl-MgCl* zu 20% u. mit *Butyl-MgBr* über 30%. Viel wichtiger als die Länge der Alkylgruppe im Reagens ist aber seine Komplexität. Die Red. von Isobutyron durch *n-Butyl-MgBr* beträgt 13%, mit *tert. Butyl-MgCl* 80%, u. in letzterem Falle konnte keine Addition beobachtet werden. Ebenso wie die Länge u. Komplexität der Alkylgruppe im Reagens die Red. befördert, wirken diese Faktoren in gleicher Weise in der Carbonylverb. Diese Wrkgg. beschränken die Anwendbarkeit der GRIGNARD-Rk. für die Darst. tert. Alkohole. Es ergibt sich jedoch eine geeignete Methode für die Red. hochverzweigter Ketone zu den entsprechenden sek. Alkoholen. So werden Isobutyron, *Penta-* u. *Hexamethylaceton* durch *tert. Butyl-MgCl* mit sehr guten Ausbeuten reduziert. Neben der Red. wurde Enolisation u. Kondensation beobachtet. Diese beiden Rkk. scheinen auf Methylketone oder auf Carbonylverb. mit einer  $CH_2$ -Gruppe in Verb. mit der Funktionsgruppe beschränkt zu sein. Wird *Phenyl-essigester* mit *Isopropyl-MgBr* in Berührung gebracht, so entweicht ein Gas, u. nach Zers. ist das Rk.-Prod.  $\alpha,\gamma$ -*Diphenylacetessigester* (über 90%):

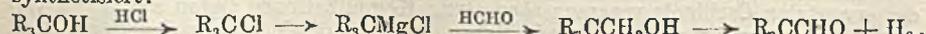


Wird *Trimethyl-essigsäureäthylester* mit *tert. Butyl-MgCl* behandelt, so kann selbst nach dem Kochen keine Rk. beobachtet werden. Der Ester bleibt unangegriffen.

Versuche. *Methyl-tert.-butylcarbinol*. Aus 0,25 Mol. *Acetaldehyd* in Ä. u. 8 Moll. *tert. Butyl-MgCl* (80%). *Phenylurethan*, F. 75—76°. — *Diisopropylcarbinol*. Aus  $\frac{1}{10}$  Mol. *Isobutyraldehyd* u. 0,7 Mol. *Isopropyl-MgBr*. Kp. 134—138° (78%). *Phenylurethan*,  $C_{14}H_{21}O_2N$ , kange Nadeln aus Ä. u. Pae., F. 96—99°. — *Isopropyl-tert.-butylcarbinol*. Aus 0,9 Mol. *Isobutyraldehyd* u. 2,2 Moll. *tert. Butyl-MgCl* (44%). *Phenylurethan*, F. 89°. Daneben entstehen 20% *Isobutylalkohol*. — *Diäthyl-n-butylcarbinol*,  $C_9H_{20}O$ . Aus 0,5 Mol. *Diäthylketon* u. 1 Mol. *n-Butyl-MgBr* (60%). Kp.<sub>105</sub> 116 bis 118°;  $d_{20}^4 = 0,8409$ ;  $n_D^{20} = 1,4360$ . *3,5-Dinitrobenzoat*,  $C_{12}H_{14}O_6N_2$ , F. 101°, aus A. — *Methyl-n-butyl-tert.-butylcarbinol*,  $C_{10}H_{22}O$ . Aus 0,5 Mol. *Pinakolin* u. 1,0 Mol. *n-Butyl-MgBr* (25%). Kp.<sub>13</sub> 84—87°;  $d_{20}^4 = 0,8487$ ;  $n_D^{20} = 1,4409$ . Daneben entsteht *Pinakolinalkohol* (30%) mit dem *Phenylurethan* vom F. 79°. — *Methylisopropyl-tert.-butylcarbinol*,  $C_9H_{20}O$ . Aus *Pentamethylaceton* u. 0,3 Mol.  $CH_3MgJ$  (60%). Kp.<sub>6</sub> 56 bis 57°;  $d_{20}^4 = 0,8564$ ;  $n_D^{20} = 1,4430$ . — *Diisopropyl-n-butylcarbinol*,  $C_{11}H_{24}O$ . Aus 0,5 Mol. *Isobutyron* u. *n-Butyl-MgBr* (40%). Kp.<sub>45</sub> 115—118°;  $d_{20}^4 = 0,8487$ ;  $n_D^{20} = 1,4435$ . Daneben entsteht *Diisopropylcarbinol* (13%), das auch mit 78% Ausbeute aus *Isobutyron* u. *Isopropyl-MgBr* u. mit 80% aus *Isobutyron* u. *tert. Butyl-MgCl* erhalten wurde. — *Isopropyl-tert.-butylcarbinol*. Aus *Pentamethylaceton* u. *Isopropyl-MgBr* (88%) oder *tert. Butyl-MgCl* mit 90% Ausbeute. — *Di-tert.-butylmethylcarbinol*,  $C_{10}H_{22}O$ . Aus *Hexamethylaceton* u.  $CH_3MgJ$  (78%). F. 39—41°, Kp. 184—191°. — *Di-tert.-butylcarbinol*. Aus *Hexamethylaceton* u. *Isopropyl-MgCl* oder *tert. Butyl-MgCl* (69%). — *Diphenylacetessigester*. Aus  $\frac{3}{10}$  Mol. *Phenyl-essigester* u. 0,5 Mol. *Isopropyl-MgBr* (94%). F. 78°. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 1227—36. April. Cambridge [Mass.], Univ.)

KINDSCHER.

J. B. Conant, C. N. Webb und W. C. Mendum, *Trimethylacetaldehyd* und *Dimethyldiäthylacetaldehyd*. (Vgl. vorst. Ref.) Diese Verb. wurden auf folgendem Wege synthetisiert:



Die Dehydrogenisation wurde mit Cu bei 250—300° durchgeführt, u. so wurden Ausbeuten an Aldehyden von 64—66% erhalten, bezogen auf prim. Alkohol, u. 25 bis

33%, bezogen auf tert. Alkohol. Wurde ein beträchtlicher Überschuß an gasförmigem Formaldehyd in das GRIGNARD-Reagens geleitet, das Rk.-Gemisch zers. u. das Prod. auf gewöhnliche Weise isoliert, so können  $\frac{2}{3}$  des Prod. aus Acetal,  $H_2C(OCR_2)_2$ , bestehen. Die Acetale sind hochsd. Fl., aus denen die tert. Alkohole durch Erhitzen mit alkoh. HCl erhalten werden können. Es empfiehlt sich daher, einen Überschuß an Formaldehyd anzuwenden, das Prod. dann mit alkoh. HCl zu kochen, um so das Carbinol aus dem Acetal zu regenerieren. Trimethyl- u. Dimethyläthylacetaldehyd unterliegen rasch der Autoxydation in Luft. Es wurden 82% Dimethyläthylacetaldehyd erhalten. Nach kurzem Stehen an der Luft ist Peroxyd zugegen. Steht ein solches peroxydhaltiges Präparat nicht mehr in Berührung mit Luft, so verschwindet das Peroxyd. Durch Ggw. von Hydrochinon wird die Autoxydation gehemmt. Obgleich die Oxydationsgeschwindigkeit von reinem Trimethylacetaldehyd von derselben Größenordnung wie die des reinen Benzaldehyds ist, ist die Wrkg. des Hydrochinons auf die arom. Verb. viel größer. Es wurde beobachtet, daß der fl. Aldehyd Gas entwickelt, u. zwar viel schneller im diffusen Tageslicht als im Dunkeln. 30 ccm Gas wurden von 40 g Aldehyd im Verlaufe eines Tages entwickelt. Das Gas war CO; außerdem konnte Isobutan aus solchem Trimethylacetaldehyd isoliert werden. Verss. ergaben, daß es das Licht mit einer Wellenlänge von 2950—3200 Å ist, welches die photochem. Zers. des Trimethylacetaldehyds bewirkt. Mit 50%ig. alkoh. KOH, die etwas W. enthält, erhielten die Vff. mit Trimethylacetaldehyd nach 1 Tag bei Zimmertemp. 59% Carbinol u. 55% Säure. Bei Verwendung von wss. Alkali verblieb hauptsächlich unveränderter Aldehyd, u. es wurden hochsd. Kondensationsprod. erhalten. Bei Dimethyläthylacetaldehyd trat mit *n*-Propyl-MgBr Red. zu 15% auf, mit Isopropyl-MgBr zu 33%, u. mit tert. Butyl-MgCl zu 65%; im letzteren Falle waren keine Anzeichen für Addition vorhanden. Bei Trimethylacetaldehyd ergab *n*-Propyl-MgBr nur Spuren Red. u. 50% Additionsprod.; mit Isopropyl-MgBr wurde 10% Red. u. 33% Addition beobachtet.

Versuche. Trimethylacetaldehyd. Tert. Butylcarbinol wurde nach COURTOT (Bull. Soc. chim. France [3] 35 [1906]. 985) aus tert. Butyl-MgCl u. Formaldehyd bereitet (Kp. 112—114°; F. 47—49°), u. mit Cu bei 250—300° dehydrogenisiert. Kp. 74—76°. Gibt mit *n*-Propyl-MgBr *n*-Propyl-tert.-butylcarbinol (Kp. 151—157°; Phenylurethan, F. 69—71°), mit Isopropyl-MgCl Isopropyl-tert.-butylcarbinol (Kp. 140 bis 150°; Phenylurethan, F. 87—88°), u. mit tert. Butyl-MgCl nur tert. Butylmethylalkohol vom Kp. 110—111°. — Formaldehyddi-tert.-butylacetal. Bldg. in kleinen Mengen bei der Darst. vorst. Verb. Kp. 182—185°. Wird bei der Wasserdampfdest. von 80%ig.  $H_2SO_4$  nicht angegriffen, verwandelt sich aber in tert. Butylcarbinol beim Erhitzen mit dem gleichen Gewicht 95%ig. A., der 2 ccm konz. HCl enthält. — Dimethyläthylacetaldehyd. Tert. Amylcarbinol wurde aus tert. Amyl-MgCl u. Formaldehyd erhalten (Kp. 135—138°) u. mit Cu dehydriert. Kp.  $104 \pm 0,5^\circ$ ;  $n_D^{22} = 1,3975$ ;  $d_4^{22} = 0,8040$  (Semihydrocarbazon, F. 153—155°). Liefert mit *n*-Propyl-MgBr tert. Amylcarbinol u. *n*-Propyl-tert.-amylcarbinol (Kp. 177—178°; 3,5-Dinitrobenzoyl-ester, F. 71,5—72,5°), mit Isopropyl-MgBr tert. Amylcarbinol u. Isopropyl-tert.-amylcarbinol (Kp. 167—177°), u. mit tert. Butyl-MgCl nur tert. Amylcarbinol. — Formaldehyddi-tert.-amylacetal,  $C_{11}H_{24}O_2$ . Als Nebenprod. bei der Darst. des tert. Amylcarbinols erhalten. Kp. 220—224°. Hydrolysiert mit alkoh. HCl; reagiert nicht mit  $CH_3MgJ$  in Amyläther, alkoh. KOH, Phenylisocyanat u. *p*-Nitrophenylhydrazin. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 1246—55. April. Cambridge [Mass.], Univ.) KINDSCHER.

C. S. Marvel, M. D. Helfrick und J. P. Belsley, Die Identifizierung von Aminen. IV. Methansulfonamide. (III. vgl. C. 1927. I. 268.) Methansulfonchlorid wurde aus Methansulfonsäure u.  $PCl_5$  erhalten. Es wird von W. leicht hydrolysiert u. daher werden die besten Ausbeuten an Sulfonamiden in Bzl.-Lsg. erhalten. Die Methansulfonamide werden leicht durch Kochen mit 60%ig.  $H_2SO_4$  in 6 Stdn. hydrolysiert. — Methansulfonsäureanilid, F. 100,5°. — Methansulfonsäure-*o*-toluidid, F. 103°. — Methansulfonsäure-*p*-toluidid, F. 102,5°. — Methansulfonsäure-*o*-anisidid, F. 115,5°. — Methansulfonsäure-*p*-anisidid, F. 116°. — Methansulfonsäure-*p*-phenetidid, F. 125°. — Methansulfonsäure-*o*-chloranilid, F. 90,5°. — Methansulfonsäure-*p*-chloranilid, F. 148°. — Methansulfonsäure-*p*-bromanilid, F. 136°. — Methansulfonsäure-2,5-dichloranilid, F. 174°. — Methansulfonsäure- $\alpha$ -naphthylamid, F. 125,5°. — Methansulfonsäure- $\beta$ -naphthylamid, F. 153,5°. — Methansulfonsäure- $\delta$ -phenoxybutylamid, F. 79,5°. — Methansulfonsäuremethylphenylamid, F. 76,5°. — Methansulfonsäureäthylphenylamid, F. 59°. — Methansulfonsäure-*n*-propylphenylamid, F. 76°. — Methansulfonsäure-*n*-

butylphenylamid, F. 73°. — *Methansulfonsäurebenzylphenylamid*, F. 122°. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 1272—74. April. Urbana [Ill.], Univ.) KINDSCHER.

**E. Gryszkiewicz-Trochimowski**, *Synthese dreiwertiger aliphatischer Arsine mit Hilfe des Grignardschen Reagens*. Die Rk. zwischen GRIGNARDS Reagens u.  $As_2O_3$  verläuft nach der Formel:  $As_2O_3 + 6CH_3MgJ = 3(MgJ)_2O + 2(CH_3)_3As$  (vgl. C. 1927. II. 912).

Versuche. *Tri-n-butylarsin*,  $(n-C_4H_9)_3As$ , aus  $n-C_4H_9Cl$ , Mg u.  $As_2O_3$  mit 70%ig. Ausbeute. Fl., Kp.<sub>9</sub> 102—104°. D.<sub>4</sub><sup>21</sup> 0,9931,  $n_D^{21} = 1,4720$ ,  $n_D^{21} = 1,4752$ ,  $n_D^{21} = 1,4833$ ,  $n_D^{21} = 1,4901$ . — *Tri-n-amylarsin*,  $(n-C_5H_{11})_3As$ , Bldg. analog aus Amylchlorid mit 80%ig. Ausbeute. Fl., Kp.<sub>10</sub> 146—149°. D.<sub>4</sub><sup>18,5</sup> 0,9799,  $n_D^{18,5} = 1,4736$ ,  $n_D^{18,5} = 1,4767$ ,  $n_D^{18,5} = 1,4844$ . — *Tri-n-hexylarsin*,  $(n-C_6H_{13})_3As$ , Bldg. analog. Angenehm riechende Fl. Kp.<sub>6-7</sub> 165—169°. D.<sub>4</sub><sup>22,5</sup> 0,9660,  $n_D^{22,5} = 1,4726$ ,  $n_D^{22,5} = 1,4751$ ,  $n_D^{22,5} = 1,4825$ ,  $n_D^{22,5} = 1,4888$ . — *Tri-n-heptylarsin*, Bldg. aus n-Heptylchlorid, Mg u.  $As_2O_3$ . Ausbeute 65%. Angenehm riechende Fl. Kp.<sub>9</sub> 197 bis 199°. D.<sub>4</sub><sup>17</sup> 0,9568,  $n_D^{17} = 1,4746$ ,  $n_D^{17} = 1,4775$ ,  $n_D^{17} = 1,4856$ ,  $n_D^{17} = 1,4908$ . — *Tri-n-octylarsin*,  $(n-C_8H_{17})_3As$ , Bldg. analog mit 70% Ausbeute. Fl. mit Octylalkoholgeruch. Kp.<sub>9-10</sub> 238—240°. D.<sub>4</sub><sup>19</sup> 0,9357,  $n_D^{19} = 1,4721$ ,  $n_D^{19} = 1,4750$ ,  $n_D^{19} = 1,4821$ . (Roczniki Chemji 8. 250—253. 1928. Warschau, Lab. milit. Gasinst.) SCHÖNFELD.

**L. Andreassow**, *Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Amylen und Trichloressigsäure in verschiedenen Lösungsmitteln*. Die Arbeiten TIMOFEEJEW (C. 1923. III. 831) über die Rk. zwischen Amylen u. Trichloressigsäure wurden fortgesetzt, u. es wurde insbesondere die Kinetik der Bldg. des Amylesters in Bzl.,  $CCl_4$ , Nitrobenzol, Chlf. u.  $CS_2$  untersucht (25° u. 0,75 bzw. 0,375 Mol. im l.). Die Reaktionsgeschwindigkeit war am größten in Bzl., dann in Nitrobenzol u. in Chlf.; am geringsten ist sie bei  $CS_2$  u.  $CCl_4$ . (Ukrain. chem. Journ. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal] 3. Wiss. Teil. 209—18. 1928. Charkow.) SCHÖNFELD.

**L. Andreassow**, *Über die Beständigkeit des Trichloressigsäureamylesters in verschiedenen Lösungsmitteln*. Vf. untersuchte die Zers. des Trichloressigsäure-tert.-amylesters in  $CHCl_3$ ,  $CCl_4$ ,  $C_6H_6$ ,  $(CH_3)_2CO$ ,  $C_6H_5NO_2$ , Ä.,  $C_6H_5COOC_2H_5$  u.  $CS_2$  bei 25 u. 50°. Bei 25° zers. sich der Ester am schwierigsten in Bzl., bei 50° in Nitrobenzol. Am leichtesten erfolgt die Zers. in  $CS_2$ . (Ukrain. chem. Journ. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal] 3. Wiss. Teil. 467—70. 1928. Charkow, Volksbild.-Inst.) SCHÖNFELD.

**E. Józefowicz**, *Kinetik der Oxydationsreaktionen einiger organischer Verbindungen durch Einwirkung von Brom*. 1. *Brom und Oxalsäure*. Vf. untersucht den Verlauf der Oxydation von Oxalsäure durch 1 Mol. Brom in  $\frac{1}{80}$ -n.,  $\frac{1}{40}$ -n. u.  $\frac{1}{20}$ -n. Lsgg. in W. bei 20°. Die Rk. ist nullter Ordnung. Der während der Rk. entstehende HBr hemmt die Rk. Starke Säuren ( $HCl$  u.  $HNO_3$ ) vermindern ebenfalls die Rk.-Geschwindigkeit, ihre Wrkg. ist aber nur  $\frac{1}{5}$  von der des HBr. Auch Bromide (KBr, NaBr) üben starke Hemmungswrkg. aus. KCl bewirkt bei starker Konz. eine geringe Beschleunigung. Dagegen wirkt  $Na_2SO_4$  stark fördernd, weil es sich mit Oxalsäure zu  $NaHSO_4$  umsetzt u. die H-Konz. vermindert. Der Temp.-Koeffizient der Rk. beträgt zwischen 20 u. 30° 4,52. Säures Natriumoxalat wird durch Brom nach derselben Gleichung oxydiert wie Oxalsäure, die Geschwindigkeit der Rk. ist ca. 3-mal so groß. Neutrales Natriumoxalat reagiert so rasch mit Brom, daß der Rk.-Verlauf sich nicht untersuchen läßt. — Der Mechanismus der Rk. läßt sich vielleicht so auffassen, daß die bei Einw. von  $H_2O$  auf  $Br_2$  auftretende HOBr das Oxalation  $HO_2C \cdot CO_2'$  unter Bldg. von  $Br'$  zu  $CO_2$  u.  $H_2O$  oxydiert, doch erklärt diese Theorie nicht, warum der Einfluß von H auf die Reaktionsgeschwindigkeit geringer ist als der von  $Br'$ . (Bull. Int. Acad. Polon. Sciences Lettres. Serie A. 1929. 39—63. Jan. Warschau, Polytechn.) OSTERTAG.

**B. M. Stanley, Marian S. Jay und Roger Adams**, *Die Darstellung gewisser Octadecansäuren und ihre baktericide Wirkung auf B. Leprae*. XV. (XIV. vgl. C. 1928. II. 1559.) Zweck der Unters. war, festzustellen, ob Säuren ohne Ring baktericide Wrkg. haben. Vff. synthetisierten eine Anzahl isomerer Octadecansäuren, die die Carboxylgruppe in jeder möglichen Stellung enthielten. Die bakteriolog. Unters. ergab, daß für diese Wrkg. ein Ring im Mol. nicht erforderlich ist. Ein deutlicher Unterschied zwischen der Säure mit der Carboxylgruppe am Ende der Kette u. solchen Säuren, die die Carboxylgruppe in jeder anderen Stellung besitzen, ist zu bemerken. Die einzelnen Glieder der Reihen zeigen keine so regelmäßige Veränderung in der baktericiden Wrkg. mit dem Wechsel in der Konst., wie dies bei früheren Verss. mit solchen Reihen, die Ringe enthalten, beobachtet wurde. Aus den Ergebnissen war voraussehen, daß analoge Säuren mit etwas geringerem Mol.-Gew. wirksamer sein müßten. Verss. mit Säuren, die 15 C-Atome enthielten, bestätigten dies. Hier ergab sich aber

wieder die früher beobachtete Regelmäßigkeit in der Änderung der bakteriociden Wrkg. mit der Konst. Der Unterschied zwischen der Säure mit der Carboxylgruppe am Ende der Kette u. Säuren mit der Carboxylgruppe in jeder anderen Stellung trat auch hier wieder auf. Als allgemeiner Schluß ergibt sich, daß die bakteriocide Wrkg. gegen saureste Bakterien u. speziell gegen *B. leprae* kaum der chem. Spezifität der einzelnen Säuren zugeschrieben werden kann, sondern wahrscheinlich durch eine Kombination von physikal. Eig. verursacht ist. Der Mechanismus der bakteriociden Wrkg. kann als eine Adsorption oder Lsg. der Säure in der Wachsschicht der Bakterien mit folgendem Ersticken des Organismus betrachtet werden. Weiterhin ergab sich, daß die Säuren im allgemeinen gegen *B. tuberculosis* nicht so wirksam sind wie gegen *B. leprae*. Auch zeigte es sich, daß die synthet. Säuren stärkere bakteriocide Wrkg. besitzen als die Säuregemische aus natürlichen Ölen. Die Synthese der Säuren erfolgte aus den reinen disubstituierten Malonsäureestern durch Verseifung u. darauffolgende Zers.

Versuche. *Methyl-n-pentadecylmalonsäurediäthylester*,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2\text{C}_{15}\text{H}_{31}$ . Kp.<sub>5</sub> 179—183°;  $n_D^{25} = 1,4453$ ;  $d_4^{25} = 0,9119$ . — *Athyl-n-tetradecylmalonsäurediäthylester*. Kp.<sub>3</sub> 172—177°;  $n_D^{25} = 1,4461$ ;  $d_4^{25} = 0,9163$ . — *n-Propyl-n-tridecylmalonsäurediäthylester*. Kp.<sub>5</sub> 183—187°;  $n_D^{25} = 1,4475$ ;  $d_4^{25} = 0,9048$ . — *n-Butyl-n-dodecylmalonsäurediäthylester*. Kp.<sub>3,5</sub> 175—180°;  $n_D^{25} = 1,4473$ ;  $d_4^{25} = 0,9104$ . — *n-Amyl-n-undecylmalonsäurediäthylester*. Kp.<sub>5</sub> 180—185°;  $n_D^{25} = 1,4509$ ;  $d_4^{25} = 0,9124$ . — *n-Hexyl-n-dodecylmalonsäurediäthylester*. Kp.<sub>2,5</sub> 185—188°;  $n_D^{25} = 1,4476$ ;  $d_4^{25} = 0,9118$ . — *n-Heptyl-n-nonylmalonsäurediäthylester*. Kp.<sub>5</sub> 193—197°;  $n_D^{25} = 1,4471$ ;  $d_4^{25} = 0,9918$ . — *Di-n-octylmalonsäurediäthylester*. Kp.<sub>3</sub> 192—195°;  $n_D^{25} = 1,4471$ ;  $d_4^{25} = 0,9135$ . — *Isopropyl-n-tridecylmalonsäurediäthylester*. Kp.<sub>5</sub> 179—183°;  $n_D^{25} = 1,4491$ ;  $d_4^{25} = 0,9144$ . — [ $\beta$ -Methyl-n-propyl]-*n-dodecylmalonsäurediäthylester*. Kp.<sub>5</sub> 180 bis 185°;  $n_D^{25} = 1,4481$ ;  $d_4^{25} = 0,9115$ . — [ $\alpha$ -Methyl-n-propyl]-*n-dodecylmalonsäurediäthylester*. Kp.<sub>5</sub> 180—184°;  $n_D^{25} = 1,4501$ ;  $d_4^{25} = 0,9163$ . — [ $\alpha$ -Methyl-n-butyl]-*n-undecylmalonsäurediäthylester*. Kp.<sub>4</sub> 175—178°;  $n_D^{25} = 1,4509$ ;  $d_4^{25} = 0,9155$ . — *Methyl-n-tridecylmalonsäurediäthylester*. Kp.<sub>3</sub> 167—170°;  $n_D^{25} = 1,4418$ ;  $d_4^{25} = 0,9181$ . — *Athyl-n-dodecylmalonsäurediäthylester*. Kp.<sub>4</sub> 181—183°;  $n_D^{25} = 1,4422$ ;  $d_4^{25} = 0,9249$ . — *n-Propyl-n-undecylmalonsäurediäthylester*. Kp.<sub>4</sub> 178—179°;  $n_D^{25} = 1,4422$ ;  $d_4^{25} = 0,9186$ . — *n-Butyl-n-dodecylmalonsäurediäthylester*. Kp.<sub>4</sub> 181—183°;  $n_D^{25} = 1,4424$ ;  $d_4^{25} = 0,9220$ . — *n-Amyl-n-nonylmalonsäurediäthylester*. Kp.<sub>5</sub> 185—186°;  $n_D^{25} = 1,4462$ ;  $d_4^{25} = 0,9282$ . — *n-Hexyl-n-octylmalonsäurediäthylester*. Kp.<sub>4</sub> 175 bis 178°;  $n_D^{25} = 1,4458$ ;  $d_4^{25} = 0,9168$ . — *Di-n-heptylmalonsäurediäthylester*. Kp.<sub>3</sub> 178 bis 180°;  $n_D^{25} = 1,4459$ ;  $d_4^{25} = 0,9169$ . — [ $\beta$ -Methyl-n-propyl]-*n-decylmalonsäurediäthylester*. Kp.<sub>2</sub> 160—162°;  $n_D^{25} = 1,4428$ ;  $d_4^{25} = 0,9207$ . — [ $\alpha$ -Methyl-n-propyl]-*n-decylmalonsäurediäthylester*. Kp.<sub>10</sub> 196—198°;  $n_D^{25} = 1,4454$ ;  $d_4^{25} = 0,9253$ . — *n-Heptadecan- $\beta$ -carbonsäure*. F. 34—35°; Kp.<sub>5</sub> 179—183°. — *n-Heptadecan- $\gamma$ -carbonsäure*. F. 23—24°; Kp.<sub>2,5</sub> 167—170°;  $n_D^{25} = 1,4531$ ;  $d_4^{25} = 0,8767$ . — *n-Heptadecan- $\delta$ -carbonsäure*. F. 31—32°; Kp.<sub>5</sub> 179—183°. — *n-Heptadecan- $\epsilon$ -carbonsäure*. F. 23 bis 24°; Kp.<sub>4</sub> 180—184°;  $n_D^{25} = 1,4528$ ;  $d_4^{25} = 0,8743$ . — *n-Heptadecan- $\zeta$ -carbonsäure*. Kp.<sub>4</sub> 180—185°;  $n_D^{25} = 1,4519$ ;  $d_4^{25} = 0,8829$ . — *n-Heptadecan- $\eta$ -carbonsäure*. Kp.<sub>5</sub> 182—184°;  $n_D^{25} = 1,4527$ ;  $d_4^{25} = 0,8741$ . — *n-Heptadecan- $\theta$ -carbonsäure*. Kp.<sub>5</sub> 180 bis 183°;  $n_D^{25} = 1,4528$ ;  $d_4^{25} = 0,8747$ . — *n-Heptadecan- $\iota$ -carbonsäure*. F. 35—36°; Kp.<sub>5</sub> 183—185°. —  $\beta$ -Methyl-n-hexadecan- $\gamma$ -carbonsäure. F. 58—59°; Kp.<sub>5</sub> 178—182°. —  $\beta$ -Methyl-n-hexadecan- $\delta$ -carbonsäure. F. 26—27°; Kp.<sub>4</sub> 175—180°. —  $\gamma$ -Methyl-n-hexadecan- $\delta$ -carbonsäure. F. 38—39°; Kp.<sub>6</sub> 178—183°. —  $\delta$ -Methyl-n-hexadecan- $\epsilon$ -carbonsäure. F. 37—38°; Kp.<sub>5</sub> 175—178°. — *n-Pentadecan- $\beta$ -carbonsäure*. F. 24°; Kp.<sub>2,5</sub> 172—173°;  $n_D^{25} = 1,4453$ ;  $d_4^{25} = 0,8765$ . — *n-Pentadecan- $\gamma$ -carbonsäure*. F. 23°; Kp.<sub>6</sub> 178—179°;  $n_D^{25} = 1,4460$ ;  $d_4^{25} = 0,8808$ . — *n-Pentadecan- $\delta$ -carbonsäure*. F. 16,5 bis 17°; Kp.<sub>3</sub> 178—179°;  $n_D^{25} = 1,4460$ ;  $d_4^{25} = 0,8808$ . — *n-Pentadecan- $\epsilon$ -carbonsäure*. F. 13—14°; Kp.<sub>3</sub> 175—176°;  $n_D^{25} = 1,4458$ ;  $d_4^{25} = 0,8789$ . — *n-Pentadecan- $\zeta$ -carbonsäure*. F. 9—10°; Kp.<sub>3</sub> 178—179°;  $n_D^{25} = 1,4518$ ;  $d_4^{25} = 0,8887$ . — *n-Pentadecan- $\eta$ -carbonsäure*. Kp.<sub>2</sub> 165—168°;  $n_D^{25} = 1,4495$ ;  $d_4^{25} = 0,8768$ . — *n-Pentadecan- $\iota$ -carbonsäure*. F. 26—27°; Kp.<sub>4</sub> 187—189°;  $n_D^{25} = 1,4497$ ;  $d_4^{25} = 0,8771$ . —  $\beta$ -Methyl-n-tetradecyl- $\delta$ -carbonsäure. F. 17,5—18°; Kp.<sub>6</sub> 187—188°;  $n_D^{25} = 1,4448$ ;  $d_4^{25} = 0,8763$ . —  $\gamma$ -Methyl-n-tetradecyl- $\delta$ -carbonsäure. F. 38—39°; Kp.<sub>6</sub> 185—186°. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 1261—66. April. Urbana [Ill.], Univ.)

KINDSCHER.

Fred W. Morse, *Wirkung der Wärme auf Äpfelsäure*. Äpfelsäure wird bei 75—95° teilweise in ein Anhydrid verwandelt. Der Grad dieser Umwandlung hängt sowohl von der Temp. als auch von der Erhitzungsdauer ab. Lösungen solcher teil-

weise dehydratisierten Säure können, wenn sie mit Alkali neutralisiert u. dann mehrere Stdn. gekocht werden, teilweise u. mitunter wieder vollständig auf normale Acidität gebracht werden. Es empfiehlt sich jedenfalls, sofern Äpfelsäure in Früchten vorkommt, die Best. der Gesamtsäure in nicht getrockneten Proben vorzunehmen. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 1276—79. April. Amherst [Mass.], Agricult. Experiment Station.)

KINDSCHER.

**Werner Cremer**, *Über eine Kohlenoxydverbindung des Ferrocysteins und ihre Spaltung durch Licht.* (Vgl. C. 1929. I. 2164). Beim Mischen von Ferrosulfat mit Cystein entsteht eine komplexe Verb., die mit CO reagiert. Auf 1 Atom Fe kommen 2 Moll. CO. Durch Licht wird CO-Ferrocystein wie CO-Hämin (vgl. C. 1928. I. 2178) gespalten. (Studium der Bedingungen.) Mit dem Absorptionsspektrum läßt sich die orangefarbene CO-Verb. des Ferrocysteins von den CO-Verbb. des Atmungsferments u. des Hämins unterscheiden. (Biochem. Ztschr. 194. 231—32. 1928. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Biol.)

OPPENHEIMER.

**Arnold Steingroever**, *Über Amylose und Amylopektin.* (Beiträge zur Chemie der Stärke von H. Pringsheim und Mitarbeitern. XXII.) (XXI. vgl. C. 1928. II. 2003.) Vf. unterwirft das *Triacetat der Amylose* (I) aus Kartoffelstärke der desaggregierenden Vorbehandlung u. gelangt so zu einer in k. W. l. u. darin molekular dispergierenden Amylose. Das Acetat wird im Bombenrohr mit der 10-fachen Menge Naphthalin  $\frac{1}{2}$  Stde. auf eine Badtemp. von 260—270° erhitzt, u. ein Acetat mit der unveränderten Drehung des Amyloseacetats wiedererhalten. Nach der Verseifung u. Entwässerung erhält man ein *Amylosan* von der spezif. Drehung der Amylose, das nicht reduziert u. durch Amylase gespalten wird; die blaue Jodfärbung bleibt unabhängig vom Ballungszustand erhalten. Nach jeder Best. des Gefrierpunkts steigt das Mol.-Gew. an, der für den Verteilungszustand gefundene niedrigste Wert von 600 stellt daher wohl nur eine obere Grenze für das tatsächliche Mol.-Gew. der Substanz dar. Nach dem in der 21. Mitt. beschriebenen Verf. erhält man das gleiche Prod.: Eine 4%ig. Lsg. von I in Chlf. wird 24 Stdn. am Rückflußkühler mit 0,2% Benzolsulfonsäure gekocht; es kann mit A. eine Substanz gefällt werden, die nach der Verseifung u. Trocknung ein mit Amylose ident. Prod. gibt. Die bei der Kryoskopie gemessenen Depressionen beweisen eine Dispergierung der gel. Substanz zu Teilchen von molekularer Größenordnung u. entsprechen zu Anfang einer Teilchengröße von etwa 4 ( $C_6H_{10}O_5$ ), da Aschebestandteile oder andere Verunreinigungen nicht als Ursache der Dispergierung in Frage kommen. Bei der Ebullioskopie wird der Kp. reinen W. nicht erhöht, sondern um mehrere Hundertstel Grad gesenkt. Die Methode nach BARGER-RAST bietet auch Schwierigkeiten, in einer Tabelle sind die Ergebnisse einer Versuchsreihe zusammengestellt, in der  $\frac{1}{10}$ -,  $\frac{1}{20}$ -,  $\frac{1}{40}$ -,  $\frac{1}{60}$ - u.  $\frac{1}{100}$ -n. Glucoselsgg. gegen eine  $C_6H_{10}O_5/20$ -Lsg. der durch Benzolsulfonsäurekochen dispergierten Amylose festgelegt wurden. Das Resultat entspricht einer Teilchengröße der abgebauten Amylose von 2 ( $C_6H_{10}O_5$ ). Durch Verlängerung der Kochdauer mit Benzolsulfonsäure läßt sich eine Verbesserung der Löslichkeitseigg. der abgebauten Amylose nicht erreichen. — Um gleiche Verss. am *Amylopektin* (II) auszuführen, mußte das *Amylopektinacetat* (III) dargestellt werden. Ein nach LING u. NANJI (C. 1924. II. 313) dargestelltes II wurde mit Pyridin-Essigsäureanhydrid acetyliert. Nach Zerstörung der organ. Substanz kann in III Phosphorsäure qualitativ nachgewiesen werden. Der Abbau von III mit Benzolsulfonsäure ist bisher nicht gelungen, es trat wegen der schlechten Löslichkeit in Chlf. Umlagerung unter Drehwertsabnahme ein. Kocht man mit Benzolsulfonsäure in Chlf. mit größeren Mengen Essigsäureanhydrid, so wird keine Essigsäure abgespalten u. das Acetat bleibt bei 4-tägiger Kochung in Lsg. Das mit A. gefällte Rk.-Prod. zeigt die Eigg. von I u.  $[\alpha]_D = +172,5^\circ$ . Bei der Acetylierung der nicht getrennten Stärke nach der Pyridinmethode erhält Vf. ein Acetat, das sich in Chlf. nur zu hochviscosen Lsgg. verteilt, während das BRIGLsche Stärkeacetat (vgl. BRIGL u. SCHINLE, C. 1929. I. 2298), das bei 80° erhalten wurde, in Chlf. filtrierbar u. polarisierbar ist.

**Versuche.** Die *Amylose* wurde nach LING u. NANJI (l. c.) dargestellt u. mit Pyridin u. Essigsäureanhydrid acetyliert. Die Eigg. des *Amylosetriacetats* I stimmen mit den von BERGMANN u. KNEHE (C. 1927. I. 1948) angegebenen überein. 2 g I werden  $\frac{1}{2}$  Stde. im Bombenrohr mit 20 g Naphthalin im Ölbad auf 260—270° erhitzt, es tritt Lsg. ein; nach dem Erkalten im Mörser zerrieben u. mehrmals mit PAE. ausgezogen; dann in Chlf. aufgelöst u. mit A. gefällt,  $[\alpha]_D^{20} = +176,8^\circ$ . Jetzt mit alkoh. Kalilauge verseift, das K-Salz l. sich in W. bei Zimmertemp. bei gleichzeitiger Neutralisation mit Essigsäure; beim Fallen mit A. weißer Nd., über dem der absol. A. zur völligen Trocknung öfter

erneuert wurde, schließlich A. durch  $\ddot{A}$ . verdrängt, abgesaugt u. im Exsiccator getrocknet. Die Substanz l. sich in W. von Zimmertemp. klar u. quantitativ,  $[\alpha]_D = +188^\circ$ . Kryoskopie vgl. Tabelle im Original. — Beim Abbau von I mit Benzolsulfonsäure wird nach Beendigung der Kochung durch absol. A. gefällt. Verseifung durch alkoh. Kali, nach vorsichtiger Trocknung mit A. u.  $\ddot{A}$ . ist das Prod. in W. l., reduziert nicht u. färbt sich mit Jod blau.  $[\alpha]_D = +189,9^\circ$ . *Amylopektintriacetat* (III). 5%ig. Stärkekleister wird bei  $-12^\circ$  ausgefroren, die nach dem Auftauen erhaltene watteartige M. mit W. von  $60^\circ$  ausgezogen u. die zurückbleibende, stark gequollene Substanz mit A. u.  $\ddot{A}$ . entwässert. Die getrocknete Substanz gibt nach feinem Pulvern mit w. W. einen homogenen Kleister, der auf Jodzusat einen blauschwarzen Nd. gibt.  $[\alpha]_D = +220^\circ$ . Das ätherfeuchte Prod. wird acetyliert: 1 Gewichtsteil Amylopektin wird mit 10 Vol.-Teilen Essigsäureanhydrid u. 16 Vol.-Teilen Pyridin im Brutraum geschüttelt; nach 4—5 Tagen hochviscose, trübe, gelbliche Lsg. mit Eg. verdünnt u. allmählich auf viel Eis gegeben. Der Nd. mit absol. A. zur Trocknung verrieben u. mit Essigester am Rückfluß bis zum Sieden erhitzt, nach dem Zentrifugieren Rückstand noch mehrmals mit Essigester behandelt. Das aus den Essigesterauszügen mit  $\ddot{A}$ . gefällte Prod. zeigt die Eigg. des Amyloseacetats  $[\alpha]_D = +174,8^\circ$ . Der Rückstand mehrmals mit k. Chlf. ausgezogen, nach dem Zentrifugieren die trüben Chlf.-Auszüge mit  $\ddot{A}$ . gefällt, das weiße Pulver geht nach dem Trocknen in Chlf. u. in Eg. im Laufe mehrerer Tage bei Zimmertemp. in Lsg., polarimetr. Messungen lassen sich aber nicht ausführen. Beim Kochen mit Benzolsulfonsäure trat kein Abbau ein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1352—59. 1/5. Berlin, Univ.)

MICHEEL.

**H. Mark und Kurt H. Meyer**, *Über den Bau des kristallisierten Anteils der Cellulose*. II. (I. vgl. C. 1928. I. 2574.) Vff. setzen die Prüfung des von ihnen vorgeschlagenen Modells der Cellulose fort, u. geben sowohl bzgl. der Übereinstimmung mit den röntgenograph. Daten, wie auch der Vergleichung mit den chem. u. chem.-physikal. Eigg. eine genaue quantitative Diskussion. Durch eine monokline, quadrat. Form mit den Achsen  $a = 8,3$ ,  $b = 7,9$ ,  $c = 10,3 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 84^\circ$  lassen sich alle derzeit bekannten u. genau vermeßbaren Interferenzen der Cellulose ihrer Lage nach deuten. Damit fallen die Bedenken, die die „nicht passenden“ Punkte u. die Aufspaltungen bisher jeder Diskussion eines Cellulosemodells bereitet, fort, u. Vff. können dazu übergehen, ihr Modell so zu verfeinern, daß es auch die Intensitäten u. die Winkelbreiten der Interferenzen richtig wiedergibt. Für dieses verfeinerte Modell kann dann umgekehrt gezeigt werden, daß die von ihm geforderten Intensitäten in Einklang mit dem Diagramm stehen, wobei die Tatsache, daß die zugrunde gelegte Atomanordnung ganz anderen Gesichtspunkten — chem. Glucose- bzw. Cellobioseformel, Raumerfüllung usw. — entstammt, eine starke Stütze für die Richtigkeit desselben bedeutet. — Bei mercerisierter Ramie ergaben genauere Aufnahmen, daß die früher angenommene Verkürzung der Faserperiode bei Mercerisation nicht besteht. Beim Mercerisieren hat man es in der Hand, die für die Hydratcellulose charakterist. Intensitätsänderungen in höherem oder geringerem Maße zu erreichen. In verschiedenen Micellen kann der Mercerisierungsvorgang verschieden weit vorgeschritten sein, u. man erhält, wie aus der genauen Vermessung sowohl der Lage wie der Intensität der charakterist. Mercerisierungsinterferenzen bei verschieden lange mercerisiertem Material entnommen werden kann, ein Mischdiagramm von mercerisierter u. nativer Cellulose. Ähnliche Verhältnisse trifft man auch bei Cellulosederivv. sowie bei der KNECHTSCHEschen Verb. — Von HENGSTENBERG durchgeführte Unterss. zur Ermittlung der Ausmaße der Micelle aus der Linienbreite (vgl. folg. Ref.) ergaben bei nativer Ramie eine Länge von  $500 \text{ \AA}$ , in der  $a$ - u.  $c$ -Richtung dagegen  $50 \text{ \AA}$ . — Als Rk.-Weisen kommen die micellare Oberflächenrk. u. die permutoide Rk. in Betracht; letztere ist sicher viel häufiger. — Nach der HUDSONSchen Regel läßt sich aus dem Hauptvalenzkettenmodell das Drehungsvermögen verschiedener Cellulosederivv. berechnen. Es steht im Einklang mit der Erfahrung. — Zum experimentellen röntgenograph. Vergleich von Cellulosepräparaten geben Vff. folgende Methode an: man acetyliere oder nitriere, löse den Ester in Aceton oder in Aceton-A., gieße aus der viscosen Lsg. einen Film u. verstrecke diesen durch Dehnung, oder spinne direkt aus der Lsg. einen orientierten Faden. Dann verseife man den Film oder Faden u. untersuche das Prod. röntgenograph. Hat man Cellulose oder ihren Ester vor sich, dann bekommt man unter allen Umständen ein so gut orientiertes Faserdiagramm der nativen oder mercerisierten Cellulose, daß Verwechslung mit anderen Diagrammen ausgeschlossen erscheint. Bei Cellobiose, Glucose u. Präparaten, die ans der Cellulose durch Acetolyse weitgehend abgebaut waren, wurden

stets nur DEBYE-SCHERRER-Diagramme erhalten. — Zum Schluß wird die Frage der kleinen Struktureinheiten der Cellulose diskutiert. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B 2. 115—45. Jan. Ludwigshafen.)

NOETHLING.

**J. Hengstenberg und H. Mark**, *Über Form und Größe der Micelle von Cellulose und Kautschuk*. Im Anschluß an die von v. LAUE entwickelten Formeln zur Berechnung der Micellengröße u. der Micellenform (vgl. C. 1926. II. 2384) werden die Grundlagen für die röntgenograph. Best. derselben diskutiert u. experimentell geprüft. Für Cellulose, Kunstseide u. Kautschuk ergaben die Messungen in der Faserachse langgestreckte Micellen. Bei nativer Cellulose ist der Micellenquerschnitt senkrecht zur Faserachse ein Rhombus mit  $55 \pm 5 \text{ \AA}$  Seitenlänge. Die Micellänge liegt über 600 Å. Die Verkürzung der Micelle beim Übergang von Ramie zu mercerisierter Cellulose kam röntgenograph. in der größeren Linienbreite deutlich zum Ausdruck. Die Micelle von Viscose ist kleiner als von Ramie u. besonders in der Faserrichtung bedeutend kürzer. Der Krystallit des Kautschuks hat die Form einer langen flachen Schachtel. Der Querschnitt senkrecht zur Dehnungsrichtung hat die Form eines Rechtecks mit dem Seitenverhältnis 1:3. Die Dimensionen der Micelle sind röntgenograph. nur mit geringer Genauigkeit festzustellen. — Aufnahmen bei der Temp. der fl. Luft zeigten die gleiche Linienbreite, wie bei gewöhnlicher Temp., so daß die Wärmebewegung keinen Einfluß auf die Linienbreite hat. Der Ausdehnungskoeffizient, der sich aus diesen Aufnahmen ergab, war für Richtungen parallel zur Faserachse kleiner als senkrecht dazu. Es wurde beobachtet, daß Kautschuk um das 2,5-fache gedehnt bei starker Abkühlung wenige starke von großen Kautschukkrystallen herrührende Interferenzen gibt, was bei gewöhnlicher Temp. nicht der Fall ist. Bei Dehnung über 280% verschwinden die Krystalle u. es tritt das bekannte Faserdiagramm des gedehnten Kautschuks auf. Die Krystallitgröße scheint bei Kautschuk demnach ganz von der Wahl der experimentellen Bedingungen abzuhängen. (Ztschr. Krystallogr. Mineral. 69. 271—84. Dez. 1928. Ludwigshafen.)

NOETHLING.

**E. Berl und H. Schupp**, *Zur Kenntnis der Celluloseäther*. Vff. methylieren u. äthylieren verschieden vorbehandelte Cellulose nach den bekannten Verff. mit Dimethylsulfat-Natronlauge, Diäthylsulfat-Natronlauge u. Chloräthyl-Natronlauge, z. T. nacheinander nach verschiedenen Verff. Die Celluloseäther werden auf ihre Löslichkeit in verschiedenen Lösungsm. u. auf die Viscosität ihrer Lsgg. untersucht. (Tabellen im Original.) Verss., Cellulose mit Chloräthyl-Pyridin oder Chloräthyl-Magnesiumhydroxyd zu veräthern, ergaben ein negatives Resultat. Durch 4-std. Kochen von Äthylcellulose (42,2% Äthoxyl) mit alkoh. NaOH (15, 30 u. 60%ig) wurde gezeigt, daß Abspaltung von Äthoxyl nicht eintritt. (Cellulosechemie 10. 41—59. Beilage zu Papierfabrikant 27. 3/3. Darmstadt, Techn. Hochschule.)

MICHEEL.

**Heinrich Wieland und Zenjiro Kitasato**, *Über eine charakteristische Reaktion primärer aci-Nitroverbindungen*. Zur Aufklärung der Natur des Cl-haltigen Prod., das Vf. (C. 1925. II. 1431) bei der Benzoylierung der sog. Metacyanilsäure beobachtete, wurden auch Methazonsäure,  $\text{HC}(\text{N}:\text{OH})\cdot\text{C}(\text{NO}:\text{OH})\cdot\text{H}$ , u. aci-Phenylnitromethan mit Benzoylchlorid in Pyridin in Rk. gebracht. Dabei entstanden zwei Rk.-Prodd. I u. II, in denen die aci-Nitrogruppe je ein Mol. Benzoylchlorid aufgenommen u. ein Mol. W. verloren hatte. Diese mit benzoylierten Hydroxamsäurechloriden ident. Körper ließen sich ebenfalls durch Behandeln von Chlorglyoxim,  $\text{HO}\cdot\text{N}:\text{CH}-\text{C}(\text{Cl})\text{:NOH}$  oder Benzhydroxamsäurechlorid,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{Cl})\text{:NOH}$  mit Benzoylchlorid in Pyridin erhalten. Ohne Pyridin reagierte aci-Phenylnitromethan nicht mit Benzoylchlorid. Die Konfiguration von I ist mit der Form ident., die aus der gegen Saure beständigen Form der beiden isomeren Chlorglyoxime entsteht, der HANTZSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 25 [1892]. 708) die räumliche Struktur III zuerteilt. Danach wäre das Benzhydroxamsäurechlorid der Form III analog gebaut, was auch mit der leichten HCl-Abspaltung übereinstimmt.



**Versuche.** Dibenzoylchlorglyoxim,  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}$  (I). Durch langsames Zugabe von Benzoylchlorid zu einer Lsg. von Methazonsäure in Pyridin bei  $-15^\circ$ . Nach  $\frac{1}{2}$ -std. Stehen bei  $0^\circ$  Digerieren mit A. u. Umkrystallisieren aus Eg. Prismen vom F.  $165^\circ$ , wl. in Ä., swl. in k. A. u. Eg. — Bei der Benzoylierung des sog. anti-Chlorglyoxims (F.  $161^\circ$ ) ebenfalls Bldg. von I. Das amphi-Chlorglyoxim lieferte ein Dibenzoylderiv.,  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}$ , das aus Eg. in feinen Prismen vom F.  $165^\circ$  krystallisierte,

beim Mischen mit I aber schon bei 140° (unscharf) schmolz. — *Benzoylbenzhydroxamsäurechlorid*,  $C_{14}H_{10}O_2NCl$  (II). Durch Benzoylierung von aci-Phenylnitromethan oder Benzhydroxamsäurechlorid in Pyridin. Aus A. prismat. Nadeln, F. 109°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1250—53. 1/5. München, Bayr. Akad. d. Wiss.) POETSCH.

**Arthur Israel Vogel**, *Synthese cyclischer Verbindungen*. V. Die katalytische und thermische Zersetzung einiger normaler Dicarbonsäuren. Ein Beitrag zum Problem der Bildungsfähigkeit einfacher Kohlenstoffringe. (IV. vgl. C. 1928. II. 1876.) Die Bldg. von (bis 40%) *Suberon* aus *Korksäure* durch Dest. in Ggw. von Fe-Spänen u. etwas Baryt wurde weiter untersucht. Wahrscheinlich entsteht bei ziemlich niedriger Temp. das Ferrosalz der *Korksäure*, das sich bei etwas höherer Temp. in das Keton zers. Ist die Eisenmenge geringer als die zur Bldg. des Ferrosalzes nötige, so bilden sich wechselnde Mengen *Heptylsäure*; diese wird bei völliger Abwesenheit von Fe zum Hauptprod. Der Zusatz von Baryt erleichtert die Bldg. des Fe-Salzes, erniedrigt die Zers.-Temp. u. liefert ein reines Prod. Die Ansicht, daß intermediär ein Ferrosalz entsteht, findet eine weitere Stütze in den Verss. von EASTERFIELD u. TAYLOR (Journ. chem. Soc., London 99 [1911]. 2299), die bei der Dest. von Stearinsäure mit 1/2 At.-Gew. Fe u. von Ferrostearat bei 360° prakt. dieselbe Ausbeute an Stearon erhielten. — Unter denselben Bedingungen wie *Korksäure* liefern *Adipinsäure* 51%, *Cyclopentanon*, *Pimelinsäure* 56%, *Cyclohexanon*, *Azelainsäure* 10%, *Cyclooctanon*, *Sebacinsäure* nur *Methyloctylketon*. Da das Fe-Salz der *Azelainsäure* viel langsamer entsteht als das der *Korksäure*, erhält man bei der Dest. eines Gemischs dieser beiden Säuren nur *Suberon*. Aus *Glutarsäure* wurde keine nennenswerte Menge Keton gewonnen. Aus diesen Verss. u. den von RUZICKA u. Mitarbeitern (C. 1926. II. 186) an Ca- u. Th-Salzen der betreffenden Säuren erhaltenen Resultaten ergibt sich, daß die Ketonausbeute bei der Dest. von Salzen der Dicarbonsäuren nicht als Maß der Ringschlußfähigkeit gelten kann, weil sie mit dem angewandten Metall wechselt. Nach ähnlichen Gesichtspunkten werden andere, bisher für dieses Problem herangezogene Rkk. untersucht; als geeignet erscheint nur die langsame Dest. der Dicarbonsäuren, wobei einerseits Keton,  $H_2O$  u.  $CO_2$ , andererseits eine Monocarbonsäure u.  $CO_2$  entstehen. Polare Einflüsse sind hierbei auf ein Minimum reduziert. *Glutarsäure* gibt ausschließlich *Buttersäure*, *Adipinsäure* 80%, *Cyclopentanon*, *Pimelinsäure* 52%, *Cyclohexanon*. *Korksäure*, *Azelainsäure* u. *Sebacinsäure* geben <2% Keton u. gute Ausbeuten an *Heptyl-*, *Octyl-* u. *Nonylsäure*. Hiernach entsteht der Cyclopentanring leichter als der Cyclohexanring (vgl. auch WOJNICZ-SIANOZENCKI, C. 1923. III. 191). Die Ausbeuten an Cyclopentanon bei der Dest. von *Adipinsäure* für sich (80%) u. in Ggw. von 5% Baryt (78%) sind prakt. ident., so daß man diese Rk. nicht als katalyt. auffassen kann; Baryt bewirkt nur Herabsetzung der Zers.-Temp. von 313—315° auf 288—293° u. eine geringe Beschleunigung der Zers. — Die Ansicht von ASCHAN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 45 [1912]. 1603), daß bei der Dest. von Dicarbonsäuren ungesätt. Säuren gebildet werden, ist wahrscheinlich irrtümlich.

Versuche. *Glutarsäure*. Man setzt Cyclopentanon in 2 Stdn. zu 10 Tln. sd.  $HNO_3$  (2:3) u. dampft auf dem Wasserbad zur Trockne. Aus 400 g Cyclopentanon 280 g *Glutarsäure* (F. 97° aus Bzl.-Ä.) u. 90 g *Bernsteinsäure*. Einzelheiten der therm. u. katalyt. Zers.-Verss. vgl. Original. — *Buttersäure*. Kp.<sub>750</sub> 160—162°. D.<sup>19,8</sup> 0,9595.  $n_D^{19,9}$  = 1,3978. *Adipinsäure*, F. 152°. *n-Valeriansäure*. Kp.<sub>770</sub> 183—185°, neben 80% *Cyclopentanon*, Kp. 131—132°. — *Pimelinsäure*. Aus 1,5-Dibrompentan über das mit KCN in sd. A. entstehende *Dinitril* (Kp.<sub>13</sub> 164—165°). Prismen aus Bzl. + Ä., F. 105—106°. — *Cyclohexanon*. Kp.<sub>758</sub> 155°. D.<sup>15,2</sup> 0,9489.  $n_D^{15,2}$  = 1,4521. *Semicarbazon*, F. 166°. — *n-Heptylsäure*, Kp.<sub>18</sub> 120°. D.<sup>18,8</sup> 0,9212.  $n_D^{18,3}$  = 1,4255. — *Korksäure*. F. 140°. — *Suberon*. Kp.<sub>766</sub> 180—182°; D.<sup>19,4</sup> 0,9326;  $n_D^{19,4}$  = 1,4582. *Semicarbazon*. F. 162—163° (aus verd. Methanol). — *Azelainsäure*, F. 106—107°. — *Octylsäure*, Kp.<sub>18</sub> 129—130°. *Cyclooctanon*, Kp.<sub>17</sub> 77 bis 81°. *Semicarbazon*. Tafeln, F. 166—167°. — *Sebacinsäure*, F. 130°. — *n-Nonylsäure*, Kp.<sub>18</sub> 142—143°. D.<sup>19,0</sup> 0,9096.  $n_D^{19,0}$  = 1,4343. — *Methyloctylketon*, Kp.<sub>12</sub> 92 bis 100°. *Semicarbazon*, F. 122—123° (aus verd. Methanol). (Journ. chem. Soc., London 1929. 721—33. April. London S. W. 7. Imperial Coll. of Science and Technol.) OSTERTAG.

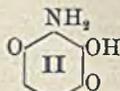
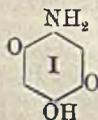
**Gordon D. Byrkit** und **William M. Dehn**, *Doppelsalze der Anilinderivohalogenide mit Metallhaliden*. Die von den Vf. hergestellten Salze zeigen den Charakter von Doppelsalzen. Ihr Halogen wird von  $AgNO_3$  gefällt, ihr Metall durch  $H_2S$  oder  $H_2SO_4$ , u. das gesamte Anilin wird mit  $NaOH$  oder  $Na_2CO_3$  abgespalten. Hergestellt wurden folgende Verbb.:  $8 C_6H_5NH_2 \cdot HCl \cdot HgCl_2$ . Weiße Nadeln, F. 231,5°. —  $3 C_6H_5NH_2 \cdot$

$HCl \cdot 2 HgCl_2$ . Nadeln, sintern bei  $160^\circ$ , F.  $167^\circ$ . —  $C_6H_5NH_2 \cdot HBr \cdot 2 HgBr_2$ . Blättchen, F.  $156^\circ$ . —  $C_6H_5NH_2 \cdot HJ \cdot HgJ_2$ . Gelbe Verb., F.  $61^\circ$ . —  $2 C_6H_5NH_2 \cdot HCl \cdot CoCl_2$ . Blauc Verb., F.  $135^\circ$ . —  $2 C_6H_5NH_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ . Goldene Prismen; sintert bei  $85^\circ$ , F.  $95^\circ$ . —  $C_6H_5NH_2 \cdot HCl \cdot BiCl_3$ . Weiße Verb.; sintert bei  $210^\circ$ . —  $C_6H_5NH_2 \cdot HCl \cdot MnCl_2$ . Weiße Nadeln. —  $2 C_6H_5NH_2 \cdot HCl \cdot MnCl_2 \cdot 2 H_2O$ . Weiße Nadeln; F.  $230^\circ$ . —  $3 C_6H_5NH_2 \cdot HCl \cdot AlCl_3$ . Weiße Verb. —  $3 C_6H_5NH_2 \cdot HCl \cdot SnCl_4$ . Weiße Nadeln. —  $3 C_6H_5NH_2 \cdot HBr \cdot AsBr_3$ . Weißes Pulver. —  $C_6H_5NH_2 \cdot HgBr_2$ . Weiße Verb.; F.  $127^\circ$ . —  $C_6H_5NH_2 \cdot PbCl_2$ . Weiße Nadeln. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 1167—71. April. Seattle, Washington, Univ.) KINDSCHER.

**H. Becker**, Kondensation von Phenylendiaminen mit Acetanilid. Salze der *o*-Tolylphenyläthethylamidine. *m*-Phenylen-bis-[phenyläthethyl]-amidin,  $C_{22}H_{22}N_4 = m-C_6H_4(N; C(CH_3)-NH \cdot C_6H_5)_2$ , aus 5,4 g Acetanilid u. 4,2 g schwefelsaurem *m*-Phenylendiamin in Bzl. u. 4-st. Erhitzen der Suspension mit 4 ccm  $POCl_3$ . F.  $213^\circ$  (aus A. + W.). — Hydrochlorid,  $C_{22}H_{22}N_4 \cdot 2 HCl$ . F. ca.  $275^\circ$  (Zers.) aus A. + PAe.; schmeckt bitter; die wss. Lsg. gibt mit Phosphorwolframsäure einen weißen, mit Phosphormolybdänsäure einen gelben, mit J-KJ einen braunen, mit Kaliumwismutjodid einen roten, mit K-Hg-Jodid einen gelben, mit Goldchlorid einen gelben, mit Pt-Chlorid einen gelbbraunen Nd.; Tanninreagens gibt keine Fällung. — Verss. mit *p*- u. *o*-Phenylendiamin ergaben keine befriedigenden Resultate. — Nach derselben Methode wurden die bereits bekannten Verbb. *Diphenyläthethylamidin*, sowie *o*-, *m*- u. *p*-*Tolylphenyläthethylamidin* erhalten. Ihre Hydrohalogenide,  $C_{15}H_{16}N_2 \cdot HX$  lassen sich durch Eindampfen mit HHal. u. Trocknen im Vakuum gewinnen. — Salzsäures *o*-*Tolylphenyläthethylamidin*, F.  $154-156^\circ$  (Zers.) aus Bzl. — Bromwasserstoffsäures *m*-*Tolylphenyläthethylamidin*, F.  $152^\circ$  (Zers.) aus Bzl. + PAe. — Salzsäures *p*-*Tolylphenyläthethylamidin*, F. ca.  $194^\circ$  (Zers.) aus Xylol. Diese Hydrohalogenide schmecken bitter u. reagieren mit Alkaloidreagenzien wie das Hydrochlorid des *m*-Phenylen-bis-(phenyläthethyl)-amidins, geben aber keine Fällung mit Pt-Chlorid. (Roczniki Chemji 8. 242—49. 1928. Hyg. Lab. Med. Offizierschule.) SCHÖNFELD.

**Joseph Reilly, Peter J. Drumm und Timothy V. Creedon**, Die Nitrierung von Phenylbenzylaminderivaten. (Vgl. REILLY, MOORE u. DRUMM, C. 1928. I. 2381.) Nitrosobenzylanilin gibt mit  $HNO_3$  (D. 1,42) mit oder ohne Eg. viel 4- u. wenig 2-Nitrophenylbenzylnitrosamin. Butylphenylanilin gibt hauptsächlich Butylphenyl-3-nitrobenzylamin. Dibenzylanilin (F.  $69-70^\circ$  aus A.) gibt mit  $HNO_3$  in  $H_2SO_4$  Phenylbis-nitrobenzylamin; die von DESAI (C. 1928. II. 2234) bei der Nitrierung in Eg. erhaltenen Prodd. wurden nicht beobachtet. — 4-Nitrophenylbenzylnitrosamin,  $C_{13}H_{11}O_2N_3$ . Gelbe Nadeln, F.  $108-109^\circ$ . Gibt mit alkoh. KOH oder HCl 4-Nitrophenylbenzylamin (F.  $143-144^\circ$ ). — 2-Nitrophenylbenzylnitrosamin ist ölig u. wurde als 2-Nitrophenylbenzylamin (Tafeln, F.  $74,5^\circ$ ) charakterisiert. — Butylphenyl-3-nitrobenzylamin,  $C_{17}H_{20}O_2N_2$ . Aus Butylbenzylanilin u.  $HNO_3$  (D. 1,51) in  $H_2SO_4$  bei  $0^\circ$  oder aus 3-Nitrobenzylchlorid u. Butylanilin. Gelbe Tafeln aus A., F.  $44-45^\circ$ . Ll. in Chlf., Ä., Bzl., zll. in k. A. — Phenylbis-*m*-nitrobenzylamin,  $C_{20}H_{17}O_4N_3$ . Aus Dibenzylanilin u.  $KNO_3$  in  $H_2SO_4$  oder aus Anilin u. 2 Moll. 3-Nitrobenzylchlorid in sd. A. Kanariengelbe Prismen aus A. + Essigester, F.  $129-130^\circ$ . Ll. in Chlf., Bzl., Essigester, wl. in k. A., Eg., Ä. (Journ. chem. Soc., London 1929. 641—44. April. Cork. Univ. Coll.) Og.

**E. Orlow**, Einwirkung von Kaliumferricyanid auf Natriumformanilid in alkalischem Medium. Darstellung von Derivaten mit Chinon- und Chinonimidcharakter. Die Einw. von 140 g  $K_3Fe(CN)_6$  auf 29 g  $C_6H_5NNaCHO$  in Ggw. von wss. NaOH u. Ä. ergab eine teerartige M. von der Zus.  $C_6H_5O_2NH_2$ . Die Hydrochloride dieser Verb. bilden eine dunkle M., l. in W. mit violetter Farbe. Die wss. Lsg. läßt sich mit  $NaNO_2$  diazotieren. Sie sind violett u. teilweise l. in A. Der A.-Extrakt wird durch NaOH blau gefärbt unter  $NH_3$ -Entw.; das Hydrochlorid ist nach den Verss. ein Gemisch. Die aus dem Hydrochloridgemisch gewonnenen Basen bilden eine teerige M. mit Phenolcharakter. Das Basengemisch läßt sich in essigsaurer Lsg. diazotieren u. liefert dann mit  $\beta$ -Naphthol einen bordeauxroten Azofarbstoff. Die alkoh., mit Essigsäure u. HCl versetzte Lsg. wird durch Zinkstaub etc. reduziert unter Umwandlung der Farbe von violett nach gelb.



Demnach enthält die Teermasse  $C_6H_5O_3N$  eine Base von der Zus. I oder II. Die freien Basen  $C_6H_5O_3N$  liefern mit HCl-Gas einen schwarzen krystallinen Nd. der Hydrochloride; violett l. in W. Durch Sublimation wurden gelbe u. grüngelbe Krystalle erhalten. Sie bestehen aus

3 Komponenten, l. in W., bzw. in  $\text{HNO}_3$  bzw. unl. in  $\text{HNO}_3$ . Der Ätherextrakt der Krystalle zeigte die Zus.  $\text{HCl} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ . Die reinen Basen aus den Hydrochloriden herzustellen, war nicht möglich. Unter abweichenden Sublimationsbedingungen wurden Krystalle von der Zus.  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{HCl}$  erhalten. Gibt nach Diazotierung mit  $\beta$ -Naphthol einen ponceaufarbenen Farbstoff. (Ukrain. chem. Journ. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal] 3. Wiss. Teil. 161—69. 1928. Charkow).

SCHÖNFELD.

**E. Orlow**, *Einwirkung von Schwefelchlorür auf Diphenylamin und Darstellung von Trithiodiphenylamin und Diphenylaminderivaten*. Durch Einw. von  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  auf Diphenylamin in Bzl. wurde *Trithiodiphenylamin* (I) hergestellt, grünlichgelbes Pulver,

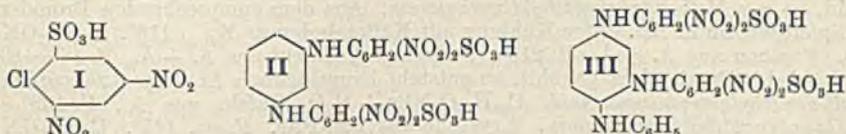
I  $\left[ \text{S}_3 < \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix} > \text{NH} \right]_x$  l. in Bzl., Ä., A., unl. in W., zers. sich beim Erhitzen, u. außerdem wurde die Ggw. von *Dithiodiphenylamin* nachgewiesen. — *Trithiodiphenylamin* ergab bei Behandlung mit  $\text{HNO}_3$  (1,4) ein *Nitroprod.*, Krystalle, l. in Alkalien mit orangefarben, in  $\text{NH}_3$  mit roter Farbe. Die  $\text{NH}_3$ -Lsg. färbt Seide hellrot; wl. in Ä., A., Bzl. — Das  $\text{NH}_3$ -Salz hat die Formel  $(\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NO}_2)_2\text{NH} \cdot 4\text{NH}_3$ ; rote Nadeln u. Mk.; rot l. in A. 2 Moll.  $\text{NH}_3$  entweichen erst nach langem Erhitzen in Ggw. von W. — Die Reduktion der Nitroverb. mit  $\text{Zn} + \text{HCl}$  führte zu einer Verb. von der ungefähren Zus. des *Amins*,  $(\text{HOC}_6\text{H}_3\text{NH}_2)_2\text{NH}$ ; rotes Pulver. (Ukrain. chem. Journ. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal] 3. Wiss. Teil. 171—75. 1928. Charkow, Technol. Inst.)

SCHÖNFELD.

**P. Karpuchin**, *2,4-Diaminodiphenylamin als Ursolfarbstoff*. *2,4-Diaminodiphenylamin* wird hergestellt durch Red. von *2,4-Dinitrodiphenylamin*, das vom Vf. durch direkte Kondensation von Dinitrochlorbenzol mit überschüssigem Anilin erhalten worden ist. Bisamfell wurde durch *Diaminodiphenylamin* in Ggw. von Essigsäure u.  $\text{H}_2\text{O}_2$  gelbbraun, chromiertes u. nicht chromiertes Leder schwarz gefärbt. An Stelle von  $\text{H}_2\text{O}_2$  kann man  $\text{NaClO}_3$  in Ggw. von Spuren von Vanadinchlorid anwenden. (Ukrain. chem. Journ. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal] 3. Techn. Teil. 229—31. 1928. Charkow.)

SCHÖNFELD.

**P. Karpuchin**, *Neue Nitrofarbstoffe*. Die *2-Sulfosäure des 4,6-Dinitrochlorbenzols* wurde hergestellt durch Behandeln von *p-Nitrochlorbenzol* in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit Oleum (25%  $\text{SO}_3$ ) bei  $110^\circ$  u. Nitrieren der Lsg., ohne vorherige Abscheidung der Sulfosäure, mit  $\text{HNO}_3$  (1,4). Die erhaltene Sulfosäure (I) wurde in wss. Lsg. mit *m-Phenylendiamin* in Ggw. von  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  bei  $60^\circ$  kondensiert. Das Kondensationsprod. II bildet goldbraune Nadeln; es färbt Seide in saurem Bade goldbraun. Lichtechtheit u. Waschlichkeit sind gut. — *2,4-Diaminodiphenylamin* lieferte mit der Sulfosäure I



einen rotbraunen Farbstoff, der Seide rötlichbraun zu färben vermag. Licht- u. Waschlichkeit sind gut. — Die Kondensation der Sulfosäure mit *Anilin* ergab einen gelben Farbstoff, die Färbungen waren aber sehr wenig licht- u. waschecht. (Ukrain. chem. Journ. 3. Techn. Teil. 233—35. 1928.)

SCHÖNFELD.

**Arthur A. Levine** und **Lester Wehmhoff**, *Die Kondensation von o-Aminophenol mit Oxalsäure*. (Vorläufige Mitt.) Substituierte Oxanilide  $\text{XC}_6\text{H}_4\text{NHCOCONH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{X}$  erhielten die Vf. durch Schmelzen der substituierten Amine mit der erforderlichen Menge Oxalsäure. Wurden aber *o-Aminophenol* u. Oxalsäure verwendet, so wurde nicht *o-Oxyoxanilid*, sondern eine Verb. vom F.  $271—272^\circ$  erhalten. Dieses rote Kondensationsprod. entsteht, wenn 2 Moll. *o-Aminophenol* mit 1 Mol. W.-freier Oxalsäure 30 Min. auf  $180—200^\circ$  erhitzt werden. Es werden 2 Moll. W. u. 0,04 Mol.  $\text{CO}_2$  entwickelt; letztere Verb. entsteht wahrscheinlich durch Zers. von etwas Oxalsäure. Wird die Rk. bei  $130—140^\circ$  durchgeführt, so bildet sich wenig *o-Oxyoxanilid* neben großen Mengen des roten Prod. Die Analyse dieses roten Prod. gab dieselbe Zus. wie für *o-Oxyoxanilid*  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$ . Das Mol.-Gew. konnte nicht bestimmt werden wegen der geringen Löslichkeit. Wird das rote Prod. etwas über seinen F. erhitzt, so tritt Zers. ein unter Bldg. von  $\text{CO}_2$  (die etwa einer  $\text{COOH}$ -Gruppe entspricht) u. teerigen Prodd. Beim Erhitzen auf höhere Temp. zers. sich das Prod. vollständig in  $\text{CO}_2$ , W., *o-Aminophenol* u. eine nicht identifizierte Verb. Mit alkoh.  $\text{NaOH}$  bildet das rote Prod. ein krystallin. Na-Salz. 2 Atome Na sind nach der Analyse in das Mol.

eingetreten. Beim Behandeln des Na-Salzes mit Dimethylsulfat (+ NaOH) entsteht eine kristalline Verb., die 3 Methylgruppen enthält. Das rote Prod. reagiert mit 1 Mol. *Anilin* unter Austritt von 1 Mol. W. u. Bldg. einer neuen Verb. Es gibt ein Acetylderiv., welches sich beim Umkrystallisieren aus Benzylalkohol allmählich zers. u. das *o-Oxyoxaniliddiacetat* liefert. Das rote Prod. wird von Säuren nicht angegriffen, wird aber von Alkalien leicht zersetzt. Gegen Oxydationsmittel u. Red.-Mittel ist es in saurem Medium beständig. Zn-Staub u. NaOH verwandeln es in ein farbloses, unbeständiges Red.-Prod., das bisher noch nicht in reinem Zustande erhalten werden konnte.

Versuche. *Rotes Prod.*  $C_{28}H_{24}O_8N_4$ . F. 271—272° aus Benzylalkohol. *Di-Na-Salz*  $C_{28}H_{20}O_8N_4Na_2$ . *Anilinderiv.*  $C_{34}H_{29}O_7N_5$ . F. 250° aus Nitrobenzol. *Methyl-ester.*  $C_{31}H_{30}O_8N_4$ . F. 246—247° aus Benzylalkohol. *Acetylderiv.* Rote Blättchen aus Eg. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Benzylalkohol unter Bldg. von *o-Oxyoxaniliddiacetat*,  $C_{18}H_{16}O_8N_2$ , vom F. 194° (korr.). (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 1243—46. April. Pullman [Washington], State Coll.)

KINDSCHER.

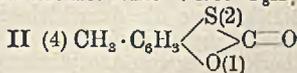
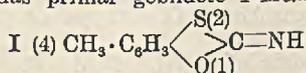
Edgar Stedman und Ellen Stedman, *Die Methylurethane der isomeren  $\alpha$ -Oxyphenyläthyl-dimethylamin* und ihre myotische Wirksamkeit. Es wurde versucht, die C. 1927. I. 482 referierten Unters. über myot. wirkende Stoffe (in erster Linie Methylurethane) auf opt.-akt. Substanzen auszudehnen. Die untersuchten asymm. Verbb. der Form  $CH_3 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot N(CH_3)_2$  ließen sich aber nicht spalten. — *m-Methoxyphenylmethylcarbinol*. Aus *m*-Methoxybenzaldehyd u.  $CH_3MgJ$ . Zähle Fl. Kp.<sub>14,5</sub> 1,33°. Das mit HBr in Bzl. entstehende Bromderiv. gibt mit Dimethylamin in Bzl.  *$\alpha$ -m-Methoxyphenyläthyl-dimethylamin*, Kp.<sub>17</sub> 118—119°. HCl-Salz, Prismen, F. 105°, sl. in A., durch Ä. fallbar. *Jodmethylat*,  $C_{12}H_{20}ONJ$ . Prismen aus A. durch Ä., F. 142°, sl. in A. —  *$\alpha$ -m-Oxyphenyläthyl-dimethylamin*. Aus der Methoxyverb. durch Kochen mit konstant sd. HBr (5 Stdn.). Prismen aus Bzl. durch PAe., F. 87 bis 88°.  $C_{10}H_{16}ON + HCl$ . Prismen aus A., F. 197—198°. *Jodmethylat*, mkr. Krystalle aus A. + Ä., F. 160° nach Erweichen bei 145°. —  *$\alpha$ -o-Methoxyphenylmethylcarbinol*. Aus *o*-Methoxybenzaldehyd u.  $CH_3 \cdot MgJ$ . Kp.<sub>17</sub> 28°. —  *$\alpha$ -o-Methoxyphenyläthyl-dimethylamin*. Schwach grünlichgelbe Fl. Kp.<sub>12</sub> 105—107°; Kp.<sub>13,5</sub> 108,5°. HCl-Salz, ölig. *Jodmethylat*,  $C_{12}H_{20}ONJ$ . Cremefarbige Prismen aus A. + Ä., F. 136—137°. —  *$\alpha$ -o-Oxyphenyläthyl-dimethylamin*. Kp.<sub>14</sub> 112—114°.  $C_{10}H_{15}ON + HCl$ . F. 136—137° (aus A. durch Ä.). Gibt violette  $FeCl_3$ -Rk. Beim Vers. zur Darst. des Jodmethylats entsteht  $(CH_3)_4NJ$ . — *p-Methoxyphenylmethylcarbinol* ist auch im Vakuum nicht unzers. destillierbar, das Destillat enthält das entsprechende Styrol oder seine Polymerisationsprodd. —  *$\alpha$ -p-Methoxyphenyläthyl-dimethylamin*. Aus dem entsprechenden Bromderiv. u. Dimethylamin in Bzl. unter Kühlung mit Kältemischung. Kp.<sub>14</sub> 118°.  $C_{11}H_{17}ON + HCl$ . Prismen aus A. + Ä., F. 213°. *Jodmethylat*, Tafeln aus A. + Ä., F. 128—130°. Wird bei der Darst. nicht gekühlt, so entsteht hauptsächlich *Bis- $[\alpha$ -p-methoxyphenyläthyl]-dimethylammoniumbromid*,  $C_{20}H_{28}O_2NBr + H_2O$ , Tafeln aus A., F. 109°. —  *$\alpha$ -p-Oxyphenyläthyl-dimethylamin*. Krystalle aus Bzl.-PAe. F. ca. 115°.  $C_{10}H_{15}ON + HCl$ . Nadeln aus A., F. 183°. Gibt violette  $FeCl_3$ -Rk. Hydrobromid, Prismen aus A., F. 178°, ll. in W., wl. in h. Aceton. — *Methylurethan des  $\alpha$ -m-Oxyphenyläthyl-dimethylamins*,  $C_{12}H_{20}O_2N_2$ . Aus dem Oxyamin u. Methylisocyanat in Bzl. Tafeln aus A., F. 86°. Zll. in Bzl., unl. in PAe. HCl-Salz, Prismen aus A. + Ä., F. 169° (Zers.). Sl. in A., unl. in Aceton. Wirkt am Katzenauge sehr stark pupillenverengernd (1,5%/ig. Lsg. in physiolog. NaCl-Lsg.). *Jodmethylat*,  $C_{13}H_{21}O_2N_2J$ . F. 130° aus A. + Ä., scheidet sich erst ölig ab. Wirkt schwach myot. — *Methylurethan des  $\alpha$ -o-Oxyphenyläthyl-dimethylamins*. Na wird in einer äther. Lsg. des Oxyamins gel. u. die Lsg. mit Methylisocyanat versetzt. Prismen aus Bzl., F. 90°. Das HCl-Salz ist äußerst hygroskop. Myot. Wrkg. schwach. — *Jodmethylat*,  $C_{13}H_{21}O_2N_2J$ . Prismen aus Aceton, F. 148° (Zers.). Wirkt stark myot. — *Methylurethan des  $\alpha$ -p-Oxyphenyläthyl-dimethylamins*. Darst. analog. Ölig.  $C_{12}H_{18}O_2N_2 + HCl$ . F. 203° (aus A.). Wirkt schwach myot. *Jodmethylat*,  $C_{13}H_{21}O_2N_2J$ . Tafeln aus A., F. 173° (Zers.). Wirkt schwächer myot. als das *m*-Jodmethylat. (Journ. chem. Soc., London 1929. 609—17. April. Edinburgh, Univ.)

OSTERTAG.

H. P. Kaufmann, *Arzneimittelsynthetische Studien*. IV. *Synthese schwefelhaltiger Verbindungen*. (Mitbearbeitet von E. Weber.) (III. vgl. C. 1927. II. 88.) Um den Einfluß der Einführung der Rhodangruppe auf die physiolog. Wrkg. einer Reihe von bekannten Arzneimitteln zu prüfen, wurde nach der Methode von KAUFMANN u. OEHRING (C. 1926. I. 2084) eine Anzahl von Rhodaniden hergestellt. Die leichte

Umwandlung der Rhodanide in andere S-Derivv. (Mercaptane, Disulfide usw.) ließ die Rhodanierungsmethode auch zur Gewinnung der letzteren geeignet erscheinen. Zur Rhodanierung hatten Vff. zur Vermeidung der Hydrolyse des entstehenden Rhodans in stark sauren Medien gearbeitet, wobei aber bisweilen die Bldg. von sekundären Rk.-Prodd. beobachtet worden war. Zur Vermeidung dieser durch Ringschluß aus den primären Verb. entstandenen Thiazolderivv. (vgl. KAUFMANN u. CLAUBERG, C. 1928. I. 2615) haben Vff. eine neue Ausführungsform der Rhodanierung unter Anwendung von indifferenten Lösungsm. durchgeführt. Dabei erwies sich  $\text{CH}_3\text{OH}$  als besonders geeignet, der zum Schutz vor Halogenierung mit  $\text{NaBr}$  bzw.  $\text{NaCl}$  gesätt. wurde. Diesem mit  $\text{NaCNS}$  versetzten  $\text{CH}_3\text{OH}$  wurde die zu rhodanierende Substanz zugegeben u. dann Br-Lsg. oder  $\text{Cl}$  in langsamem Strom eingeführt. Zur Prüfung des Einflusses von CNS-Gruppen auf Antipyretika wurde die Rhodanierung von Anilin, Phenetidin u. Phenylhydrazinderivv. durchgeführt, u. als Grundstoffe für die Rhodanierung von Desinfektionsmitteln Thymol, die Kresole u. Oxychinoline gewählt.

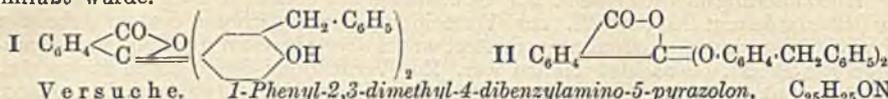
Versuche. *p*-Rhodanilin. Anilin wurde mit  $\text{NaCNS}$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$  gel. u. mit  $\text{NaBr}$  gesätt. Dann bei  $-10^\circ$  tropfenweise  $\text{Br}$  in mit  $\text{NaBr}$  gesätt.  $\text{CH}_3\text{OH}$  zugesetzt. Aus  $\text{W}$ . in weißen Nadeln vom F.  $57-58^\circ$ . Ausbeute  $97\%$ . Analoge Darst. unter Verwendung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  u.  $\text{Cl}$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$ . *N*-Acetylderiv.,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{ON}_2\text{S}$ . Aus  $\text{W}$ . Nadeln, F.  $188^\circ$ . — 1-Amino-2-rhodan-4-äthoxybenzol,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{S}$ . Aus *p*-Phenetidin u.  $\text{NaCNS}$  in Methylacetat durch Zugeben von  $\text{Br}$  bei  $-15^\circ$ . Aus  $\text{Lg}$ . in seidenweichen Nadeln vom F.  $67-68^\circ$ , l. in  $\text{A}$ .,  $\text{Bzl}$ . u.  $\text{CCl}_4$ . — 2-Amino-6-äthoxybenzthiazol,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{S}$ . Durch Erhitzen des vorigen oder bei Einw. von  $\text{Br}$  auf eine Lsg. von *p*-Phenetidin u.  $\text{NaCNS}$  in Essigsäureäthylester bei Zimmertemp. Aus verd.  $\text{A}$ . Nadeln, F.  $161^\circ$ . Diacetylderiv.,  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$ . Aus  $\text{Eg}$ . F.  $245^\circ$ . — Bis-[1-amino-4-äthoxyphenyl]-2-disulfid,  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2$ . Aus 1-Amino-2-rhodan-4-äthoxybenzol in  $\text{A}$ . durch Erhitzen mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. Aus verd.  $\text{A}$ . F.  $101^\circ$ . — *Symm.* Formyl-*[p*-rhodanphenyl]-hydrazin,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{ON}_3\text{S}$ . Aus Formylphenylhydrazin (Prismen, F.  $140^\circ$ ) durch Rhodanierung in  $\text{NaCNS}$  u.  $\text{CH}_3\text{OH}$  mit  $\text{Br}$  bei  $-10^\circ$ . Aus  $\text{h}$ .  $\text{W}$ . Nadeln, F.  $132^\circ$ , ll. in  $\text{Eg}$ .,  $\text{CH}_3\text{OH}$  u.  $\text{h}$ .  $\text{A}$ ., swl. in  $\text{A}$ . u.  $\text{Chlf}$ ., unl. in  $\text{Bzl}$ . u.  $\text{Lg}$ . — *Symm.* Acetyl-*[p*-rhodanphenyl]-hydrazin,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{ON}_3\text{S}$ . Aus Monoacetylphenylhydrazin (Blättchen, F.  $128,5^\circ$ ) durch Rhodanierung in  $\text{CH}_3\text{OH}$  oder Essigester. Aus  $\text{W}$ . Nadeln, F.  $171^\circ$ , l. in  $\text{CH}_3\text{OH}$ , Essigsäure, Aceton u.  $\text{h}$ .  $\text{A}$ ., fast unl. in  $\text{A}$ .,  $\text{Chlf}$ .,  $\text{Lg}$ . u.  $\text{Bzl}$ . — *Symm.* Benzoyl-*[p*-rhodanphenyl]-hydrazin,  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ON}_3\text{S}$ . Aus Benzoylphenylhydrazin. Aus  $\text{Bzl}$ . weiße Krystalle vom F.  $164^\circ$ . — *Symm.* Phthalyl-*[p*-rhodanphenyl]-hydrazin,  $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3\text{S}$ . Aus Phthalylphenylhydrazin. Aus  $\text{A}$ . oder  $\text{Eg}$ . F.  $213^\circ$ . — *Symm.* Acetylbis-*[p*-rhodanphenyl]-hydrazin,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{ON}_4\text{S}_2$  =  $(\text{NCS} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{COCH}_3$ . Aus Acetyl-diphenylhydrazin durch Rhodanierung in  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Aus  $\text{h}$ .  $\text{A}$ . Nadeln, F.  $160^\circ$ . — *Symm.* Benzoylbis-*[p*-rhodanphenyl]-hydrazin,  $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{ON}_4\text{S}_2$ . Aus Benzoyldiphenylhydrazin durch Rhodanierung in  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Aus  $\text{A}$ . Krystalle vom F.  $160^\circ$ . —  $\alpha$ -Oxy- $\gamma$ -rhodanchinolin (*d*-Rhodancarboxystyryl),  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{ON}_2\text{S}$ . Durch Rhodanierung von  $\alpha$ -Oxychinolin (F.  $199^\circ$ ) bei  $-10^\circ$  in methylalkoh. Lsg. Aus verd.  $\text{CH}_3\text{OH}$  Nadeln, F.  $141^\circ$ . —  $\gamma$ -Rhodan-*o*-oxychinolin,  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{ON}_2\text{S}$ . Aus *o*-(8)-Oxychinolin in analoger Weise. Aus verd.  $\text{CH}_3\text{OH}$  gelbe Nadeln, F.  $134^\circ$ . — 1-Methyl-4-isopropyl-3-oxy-6-rhodanbenzol (Thymolrhodanid),  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{ONS}$ . Aus Thymol durch Rhodanierung in  $\text{CH}_3\text{OH}$  bei Zimmertemp. Aus  $\text{Lg}$ . Nadeln, F.  $105^\circ$ . — 5-Rhodankresol-2 (1-Methyl-2-oxy-5-rhodanbenzol),  $\text{C}_8\text{H}_7\text{ONS}$ . Aus *o*-Kresol. Aus  $\text{W}$ . F.  $71^\circ$ . — 5-Rhodankresol-3 (1-Methyl-3-oxy-5-rhodanbenzol),  $\text{C}_8\text{H}_7\text{ONS}$ . Aus *m*-Kresol. Aus  $\text{W}$ . Nadeln, F.  $76^\circ$ . — Bei der Rhodanierung von *p*-Kresol entstand über das primär gebildete 1-Methyl-4-oxy-3-rhodanbenzol eine Verb.  $\text{C}_8\text{H}_7\text{ONS}$  (I),



vom F.  $105^\circ$ , die bei Behandlung mit wss.-alkoh.  $\text{HCl}$  nach längerem Erhitzen eine Verb.  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{S}$  (II) vom F.  $83^\circ$  lieferte. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 267. 192—211. März. Jena, Univ., Inst. f. Pharmazie u. Lebensmittelchemie.) POETSCH.

H. P. Kaufmann, *Arzneimittelsynthetische Studien*. V. Darstellung von Benzylverbindungen. (Mitbearbeitet von O. Ritter.) (IV. vgl. vorst. Ref.) Nach einem Überblick über die bisher vorliegenden Erfahrungen mit therapeut. verwendeten Benzylverb., denen dabei wertvolle u. eigenartige physiolog. Effekte zukommen, beschreiben Vff. ihre Verss. zur Herst. von solchen Benzylderivv. Es wurde dabei die Aufgabe verfolgt, die Benzylkomponente in Arzneistoffe bekannter Wrkg., z. B. Antipyretika, Hypnotika usw., einzuführen, um gegebenenfalls festzustellen,

in welcher Weise deren eigentlicher physiolog. Effekt durch die Benzylgruppe beeinflusst wurde.



### Versuche.

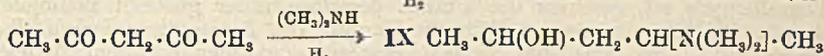
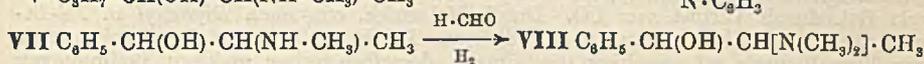
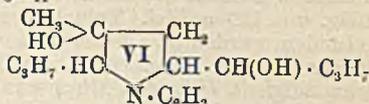
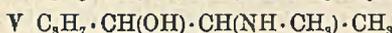
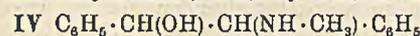
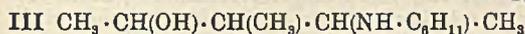
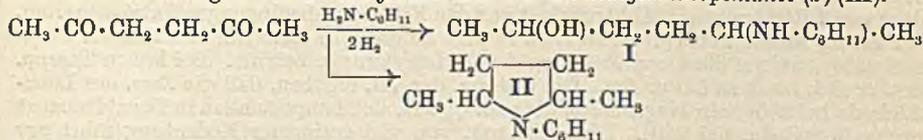
*1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dibenzylamino-5-pyrazolon*,  $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{ON}_2$ . Durch Behandlung von *1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolon* mit Benzylchlorid in Bzl. Aus  $75\%_{\text{ig}}$ . A. unter Zusatz von Tierkohle tafelförmige Krystalle vom F.  $102^\circ$ , II. in A., Ä., Chlf., Bzl. u. Lg., unl. in W. — *Symm. Benzyl- $\alpha$ -bromisovalerylharnstoff*,  $\text{C}_8\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2 = \text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$ . Durch Eintropfen von  $\alpha$ -Bromisovalerylbromid in eine Lsg. von Benzylharnstoff in Pyridin u. Erwärmen des Gemisches auf dem Wasserbad. Aus A. Krystallblättchen vom F.  $134^\circ$ , II. in allen organ. Lösungsm., unl. in W. — *p-Phenylacetylphenetidin*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Durch mehrstd. Erhitzen von Phenylsessigsäureanhydrid (aus A. Prismen, F.  $71-72^\circ$ ) mit *p*-Phenetidin auf  $130^\circ$ . Aus A. lange weiße Nadeln, F.  $128,5-130^\circ$ , II. in A., Ä. u. Chlf., nahezu unl. in W. — *Phenyläthenyl-p-diäthoxydiphenylamidin*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_2 = (\text{p})\text{-C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} = \text{C}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \cdot (\text{p})$ . Durch Kondensation von *p*-Phenylacetylphenetidin mit *p*-Phenetidin in Ggw. von  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{PCl}_5$  oder  $\text{PCl}_5$ . Aus  $70\%_{\text{ig}}$ . A. unter Zusatz von Tierkohle Blättchen, F.  $113^\circ$ . Ll. in A., Ä., Chlf., Bzl. u. Lg., unl. in W. — *o-Benzylphenol*. Aus Phenol, Na u. Benzylchlorid in Toluol nach CLAISEN (C. 1925. I. 2447). F.  $22-23^\circ$ . Beim Impfen mit der isomeren Verb. Bldg. der letzteren vom F.  $52^\circ$ . — *o-Benzylphenolphthalein*,  $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{O}_4$  (I). Aus vorigem durch Kuppeln mit Phthalsäureanhydrid unter Zusatz von  $\text{ZnCl}_2$ . Aus der tiefroten Schmelze nach Entfernung von  $\text{ZnCl}_2$  u. überschüssiger Phthalsäure u. nach Reinigen mit Chlf. weiße Krystalle, F.  $175^\circ$ . Ll. in A., Ä. u. Chlf., unl. in W. In Alkalien II. mit rotvioletter Farbe. *O,O'-Diäcetylderiv.*,  $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{O}_6$ . Aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  Krystalle vom F.  $134^\circ$ . Beim Lösen in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Spaltung in Essigsäure u. Dibenzylphenolphthalein. Ll. in A.,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , Eg. u. Chlf. — *O,O'-Phthalidenbis-[p-benzylphenol]*,  $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{O}_4$  (II). Durch mehrstd. Erhitzen von *p*-Benzylphenol (aus A. Blättchen, F.  $84^\circ$ ) mit *o*-Phthalylchlorid in Bzl. Blättchen, F.  $123^\circ$ . Schr. II. in Bzl. u. Chlf., schwerer I. in A., unl. in W. Mit NaOH Verseifung. — *p-Rhodan-N-benzylanilin*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$ . Aus *N*-Benzylanilin durch Rhodanierung in Eg. Aus A. Nadeln, F.  $78^\circ$ . — *p-Rhodan-N-methylbenzylanilin*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}$ . Analog mit *N*-Methylbenzylanilin. Aus A. lange Nadeln, F.  $63^\circ$ . — *p-Rhodan-N-äthylbenzylanilin*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$ . Mit *N*-Äthylbenzylanilin. Aus A. Nadeln, F.  $54^\circ$ . — *Bis-(1-benzylaminophenyl-4)-disulfid*,  $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}_2$ . Aus der Rhodanverb. mit alkoh. KOH. Aus Chlf.-A. hellgelbe Nadeln, F.  $92^\circ$ . — *Bis-(1-methylbenzylaminophenyl-4)-disulfid*,  $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{S}_2$ . Aus Chlf.-A. messinggelbe Nadeln, F.  $86-87^\circ$ . — *Bis-(1-äthylbenzylaminophenyl-4)-disulfid*,  $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{S}_2$ . Aus Chlf.-A. hellgelbe Nadeln, F.  $76^\circ$ . (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. 267. 212—229. März. Jena, Univ., Inst. f. Pharmazie u. Lebensmittelforschung.)

POETSCH.

A. Skita und F. Keil, *Über eine Synthese des d,l-Ephedrins und anderer Aminoalkohole. Basenbildung aus Carbylverbindungen*. III. Mitt. (II. vgl. C. 1928. II. 2461.) Die von MANSKE u. JOHNSON (C. 1929. I. 1809) beschriebene Umwandlung von Acetylbenzoyl in Methylaminlsg. zu *1-Phenyl-2-methylaminopropanol-(1)* (*d,l-Ephedrin*) durch Pt-Red. ist nicht, wie genannte Autoren annehmen, auf den besonderen Einfluß der  $\text{C}_6\text{H}_5$ -Gruppe zurückzuführen, sondern findet ihre zwanglose Erklärung in der seit längerer Zeit bekannten Tatsache (vgl. OTTE u. v. PECHMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 22 [1889]. 2117), daß sowohl in unsymm., als auch in rein aliph. 1,2-, 1,3- u. 1,4-Diketonen die dem kleineren Radikal benachbarte CO-Gruppe die größere Kondensationsfähigkeit aufweist.

Zur Überführung von Acetylbenzoyl in *d,l-Ephedrin* haben Vff. kolloides Pt benutzt u. damit bessere Ausbeuten erzielt, als die amerikan. Autoren, die Platinoxid bzw. Platinmohr verwendeten. — Bei der Red. von Acetonolaceton in Anwesenheit von Cyclohexylamin entstehen *5-Cyclohexylaminohexanol-(2)* (I) u. *N-Cyclohexyl-2,5-dimethylpyrrolidin* (II). Bei der Red. von *3-Methylacetylaceton* in Ggw. von Cyclohexylamin entsteht nur ein Reduktionsprod., das *4-Cyclohexylamino-3-methylpentanol-(2)* (III), während aus *Benzoylaceton* in Ggw. von Methylamin eine bei  $155-160^\circ$  sd. Fl. gewonnen wurde, die über die Pikrate in 2 diastereomere *1-Phenyl-3-methylaminobutanole-(1)* zerlegt werden konnte. Von gleichmäßig substituierten 1,2-Diketonen lieferte das Benzil bei der Red. in Ggw. von Methylamin *1,2-Diphenyl-2-methylaminoäthanol-(1)* (IV), von unsymm. substituierten 1,2-Diketonen ergab das *Methylpropyl-*

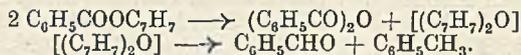
diketon neben dem 2-Methylaminohexanol-(3) (V) ein Pyrrolidinderiv. VI, das durch Einw. des Methylamins auf das aus Methylpropyldiketon in bas. Lsg. entstandene 1,4-Diketon  $C_3H_7 \cdot CO \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot C_3H_7$ , unter Red. des so entstandenen Pyrrolideriv. gebildet wurde. — Unter denselben Bedingungen wurde Acetylbenzoyl in Ggw. von Methylamin mittels kolloidem Pt in 1-Phenyl-2-methylaminopropanol-(1) (VII) überführt. Bereits innerhalb 1 Stde. war die für 2 Moll. berechnete Menge H aufgenommen. — Aus VII entsteht bei der katalyt. Red. in Ggw. von Formaldehyd 1-Phenyl-2-dimethylaminopropanol-(1) (d,l-N-Methylephedrin) (VIII). Die Bldg. solcher tertiärer Basen kann auch direkt aus dem Diketon erfolgen, wenn dieses in Ggw. einer sek. Base reduziert wird. Aus Acetylaceton erhielten Vff. bei der Hydrierung mit kolloidem Pt in Ggw. von Dimethylamin das 4-N-Dimethylaminopentanol-(2) (IX).



Versuche. 5-Cyclohexylaminohexanol-(2),  $C_{12}H_{25}ON$  (I), entsteht neben N-Cyclohexyl-2,5-dimethylpyrrolidin,  $C_{12}H_{23}N$  (II), bei der Hydrierung von Acetylaceton (dargestellt nach KNORR, Ber. Dtsch. chem. Ges. 33 [1900]. 1219) in Ggw. von Cyclohexylamin mit kolloider Pt-Lsg. bei 3 at Überdruck u. Zimmertemp. I wurde aus Lg. umkrystallisiert, F. 76—77°, Kp.<sub>21</sub> 153°. Pikrat,  $C_{18}H_{28}O_8N_4$ , Nadeln aus W., F. 150—151°. II sd. unter 16 mm Druck bei 100°; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8927, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,470 67, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,473 39, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,479 73. Pikrat,  $C_{18}H_{28}O_8N_4$ , hellgelbe Nadeln aus A., F. 111—114°. — 4-Cyclohexylamino-3-methylpentanol-(2),  $C_{12}H_{25}ON$  (III), aus 3-Methylacetylaceton u. Cyclohexylamin mit kolloider Pt-Lsg. bei 3 at H-Druck u. Zimmertemp., gegen Ende der Hydrierung wurde auf ca. 60° erwärmt. Das so gewonnene Prod. sd. unter 1 mm bei 104—106°. Pikrat,  $C_{18}H_{28}O_8N_4$ , Krystalle, F. 157—159°. — 1-Phenyl-3-methylaminobutanol-(1),  $C_{11}H_{17}ON$ , aus Benzoylaceton u. wss. Methylaminlsg. (33%<sub>ig</sub>) in A. bei 3 at H-Druck u. Zimmertemp. in Ggw. von kolloider Pt-Lsg. unter Zugabe von wenig konz. HCl. Durch Überführung des Rohprod. in das Pikrat wurden aus alkoh. Lsg. zwei Pikrate von verschiedener Löslichkeit erhalten: Hellgelbes Pikrat,  $C_{17}H_{20}O_8N_4$ , Nadeln aus A., F. 193—194°. Dunkelgelbes Pikrat,  $C_{27}H_{20}O_8N_4$ , aus A., F. 118—119°. Base I aus dem hellgelben Pikrat: Kp.<sub>16</sub> 155—156°, D.<sub>4</sub><sup>20.5</sup> 1,0107, n<sub>D</sub><sup>20.5</sup> = 1,520 32, n<sub>D</sub><sup>20.5</sup> = 1,524 21, n<sub>D</sub><sup>20.5</sup> = 1,534 43. Base II aus dem dunkelgelben Pikrat: Kp.<sub>16</sub> 155 bis 156°, D.<sub>4</sub><sup>20.5</sup> 1,0079, n<sub>D</sub><sup>20.5</sup> = 1,519 02, n<sub>D</sub><sup>20.5</sup> = 1,522 98, n<sub>D</sub><sup>20.5</sup> = 1,533 11. — 1,2-Diphenyl-2-methylaminoäthanol-(1),  $C_{15}H_{17}ON$  (IV), aus Benzil u. Methylaminlsg. (33%<sub>ig</sub>) unter den üblichen Bedingungen, Krystalle aus sehr wenig A., F. 134°, Kp.<sub>20</sub> 195 bis 200°. Die Base bildet mit den meisten Säuren wl. Salze. Essigsäures Salz  $C_{17}H_{21}O_3N$ , Krystalle aus wenig A., F. 144—145°. Hydrochlorid,  $C_{15}H_{18}ONCl$ , Krystalle aus A., F. 250°. — 1,2-Diphenyl-2-cyclohexylaminoäthanol-(1),  $C_{20}H_{25}ON$ , aus Benzil u. Cyclohexylamin unter den üblichen Bedingungen; Nadeln aus 70%<sub>ig</sub> A., F. 162 bis 163°. Hydrochlorid,  $C_{20}H_{28}ONCl$ , Nadeln aus A. oder Eg., F. 264—265°. — 2-Methylaminohexanol-(3),  $C_8H_{15}ON$  (V), entsteht neben N-Methyl-2-butanol-(1)-4-oxo-4-methyl-5-propylpyrrolidin,  $C_{13}H_{27}O_2N$  (VI), aus Methylpropyldiketon u. Methylamin unter den üblichen Bedingungen. Gegen Ende der Hydrierung wurde auf ca. 60° erwärmt. Die Trennung der beiden Basen geschieht durch fraktionierte Krystallisation. V krystallisiert aus wenig A. in Nadeln, F. 78°; Hydrochlorid,  $C_8H_{18}ONCl$ , Nadeln aus Aceton, F. 78°. VI ist ein hellgelbes, bas. Öl vom Kp.<sub>15</sub> 154—156°; zeigt nach dem Erhitzen die Fichtenspanrk. der Pyrrole. Die Salze dieser Base sind ölig. Diacetylverb.,  $C_{17}H_{21}O_4N$ , gelbe, sirupöse Fl., Kp.<sub>16</sub> 165—168°. — 2-Methylamino-1-phenylpropanol-(1) (d,l-Ephedrin),  $C_{10}H_{15}ON$  (VII), aus Acetylbenzoyl u. 33%<sub>ig</sub> Methylaminlsg. unter den üblichen

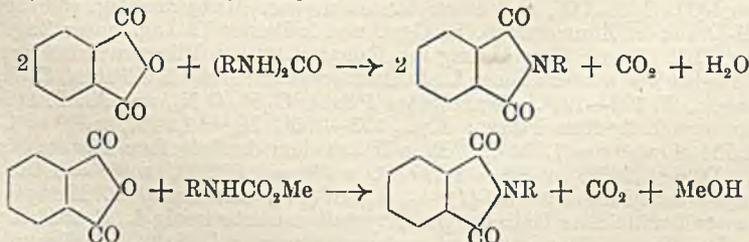
Bedingungen, Krystalle aus Lg., F. 75°. *Hydrochlorid*,  $C_{10}H_{16}ONCl$ , Krystalle aus A., F. 185—186°; Kp.<sub>12</sub> 135—137°. — *1-Phenyl-2-dimethylaminopropanol-(1)* (*N-Methyl-ephedrin*),  $C_{11}H_{17}ON$  (VIII), aus d,l-Ephedrin mit 40%<sub>0</sub>ig. *Formaldehyd*lg. u. kolloider Pt-Lsg. in Ggw. von wenig konz. HCl; Prismen aus Lg. oder  $CH_3OH$ , F. 63—64,5°. *Hydrochlorid*,  $C_{11}H_{18}ONCl$ , Krystalle aus A., F. 205°. — *4-N-Dimethylaminopentanol-(2)*,  $C_7H_{17}ON$  (IX), aus *Acetylaceton* u. einer 33%<sub>0</sub>ig. Dimethylaminlg. nach Zugabe von  $NH_4Cl$  mit kolloider Pt-Lsg. u. 3 at H-Druck bei Zimmertemp., Kp.<sub>11</sub> 61—62°. Ein geringer Rest der Base ging zwischen 85 u. 90° über. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1142—51. 1/5. Hannover, Techn. Hochsch.) HILGER.

Charles D. Hurd und C. W. Bennett, *Die Pyrolyse des Benzaldehyds und Benzoessäurebenzylesters*. Die Pyrolyse des Benzaldehyds scheint hauptsächlich in einer von 2 Richtungen in Abhängigkeit von den Erhitzungsbedingungen fortzuschreiten. Bei mäßig hohen Temp. verwandelt er sich langsam in Benzylbenzoat durch Polymerisation, welche die Doppelbindung der Carbonylgruppe betrifft. Bei hohen Temp. zers. er sich rasch in CO u. Bzl. Die Unters. der Vff. ergaben, daß die Zers. des Benzaldehyds bei 300° sehr langsam ist, aber ca.  $\frac{1}{3}$  zers. sich hauptsächlich in Benzylbenzoat innerhalb 2 Stdn. bei 350°. Eine Nebenrk. von viel geringerer Bedeutung führt zur Bldg. von CO u. Bzl. Toluol oder Dibenzyläther konnten als Rk.-Prodd. nicht aufgefunden werden u. *Benzoessäure* wurde nur in zu vernachlässigenden Mengen gefunden. Beim Durchleiten von Benzaldehyd durch ein Pyrexrohr bei 700° (Geschwindigkeit  $\frac{1}{6}$  g pro Min.) wird etwa  $\frac{2}{3}$  zersetzt. Die Hauptrk. war die Bldg. von Bzl. durch Verlust von CO. Durch Nebenrk. entstehen *Diphenyl* u. *1,4-Diphenylbenzol*. Anthracen war nicht zugegen. Da Benzylbenzoat ein Pyrolyseprod. des Benzaldehyds ist, erschien die Unters. desselben unter gleichen Bedingungen interessant. Bei 350° sind nach 2 Stdn. die Hauptprodd. *Benzoessäureanhydrid*, *Toluol* u. *Benzaldehyd*. Auch geringere Mengen *Benzoessäure* wurden erhalten. Hingegen konnten Stilben, Phenanthren, Bzl., Diphenyl u. Dibenzyläther unter den Rk.-Prodd. nicht aufgefunden werden. Am besten wird der Verlauf der Pyrolyse folgendermaßen dargestellt:



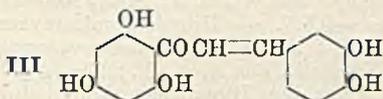
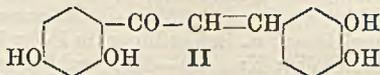
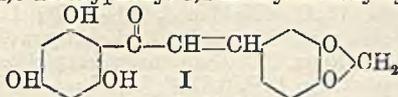
(Journ. Amer. chem. Soc. 51. 1197—1201. April. Evanston [Ill.], Univ.) KINDSCHER.

Richard H. F. Manske, *Eine Modifikation der Synthese primärer Amine nach Curtius*. Werden Alkylharnstoffe mit *Phthalsäureanhydrid* erhitzt, so werden Alkylphthalimide mit guter Ausbeute gebildet. Dieselbe Rk. wendete der Vf. auf Alkylurethane an. Die Hydrolyse der Alkylphthalimide kann quantitativ nach ING u. MANSKE (C. 1926. II. 2968) erfolgen.

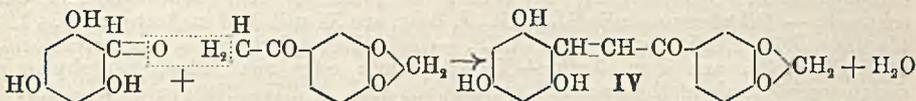
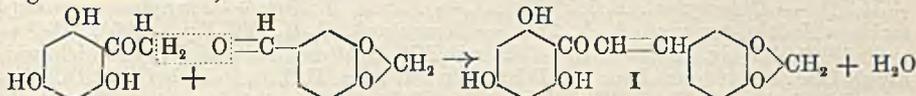


Versuche. *1,8-Diphthalimido-n-octan*,  $C_{24}H_{24}O_4N_2$ . Aus *Octamethylen-1,8-dimethylurethan* u. *Phthalsäureanhydrid* (230°). Farblose Nadeln aus A., F. 138°. Hydrolyse mit Hydrazinhydrat ergab *Octamethylendiamin*. — *Di-γ-phenoxy-n-propylharnstoff*,  $C_{18}H_{24}O_3N_2$ . Durch Erhitzen von *γ-Phenoxybuttersäureäthylester* mit Hydrazinhydrat in A. wurde *γ-Phenoxybuttersäurehydrazid* (F. 81—82° aus A.) erhalten, das über das Azid in den Harnstoff verwandelt wurde. F. 150° aus A. — *γ-Phenoxy-n-propylphthalimid*. Aus vorst. Verb. u. *Phthalsäureanhydrid* (225°). F. 91°. Liefert bei der Hydrolyse mit Hydrazinhydrat *γ-Phenoxy-n-propylamin* (*Hydrochlorid*, F. 168°). — (*β-3-Indolyläthyl*)-*phthalimid*,  $C_{18}H_{14}O_2N_2$ . Aus *Di-(β-3-indolyläthyl)-harnstoff* u. *Phthalsäureanhydrid* (225°). Bläugelbe Nadeln aus A., F. 164—165°. Liefert bei der Hydrolyse mit Hydrazinhydrat *β-3-Indolyläthylamin* (*Tryptamin*) mit dem *Hydrochlorid*, F. 248°, u. dem *Pikrat*, F. 243°. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 1202—04. April. New Haven [Connect.], Univ.) KINDSCHER.

R. L. Shriner und E. C. Kleiderer, *Die Synthese einiger Chalkone*. TUNMANN (Pharm. Post 90 [1917]. 773) isolierte aus Herba Hyssopi einen gelben Farbstoff, *Hyssopin*, der von OESTERLE u. KUENY (C. 1922. I. 579) als Rhamnosid eines Chalkons identifiziert wurde. OESTERLE (C. 1922. III. 1300) stellte ihn auch aus *Capsella Bursa Pastoris* her u. studierte seine Zers. durch 33%ig. KOH. Da Piperonal, Acetopiperon u. Phloroglucin erhalten wurden, schloß OESTERLE, daß das Chalkon 2,4,6-Trioxyphenyl-3,4-methylendioxystyrylketon (I) sei. Diese Struktur ist analog

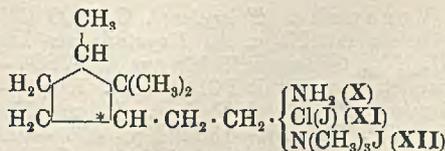
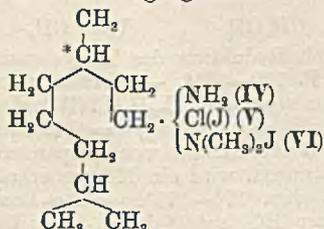


dem Butein (II) u. dem Eriodictyol (III). Da aber nur eine kleine Menge Piperonal erhalten wurde u. Acetopiperon unter den Zers.-Prodd. vorherrschte, so scheint es, daß das Chalkon III ist. Zweck vorliegender Arbeit war die Synthese der beiden Isomeren I u. IV. Ein Vergleich der Eigg. des natürlichen Chalkons mit den synthet. Prodd. ergab, daß es IV u. nicht, wie früher angenommen wurde, I ist.



Versuche. 2,4,6-Trioxyacetophenon,  $C_8H_8O_4$ . Aus Phloroglucin u. Acetylchlorid (+  $AlCl_3$ ). Hellgelbe Nadeln, F. 213—214° (korr.). — 2,4,6-Trioxyphenyl-3,4-methylendioxystyrylketon,  $C_{16}H_{12}O_8$  (I). Aus Piperonal u. vorst. Verb. in alkoh. KOH (95—100°). Gelbes Pulver, Zers.-Punkt 300—310°. Triacetat. Hellgelbe Nadeln aus A., F. 218—220°. — Phloroglucinaldehyd,  $C_7H_6O_4$ . Aus Phloroglucin in A. u. Zn-Cyanid (+ HCl). Weiße Nadeln. Phenylhydrazon. F. 120°. — Acetopiperon,  $C_9H_8O_3$ . Aus Methylpiperonylat u. Äthylacetat (+ Na) u. Hydrolyse des gebildeten 3,4-Methylendioxybenzoylessigesters. Weiße Krystalle aus 50%ig. A., F. 87—88°. *p*-Nitrophenylhydrazon, F. 201—203°. — 2,4,6-Trioxystyryl-3,4-methylendioxyphenylketon,  $C_{16}H_{12}O_8$  (IV). Aus vorst. Verb. u. Phloroglucinaldehyd. Oranges Pulver aus 75%ig. Methylalkohol, Zers.-Punkt 265—270°. Triacetat. Hellgelbe Nadeln, F. 205 bis 206°. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 1267—70. April. Urbana [Ill.], Univ.) KIND.

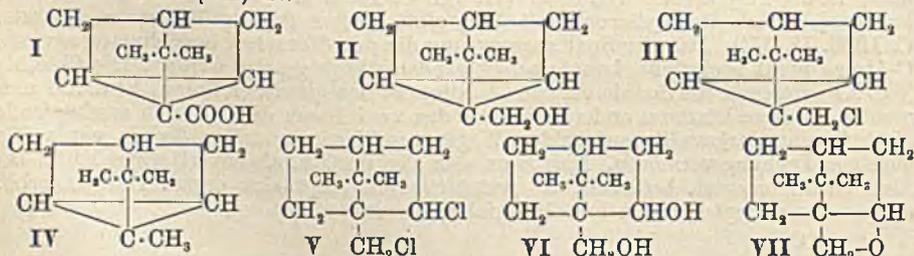
Julius v. Braun, Hugo Kröper und Wilhelm Reinhardt, *Konfigurationsbestimmung in der Terpenreihe*. III. Mitt. (II. vgl. C. 1929. I. 2756.) Die Basen IV u. X lassen sich nach Benzoylierung mit  $PCl_5$  glatt spalten (vgl. v. BRAUN u. JOSTES, C. 1926. II. 374). Daß der Spaltungsvorgang die mit Sternchen bezeichneten asymm. C-Atome nicht beeinflußt, konnte auf folgendem Wege gezeigt werden: Die Chloride V u. XI wurden in die Jodide verwandelt, diese zu den quartären Salzen VI u. XII umgesetzt, u. diese letzteren andererseits aus den zwei Basen direkt durch erschöpfende Methylierung dargestellt; auf beiden Wegen resultierten quartäre Jodide von völlig gleichem Drehungsvermögen. Man kann sich also der Rk. als zuverlässiges Mittel bei Konfigurationsbest. bedienen; sie gestattet weiter, opt.-akt. organ. Halogenverbb. aus unschwer zugänglichem bas. Material zu gewinnen.



Versuche. *Menthonitril*,  $[\alpha]_D^{19} = -12,23^\circ$ . Gibt mit Na-A. ein *Amin*, Kp.<sub>16</sub> 96—98°, dessen opt. Aktivität sich geringer als bei Verss. von WALLACH (LIEBIGS Ann. 278 [1894]. 302) erwies (teilweise Racemisierung?). — Das Chlorhydrat des *Menthonylamins*, F. 127—129°,  $[\alpha]_D = +0,5^\circ$  (in 15,76%<sub>0</sub>ig. wss. Lsg.), gibt in Ggw. von Pd-Tierkohle + H<sub>2</sub> *Dihydromenthonylamin* (IV), Chlorhydrat C<sub>10</sub>H<sub>24</sub>NCl; F. 123 bis 124°;  $[\alpha]_D^{16} = +5,74^\circ$  (19,83%<sub>0</sub>ig. Lsg. in W.); +5,84° (17,94%<sub>0</sub>ig. Lsg. in W.). — Die Base IV selbst, C<sub>10</sub>H<sub>23</sub>N, hat Kp.<sub>13</sub> 85°, zieht CO<sub>2</sub> aus der Luft an, kaum l. in W.; Drehung im 1 dm-Rohr +2,5°. — *Benzoylverb.*, C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>ON; Kp.<sub>0,3</sub> 201—202°; D.<sup>17</sup><sub>4</sub> 0,9595;  $[\alpha]_D^{17} = -1,73^\circ$ . — Die Benzoylverb. gibt mit 1 Mol. PCl<sub>5</sub>, Dest. bei gewöhnlichem Druck u. Behandlung im Rohr bei 100° mit konz. HCl *Dihydromenthonylchlorid*, C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>Cl (V); Kp.<sub>10</sub> 85—87°; riecht schwach terpenartig; D.<sup>12</sup><sub>4</sub> 0,8752;  $[\alpha]_D^{12} = -2,56^\circ$ . — Gibt mit NaJ in Acetonlsg. *Dihydromenthonyljodid*, C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>J; Kp.<sub>10</sub> 108—112°; farblos, riecht schwach; D.<sup>14</sup><sub>4</sub> 1,1533;  $[\alpha]_D^{14} = -9,69^\circ$ . — Dihydromenthonylamin gibt bei der erschöpfenden Methylierung mit CH<sub>3</sub>J u. NaOH *Dihydromenthonyltrimethylammoniumjodid*, C<sub>13</sub>H<sub>30</sub>NJ (VI); farblose Krystalle, aus A.-Ä., F. 236°;  $[\alpha]_D^{18} = +4,35^\circ$  (14,33%<sub>0</sub>ig. Lsg. in A.). — Entsteht auch aus dem Dihydromenthonyljodid + Trimethylamin in Bzl. — *Dihydrocamphylamin*, C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>N (X), aus Dihydro- $\alpha$ -campholensäurendruck mit Na u. A. oder katalyt. in Ggw. von Ni in Dekalinlsg. bei 150° u. einem H<sub>2</sub>-Druck von ca. 25 at; farblose Fl., Kp.<sub>13</sub> 88°; riecht stark bas.; D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,8640;  $[\alpha]_D^{20} = +34,72^\circ$ . — *Chlorhydrat*, F. 255° (Zers.). — *Pikrat*, F. 197°. — *Phenylsulfoharnstoff*, farblose Nadeln, aus verd. A., F. 116°. — *Benzoylverb.*, C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>ON, Kp.<sub>0,2</sub> 190°;  $[\alpha]_D^{22} = +26,37^\circ$  (12,45%<sub>0</sub>ig. Lsg. in A.). — Gibt mit PCl<sub>5</sub>, Spaltung des gebildeten Imidchlorids durch Dest. bei 100 mm Druck u. Behandeln mit konz. HCl im Rohr bei 100° *Dihydrocamphylchlorid*, C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>Cl (XI); Kp.<sub>13</sub> 88°; D.<sup>25</sup><sub>4</sub> 0,9983;  $[\alpha]_D^{25} = +46,65^\circ$ ; riecht schwach. — *Dihydrocamphyljodid*, C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>J, Bldg. aus XI mit NaJ in Aceton; Kp.<sub>13</sub> 115 bis 120°; D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 1,0051;  $[\alpha]_D^{20} = +44,72^\circ$ . — *Dihydrocamphyltrimethylammoniumjodid*, C<sub>13</sub>H<sub>30</sub>NJ (XII), aus dem Jodid + Trimethylamin oder aus Dihydrocamphylamin durch erschöpfende Methylierung; Krystalle, aus A.-Ä., F. 277—278°;  $[\alpha]_D^{20} = +23,74^\circ$  (1,93%<sub>0</sub>ig. Lsg. in W.); +23,92° (2,08%<sub>0</sub>ig. Lsg. in W.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1301—07. 1/5. Frankfurt a. M., Univ.)

BUSCH.

Gust. Komppa, *Studien in der Tricyclenreihe*. (Vgl. C. 1929. I. 1563.) Die Dihydrocamphylensäure (vgl. JAGELKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. 32 [1899]. 1498) wurde unter der Annahme, daß sie gesätt. u. tricycl. ist, *Tricyclensäure* (I) genannt. Der Konstitutionsbeweis wird erbracht durch Red. des Äthylesters der Säure zum *Tricyclenol* (II), Umwandlung dieses durch PCl<sub>3</sub> in *Tricyclenylchlorid* (III) u. Red. zu dem bekannten KW-stoff. *Tricyclen* (IV). — I ist nicht ident. mit der *Teresantalsäure* von SEMMLER. Das spezif. Gewicht der Chloride ist verschieden: Teresantylchlorid 1,0656; Tricyclenylchlorid 1,0348. Tricyclenol gibt mit HCl  $\beta,\omega$ -*Dichlorcamphan* (V), während Teresantalol nur einfaches Hydrochlorid gibt. — Die Reduktion von V führt nicht zu Camphan, sondern zu IV. Beim Kochen von V mit Ag<sub>2</sub>O in alkoh. wss. Lsg. geht es z. T. in das *Glykol* (VI) über, teilweise in ein mit W.-Dampf flüchtiges Öl, das wohl ein *innerer Äther* (VII) ist.

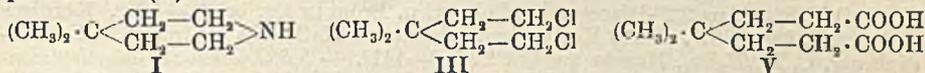


Versuche. *Tricyclenol*, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O (II). Durch Reduktion des Tricyclensäure-äthylesters mit Na u. A. Krystalle aus Ligroin. F. 110—111°. — *Urethan* von II. C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub>. Glänzende Tafeln aus A. F. 86°. — *Tricyclenylchlorid*, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>Cl (III). Durch Behandeln von II mit PCl<sub>3</sub> in Chlf. Kp.<sub>6</sub> 75—76°.  $d^{20}_4 = 1,0348$ ,  $n^{20}_D = 1,49336$ . — *Tricyclen* (IV). Durch Red. von III mit Na u. A. Fester Körper von Terpengeruch. F. 62—64°. Kp. 152—153°. Kp.<sub>6</sub> 40°. — Als Nebenprod. wird ein Körper erhalten, wahrscheinlich *Tricyclenyläthyläther*, C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O. Öl. Kp. 174—175°. —  $\beta,\omega$ -*Dichlorcamphan*, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub> (V). Durch Einw. von trockner HCl auf II in Ä.-Lsg. Weiße

Krystalle. F. 53—55°. L. in organ. Lösungsm. —  $\beta,\omega$ -Dioxycamphan,  $C_{10}H_{18}O_2$  (VI). Aus V mit der  $1\frac{1}{2}$ -fachen theoret. Menge  $Ag_2O$  in wss.-alkoh. Lsg. Öl. Nicht flüchtig mit W.-Dampf. — Der mit W.-Dampf flüchtige Teil ist wohl der innere Ather (VII). Kp. 80—83°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1366—70. 1/5. Helsinki, Techn. Hochschule.)

MICHAEL.

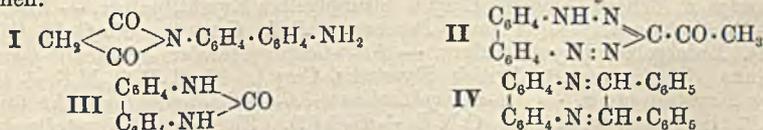
Gust. Komppa, Über  $\gamma,\gamma$ -Dimethylpimelinsäure. (Vgl. C. 1912. I. 1472.) Aus  $\gamma,\gamma$ -Dimethylpiperidin (I) wird mittels der von BRAUNschen  $PCl_5$ -Rk. über die Benzoylverb. (II) das  $\gamma,\gamma$ -Dimethylpentamethylendichlorid (III) erhalten, daraus mit KCN das  $\gamma,\gamma$ -Dimethylpimelinsäurenitril (IV) u. durch Verseifung mit konz. HCl die  $\gamma,\gamma$ -Dimethylpimelinsäure (V).



Versuche. *N*-Benzoyl- $\gamma,\gamma$ -dimethylpiperidin,  $C_{14}H_{19}NO$  (II). Aus  $\gamma,\gamma$ -Dimethylpiperidinchlorhydrat mit Benzoylchlorid u. Alkali. Öl. Kp.<sub>10</sub> 174—177°;  $d^{16.5}_4 = 1,0511$ ,  $n_D^{16.5} = 1,54534$ . —  $\gamma,\gamma$ -Dimethylpentamethylendichlorid,  $C_7H_{14}Cl_2$  (III). Aus I mit der äquivalenten Menge  $PCl_5$  nach von BRAUN Kp.<sub>8</sub> 58—59°. —  $\gamma,\gamma$ -Dimethylpentamethylendicyanid (IV). Durch Kochen des Rohprod. von III in alkoh.-wss. Lsg. mit KCN. Flache Schuppen aus Bzl.-Ligroin. F. 123°. —  $\gamma,\gamma$ -Dimethylpimelinsäure,  $C_9H_{16}O_4$  (V). Durch Erhitzen von IV mit konz. HCl im Rohr auf 120°. Flache, glänzende Nadeln aus Bzl.-Ligroin. F. 83°. — Diamid von V,  $C_9H_{15}N_2O_4$ . F. 165° l. in A., Bzl., Chlf., unl. in W., PAe. — Diamid von V,  $C_9H_{15}N_2O_4$ . Krystalle. F. 176°. L. in W., A., Bzl., unl. in Chlf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1371—72. 1/5. Helsinki, Techn. Hochschule.)

MICHAEL.

Raymond James Wood Le Fèvre, Berichtigungen in der Chemie der Diphenyl-derivate des Kauflerschen Typs, und die Bildung von Dibenzocdiazinen. Fortsetzung der Unterss. über Diphenylderiv. von unsicherer Konst. (vgl. LE FEVRE u. TURNER, C. 1927. I. 81, sowie KÜHN, JACOB u. FURTER, C. 1927. II. 936) zeitige folgende Resultate: Malonylbenzidin von REMFRY (Journ. chem. Soc., London 99 [1911]. 610) hat die Formel I. Auch Thiocarbonyl- u. Carbonyldianisidin von STARKE (Journ. prakt. Chem. [2] 59 [1899]. 216) enthalten eine freie  $NH_2$ -Gruppe; sie geben wie I Salicylinderiv. Carbonyl-*o*-tolidin von TAUSSIG (Monatsh. Chem. 25 [1904]. 375) ist 4,4'-Bisureido-3,3'-dimethyldiphenyl,  $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ ; es entsteht aus *o*-Tolidin u. Harnstoff oder KCNO. Oxalyl-*o*-tolidin von TAUSSIG (l. c.) reagiert nicht mit Salicylaldehyd; es ist das bei der Einw. von Diäthylmalonat auf *o*-Tolidin zu erwartende 4,4'-Bisäthoxalylamino-3,3'-dimethyldiphenyl,  $C_{22}H_{21}O_6N_2$ . Das Cycloformazylmethylketon (II) von WEDEKIND (LIEBIGS Ann. 300 [1898]. 251) konnte Vf. nicht wieder erhalten. Die Kondensationsprodd. aus 2,2'-Diaminodiphenyl u. Harnstoff bzw. Benzil (NIEMENTOWSKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. 34 [1901]. 3330) sind offenbar *N,N'*-Carbonyl-2,2'-diaminodiphenyl (III) u. 13,14-Diphenyldibenzoat-12,15-diazin (IV). Die Bldg. des IV zugrundeliegenden Achtrings erscheint auffallend; sie ist vielleicht dadurch zu erklären, daß durch gegenseitige Drehung der beiden Kerne des Diphenyls spannungsfreie Gebilde entstehen. Eine analoge Verb. entsteht aus 5,5'-Dibrom-2,2'-diaminodiphenyl u. Phenanthrenchinon, während das entsprechende 4,4'-Dibromderiv. nicht verändert wird. 2,2'-Diaminodiphenyl reagiert nicht mit Diäthylmalonat, -phthalat u. -oxalat. Die Drehbarkeit der Kerne im 2,2'-Diaminodiphenyl folgt ferner aus dem vollständigen Ausbleiben ster. Hinderungen bei *N,N'*-Substitutionen.



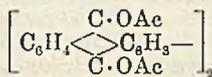
Versuche. „Malonylbenzidin“ (I) gibt mit k.  $H_2SO_4$  ein amorphes Sulfat  $2C_{15}H_{12}O_2N_2 + H_4SO_4$ , beim Kochen mit Salicylaldehyd u. Phenol 4-Salicylidiamino-4'-malonylamino-diphenyl,  $C_{22}H_{16}O_3N_2$ , hellgelbe Tafeln aus Phenol, F. 298—300°. — Carbonyl- u. Thiocarbonyldianisidin geben mit Salicylaldehyd die Verb.  $C_{22}H_{18}O_4N_2$  u.  $C_{22}H_{16}O_3N_2S$ , oder wahrscheinlicher  $C_{43}H_{38}O_7N_4$  u.  $C_{43}H_{38}O_6N_4S$ , gelbe unl. Pulver. — Bei der Darst. von 2,2'-Dinitrodiphenyl aus *o*-Chlornitrobenzol u. Cu-Bronze (ULLMANN u. BIELEC KI, Ber. Dtsch. chem. Ges. 34 [1901]. 2177) ist der Zusatz von Sand unnötig.

Red. mit Fe, W. u. HCl gibt 2,2'-Diaminodiphenyl. — 2,2'-Disalicylidenaminodiphenyl,  $C_{26}H_{20}O_2N_2$ . Gelbe Nadeln, F. 153—154°. — *N,N'*-Thiocarbonyl-2,2'-diaminodiphenyl,  $C_{13}H_{10}N_2S$  (analog III). Aus Diaminodiphenyl u. CS<sub>2</sub> in sd. A. F. 243° (aus Salicylaldehyd). — 13,14-(*o,o'*-Diphenylylen)-dibenzoc-12,15-diazin,  $C_{26}H_{16}N_2$  (analog IV). Aus 2,2'-Diaminodiphenyl u. Phenanthrenchinon in Eg. bei 100°. Krystalle aus Eg, F. 268—269°. — Verss. zur Darst. des „*Di-m-nitrodi-o-aminodiphenyls*“ von TÄUBER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 25 [1892], 129) ergaben ein Gemisch von verschiedenen Dinitroverbb.; das Prod. lieferte kein Dinitrooctdiazin. Auch die Kondensation von 2,2'-Diaminodiphenyl mit Benzil-3,3'-disulfonsäure (KARKA, Ber. Dtsch. chem. Ges. 24 [1891], 794) wurde vergebens untersucht. — 5,5'-Dibrom-2,2'-diacetaminodiphenyl,  $C_{16}H_{14}O_2N_2Br_2$ . Aus 2,2'-Diacetaminodiphenyl u. Brom in Eg. bei 90—100°. Körniges Pulver. F. 266—267°. Beim Kochen mit alkoh.-wss. NaOH 5,5'-Dibrom-2,2'-diaminodiphenyl,  $C_{12}H_{10}N_2Br_2$ , Nadeln aus A., F. 140—141°. — 5,5'-Dibrom-2,2'-disalicylidenaminodiphenyl,  $C_{26}H_{18}O_2N_2Br_2$ . Gelbes, mikrokrystallin. Pulver, F. 263—265°. Wl. Mit Phenanthrenchinon 3,8-Dibrom-13,14-(*o,o'*-diphenylylen)-dibenzoc-12,15-diazin,  $C_{26}H_{14}N_2Br_2$  (analog IV), gelbe, körnige Krystalle aus Phenol + Eg., F. > 280°. 4,4'-Dibrom-2,2'-dinitrodiphenyl. Aus 2,5-Dibrom-1-nitrobenzol u. Kupferpulver. Red. Einw. von mit verd. HCl gekochten Fe-Spänen u. W. gibt 4,4'-Dibrom-2,2'-diaminodiphenyl, Pulver, F. 192—194°. Salicylaldehyd liefert 4,4'-Dibrom-2,2'-disalicylidenaminodiphenyl,  $C_{26}H_{18}O_2N_2Br_2$ , F. 210—211°. — 2,2'-Bis-[2,4-dinitrophenylamino]-diphenyl,  $C_{21}H_{16}O_6N_6$ . Aus 2,2'-Diaminodiphenyl u. 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol. Gelbe Nadeln aus A. + Salicylaldehyd, F. 177—178°. Daneben *N*-[2,4-Dinitrophenyl]-carbazol,  $C_{18}H_{11}O_4N_3$ , rote Tafeln aus Eg., F. 216—217°. — Diphensäuremonobenzylester,  $C_{21}H_{10}O_4$ . Aus Diphensäureanhydrid u. Benzylalkohol bei 160°. Würfel aus 50%ig. Essigsäure. F. 112 bis 113°. Wl. in PAc., sl. in Bzl., A. — Diphensäuremono- $\alpha$ -naphthylester,  $C_{21}H_{16}O_4$ . Analog mit  $\alpha$ -Naphthol. Prismen aus Eg., F. 202—203°. — Diphensäuremono- $\beta$ -naphthylester. Prismen aus Eg., F. 178—179°. (Journ. chem. Soc., London 1929. 733—38. April. London, Univ. Coll.) OSTERTAG.

**Albert Theodore King, Konstitutionseinflüsse auf die Umwandlung von Azonaphtholen in ihre Azosulfite und ihre Beziehungen zur Struktur des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthols.** (Vgl. KING, C. 1928. I. 58. 1582.) Der Einfluß der Stellung von SO<sub>3</sub>H auf die Rk.-Fähigkeit von Azoderivv. des  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Naphthols gegenüber Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> wird mit Berücksichtigung des verschiedenen Verh. von  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Naphthol bei anderen Rkk. eingehend diskutiert. Bei Sulfonierung der Naphtholkomponente verändert sich die Rk.-Fähigkeit der  $\beta$ -Naphtholderivv. nicht oder nicht merklich, die der  $\alpha$ -Naphtholderivv. dagegen geht stark zurück; die folgenden Farbstoffe reagieren überhaupt nicht:  $\alpha$ -Naphthalinazo- $\alpha$ -naphthol-4,8-disulfonsäure (Azorbordeaux, BAYER & Co.) u. -3,6-disulfonsäure (Benzylbordeaux B, CLAYTON Aniline Co.), 4-Sulfo- $\alpha$ -naphthalinazo- $\alpha$ -naphthol-5-sulfonsäure (Echtrot VR, BAYER & Co.) u. -4-sulfonsäure (Carmoisin, SANDOZ) u. 6-Sulfo- $\beta$ -naphthalinazo- $\alpha$ -naphthol-4-sulfonsäure (Brillantponceau 4 R, BAYER & Co.). — Dafst. der Azosulfite durch Eintragen der feingepulverten Farbstoffe in ziemlich konz. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lsg. bei 60°. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lsg. durch Zusatz von 10%ig. NaOH zu NaHSO<sub>3</sub>-Lsg. bis zur schwach alkal. Rk. gegen Lackmus. *Na-Benzolazo-6-sulfo- $\beta$ -naphthylsulfite* (Bisulfiterb. des Croceinorange von BAYER & Co.) Na<sub>2</sub>C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Gelbes Pulver. — *Na- $\alpha$ -Naphthalinazo-6-sulfo- $\beta$ -naphthylsulfite* (aus Echtrot B von BAYER & Co.) Na<sub>2</sub>C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O (?). Bronzebraun, krystallin. — *Na-4-Sulfo- $\alpha$ -naphthalinazo-6-sulfo- $\beta$ -naphthylsulfite* (aus Echtrot E A S, British Dyestuffs Corp.) Na<sub>2</sub>C<sub>20</sub>H<sub>11</sub>O<sub>9</sub>N<sub>2</sub>S<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O (?). Hell oranges Krystallpulver. — *Na-Benzolazo-3,6-disulfo- $\beta$ -naphthylsulfite* (aus Säureorange R, British Dyestuffs Corp.). Stumpfgelbes Krystallpulver. — *Na-m-Xylolazo-3,6-disulfo- $\beta$ -naphthylsulfite* (aus Ponceau 2 R E, GEIGY). Na<sub>2</sub>C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>O<sub>9</sub>N<sub>2</sub>S<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O (?). Ledergelbes Krystallpulver. — *Na-o-Carboxybenzolazo-3,6-disulfo- $\beta$ -naphthylsulfite* (aus Solochromrot B, British Dyestuffs Corp.) Na<sub>2</sub>C<sub>17</sub>H<sub>8</sub>O<sub>11</sub>N<sub>2</sub>S<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O (?). Oranges Krystallpulver. — *Na- $\alpha$ -Naphthalinazo-3,6-disulfo- $\beta$ -naphthylsulfite* (aus Bordeaux B, SANDOZ). Na<sub>3</sub>C<sub>20</sub>H<sub>11</sub>O<sub>9</sub>N<sub>2</sub>S<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O (?). Ziegelrotes Krystallpulver. — *Na-4-Sulfo- $\alpha$ -naphthalinazo-3,6-disulfo- $\beta$ -naphthylsulfite* (aus Azorubin S, SANDOZ). Na<sub>2</sub>C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O (?). Orangebraun, krystallin. — *Na-4-Sulfo- $\alpha$ -naphthalinazo-6,8-disulfo- $\beta$ -naphthylsulfite*, Na<sub>3</sub>C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O (?) (aus Scharlach 5 O, British Dyestuffs Corp.). Stumpfgelb, krystallin. — *Na-4-Sulfo- $\alpha$ -naphthalinazo-3,6,8-trisulfo- $\beta$ -naphthylsulfite*, Na<sub>6</sub>C<sub>20</sub>H<sub>9</sub>O<sub>15</sub>N<sub>2</sub>S<sub>6</sub> + H<sub>2</sub>O (?) (aus Ponceau 6 R, BAYER & Co.). Zerfließliches, tieforanges krystallin. Pulver. — *Na- $\alpha$ -Naphthalinazo-5-sulfo- $\alpha$ -naphthylsulfite* (aus Doppelponceau 2 R, BAYER & Co.) Na<sub>2</sub>C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O (?).

Oranges Krystallpulver (aus W.). (Journ. chem. Soc., London 1929. 601—09. April. Leeds.) OSTERTAG.

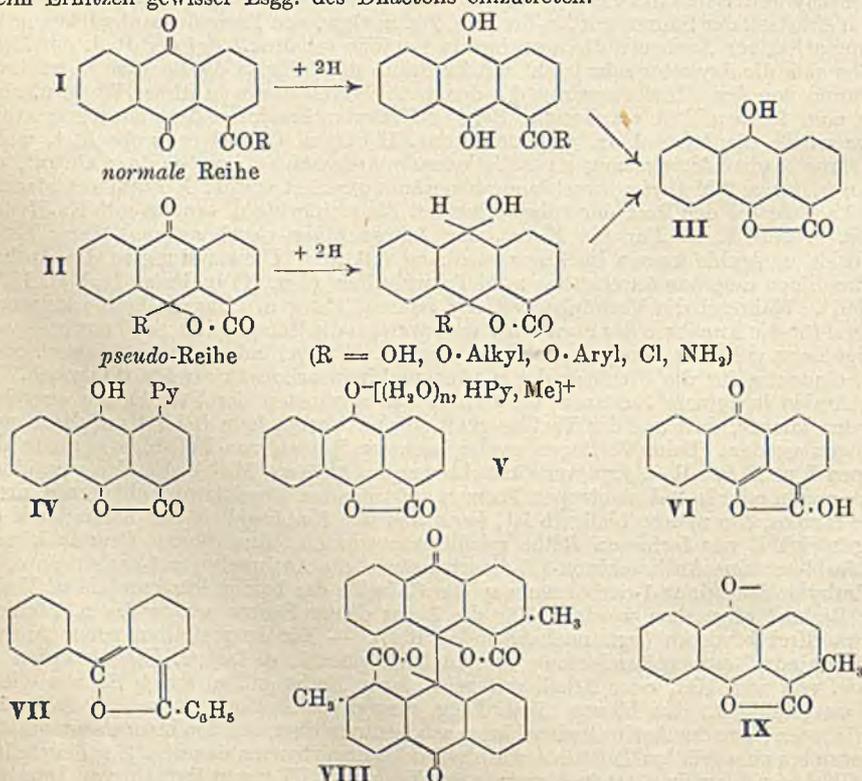
**Alfred Eckert**, *Über Reduktionsprodukte des 1,1'-Dianthrachinonyls*. Durch reduzierende Acetylierung des 1,1'-Dianthrachinonyls erhielt Vf. ein neues Red.-Prod. desselben. Suspension von 2 g in sd. Acetanhydrid allmählich mit 6 g Zinkstaub versetzt, noch 2 Stdn. gekocht, wobei alles mit dunkelbrauner Farbe u. grüner Fluorescenz gel. wird, mit Eg. verd., h. filtriert, Zinkstaub mit h. Eg. extrahiert, eingengt, Krystalle durch sd. verd. HCl von Zn-Acetat befreit. Gelbe Blattchen aus Eg. (Kohle) oder Xylol, nicht verküppbar. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. grün; W. fällt Helianthron aus. In sd. alkoh. KOH löst sich die Verb. erst, dann fallen braune Nadelchen aus, während die Lsg. farblos wird. Mit sd. methylalkoh. KOH entsteht dagegen die grüne Küpe des Helianthrons. Nach Analyse u. Acetylbest. liegt Tetraacetyldianthrahydrochinon, C<sub>36</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub> (nebenst.), vor. Der Übergang in Helianthron wird verständlich, wenn man für Anthrahydrochinon die desmotrope Oxyanthronformel annimmt. Die



Verb. ist sehr lichtbeständig; erst bei wochenlanger Belichtung bildet sich Mesonaphthodianthron. — Helianthron bildet sich auch, wenn Dianthrachinonyl mit Hydrosulfit im Leuchtgasstrom verküpt u. in die h. Lsg. verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getropft wird, indem das Dianthrahydrochinon W. abspaltet. (Journ. prakt. Chem. [2] 121. 273—77. April.) Lb.

**Roland Scholl und Fritz Renner**, *Über Anthrahydrochinon- $\alpha$ -carbonsäurelactone*. (Unter Mitwirkung von **Oskar Böttger**, **Sigrid Hass** und **H. Kurt Meyer**). (Vgl. C. 1929. I. 2304.) Bei der Darst. von Lactonen der Anthrahydrochinon- $\alpha$ -carbonsäure beobachteten Vff. bei der Anthrachinon- u. 2-Methylanthrachinon-1-carbonsäure, daß die methylierte Säure um vieles leichter in das Lacton überging als die nicht methylierte. Beim Erhitzen der Säuren mit Zn-Staub u. Eg. in Ggw. von Essigsäureanhydrid wurden in quantitativer Ausbeute die acetylierten Lactone erhalten. Bei der Red. der Ester ließen sich die Arylester sehr leicht mit Zn-Staub u. sd. Eg. in die Lactone überführen, während von den Alkylestern nur die der methylierten Säure in dieser Weise u. auch nur zum kleinen Teil reagierten. Beim 2-Methylanthrachinon-1-carbonsäuremethyl-ester wurde die Lactonbildg. auch mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Cu-Pulver beobachtet, wobei aber rasch eine Aufspaltung zu 2-Methylanthrachinon-1-carbonsäure eintrat, die dann weiter zu 2-Methylanthrachinoncarbonsäure oxydiert wurde. Ebenfalls entstanden die Lactone bei der Red. der entsprechenden Säurechloride u. -amide mit Na-Hydrosulfit u. NaOH. — Für die Konst. der Anthrachinon- $\alpha$ -carbonsäuren, ihrer Ester, Chloride u. Amide kamen im Zusammenhang mit ihrer Umwandlung in die Anthrahydrochinon- $\alpha$ -carbonsäurelactone zwei Formelreihen (I u. II) in Frage (vgl. C. 1929. I. 997). Während die Verküppbarkeit der Säuren, Ester u. Chloride kein zwingender Grund für die Annahme der Struktur I war, wurden die Säureamide nicht nur in küpenartige Lsgg. gebracht, sondern aus diesen durch Luft unverändert wieder ausgeschieden, was eindeutig für die Struktur der n. Anthrachinoncarbonsäureamide (I) sprach. Da die Amide in reinem Zustande weiß sind, was zugunsten der Pseudoform ausgelegt werden könnte, darf aus der Farblosigkeit solcher Verbb. kein Schluß auf die Konst. gezogen werden. Beim Vorliegen zweier isomerer Reihen von Verbb., wie sie in den Typen I u. II für R = Aryl verwirklicht wurden (spätere Mitt.), die sich von einem tautomeren oder in 2 desmotropen Formen auftretenden Grundkörper ableiten u. deren einer farblos, die andere blaßgelb ist, kann aus der Farblosigkeit nur bedingt auf die Zugehörigkeit zur farblosen Reihe geschlossen werden. Aus diesem Grunde können die farblose reine Anthrachinon-1,5-dicarbonsäure, die Anthrachinon-1-carbonsäure, die 2-Methylanthrachinon-1-carbonsäure u. die Chloride der beiden letzteren als n. Verbb. der Reihe I angesehen werden. Für die Ester dieser Säuren wurde die n. Struktur einwandfrei bewiesen (vgl. nachstehendes Ref.). — Die hergestellten roten Anthrahydrochinon-1-carbonsäurelactone von zugleich phenol. u. lacton. Eigg. wurden bei Einw. von wss. NH<sub>3</sub> oder Alkali mit rein blauer Farbe gel. u. durch Säuren wieder rot ausgefällt. In den blauen alkal. Lsgg. gingen die Lactone unter H<sub>2</sub>O-Aufnahme in die roten Salze der Anthrahydrochinoncarbonsäuren über, aus den blauen ammoniakal. entstanden zum größten Teil die Anthrahydrochinoncarbonsäureamide. Zur Beurteilung des Farbumschlags von rot in blau war das Verh. von III gegen Pyridin von Interesse. Unter Annahme elektropolarer Vorgänge als Ursache des Farbumschlages wird das rote homöopolare Phenollacton III durch Pyridin allein in die rote homöopolare Pyridinverb. IV (Pseudosalz), durch Pyridin u. W. in ein blaues heteropolares Pyridiniumsalz V

der hypothet. heteropolaren Säure verwandelt, das mit viel Pyridin oder in der Hitze dissoziiert bzw. seine Elektrolytnatur verliert. Mit dieser Annahme ist die Behandlung der Frage nach den konstitutiven Ursachen nicht erschöpft, da außerdem die Möglichkeit eines merichinoiden oder chinhydronartigen Zustandes besteht. Die blauen heteropolaren Salze der Lactone leiten sich von einer hypothet. orthochinoiden Oxyfuranform VI ab, die als  $\alpha$ -Oxyperibenzoylen- $\beta, \beta'$ -benzofuran zu bezeichnen wäre, u. träten damit in Beziehung zu den bekannten  $\alpha, \alpha'$ -Diaryl- $\beta, \beta'$ -benzofuranen der Formel VII (vgl. MEYER-JACOBSON, Lehrb. d. organ. Chemie II. 3 [1920]. 103). Ähnliche Farberscheinungen waren von PFEIFFER (LIEBIGS Ann. 398 [1913]. 148. 190) auch beim Alizarin beobachtet worden, das eine gelbe Pyridinverb. lieferte, die der roten Pyridinverb. von III entspricht. — Die in alkal., sauren u. neutralen Lösungsm. luftempfindlichen Anthrahydrochinoncarbonsäurelactone wurden bei gewöhnlicher Temp. mehr oder weniger rasch oxydiert. Es entstanden dabei als Hauptprodd. die swl. 9,9'-Dioxy-9,9'-bianthronyl-1,1'-dicarbonsäuredilactone (VIII), die auch aus dem Säurechlorid (I, R = Cl) in benzol. Lsg. erhalten wurden. Das Dilacton VIII wurde durch konz.  $H_2SO_4$  zu 2-Methylanthrachinon-1-carbonsäure oxydiert, durch Zn-Staub zum monomeren Lacton III zurückred. Mit wss. oder alkoh. Alkalien dissoziierte VIII unter Bldg. einer olivgrünen Lsg., die anthrachinon- u. anthrahydrochinoncarbonsaures Salz, anscheinend in chinhydronartiger Bindung, enthält. Beim Übergießen mit wasserfreiem alkohol. Na-Äthylat bildete VIII eine blaue Lsg., die sich rasch über grün nach gelb entfarbte. Dabei trat wahrscheinlich zunächst eine Radikaldissoziation in ein Anthroxyl IX mit einwertigem O ein, das dann durch das Na-Äthylat sekundär zum blauen Salz des Lactons u. zum Anthrachinoncarbonsäureester dismutierte. Dieselbe Radikaldissoziation unter Bldg. von IX schien auch bei Ultraviolettbestrahlung u. beim Erhitzen gewisser Lsgg. des Dilactons einzutreten.



**Versuche.** *Anthrahydrochinon-1-carbonsäurelacton*,  $C_{15}H_8O_3$  (III). Darst.:  
 1. Durch Red. von Essigsäureanthrachinon-1-carbonsäureanhydrid mit Zn-Staub u.  
 Eg. 2. Aus Anthrachinon-1-carbonsäurephenylester ( $C_{21}H_{12}O_4$ , aus dem Säurechlorid

u. Phenol. Aus wss. Pyridin F. 213<sup>o</sup>) mit Zn-Staub u. Eg. 3. Aus Anthrachinon-1-carbonsäureamid mit Na-Hydrosulfit u. NaOH neben dem als Hauptprod. gebildeten Anthrahydrochinon-1-carbonsäureamid. Das Lacton lieferte aus sd. Bzl. lange dünne rotbraune Nadeln, die sich oberhalb 175<sup>o</sup> unter beginnender Sublimation entfärbten. *Pyridinverb.* Aus der stark konz. Lsg. in Pyridin in roten Nadeln. *10-Acetylderiv.* Aus der sd. Lsg. von Anthrachinon-1-carbonsäure in Eg. mit Zn-Staub. Aus verd. Essigsäure F. 196<sup>o</sup>. — *2-Methylanthrachinon-1-carbonsäuremethylester*, C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. Aus dem Säurechlorid mit CH<sub>3</sub>OH. Aus verd. CH<sub>3</sub>OH, Essigester oder Bzl. hellgelbe Nadeln, F. 178—179<sup>o</sup>. In konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit gelber Farbe 1., gegen verd. NaOH u. NH<sub>3</sub> bei gewöhnlicher Temp. sehr beständig. Die farblose Lsg. in CH<sub>3</sub>OH wird im Sonnenlicht rotgelb u. ebenso an der Hg-Lampe unter Bldg. von Anthrahydrochinoncarbonsäureester. Mit Na-Hydrosulfit in verd. NaOH Bldg. von 2-Methylanthrahydrochinon-1-carbonsäure, in konz. NH<sub>3</sub> Bldg. von 2-Methylanthrahydrochinoncarbonsäurelacton. — *2-Methylanthrachinon-1-carbonsäureäthylester*, C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Aus Essigester F. 144<sup>o</sup>, ll. in A. u. Essigester, swl. in Bzl. Entspricht in seinen Eiggg. dem Methylester. — *2-Methylanthrachinon-1-carbonsäurephenylester*, C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Aus dem Chlorid mit Phenol in Bzl. Aus verd. A., verd. Pyridin oder Essigester blaßgelbe Nadeln, F. 218—219<sup>o</sup>. Ll. in Essigester u. Pyridin, sl. in A. u. Bzl. Beim Erwärmen mit Na-Hydrosulfit in wss. A. oder in verd. NH<sub>3</sub> mit Na-Hydrosulfit, weiter beim Erhitzen mit Zn-Staub in sd. Eg. Bldg. von 2-Methylanthrahydrochinon-1-carbonsäurelacton. — *2-Methylpyridazonanthron*, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Aus vorigem mit Hydrazinhydrat. Aus Eg. gelbe, seidenglanzende Nadeln, F. 332<sup>o</sup>. Swl. in organ. Lösungsm. — *2-Methylanthrachinon-1-carbonsäure-p-bromphenylester*, C<sub>22</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>Br. Aus dem Säurechlorid u. p-Bromphenol. Aus A. oder Essigester gelbliche Nadeln F. 226<sup>o</sup>. Verhält sich gegen Na-Hydrosulfit u. NH<sub>3</sub> bzw. NaOH wie der Phenylester. — *2-Methylanthrahydrochinon-1-carbonsäure*, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. Aus der 2-Methylanthrachinon-1-carbonsäure mit Na-Hydrosulfit. Aus den gefärbten Salzen als gelbe Gallerte. — *2-Methylanthrahydrochinon-1-carbonsäurelacton*, C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> (III mit CH<sub>3</sub> in 2-Stellung). Darst.: 1. Aus 2-Methylanthrachinon-1-carbonsäure mit Zn-Staub u. Eg. in Ggw. von Essigsäureanhydrid. 2. Aus dem gemischten Essigsäure-2-methylanthrachinon-1-carbonsäureanhydrid mit Na-Hydrosulfit in Eg. oder Bicarbonat. 3. Aus dem 2-Methylanthrachinon-1-carbonsäurechlorid mit Na-Hydrosulfit u. konz. NaOH. 4. Aus 2-Methylanthrachinon-1-carbonsäureamid mit Na-Hydrosulfit in verd. NaOH oder NH<sub>3</sub>. 5. Am besten aus 2-Methylanthrachinon-1-carbonsäurephenylester mit Zn-Staub u. Eg. Ziegelrote Nadelbüschel, die bei etwa 265<sup>o</sup> unter Zers. schmelzen. Ll. in Pyridin, Aceton u. Nitrobenzol, zl. in Eg. u. A., swl. in Bzl. Beim Lösen in NH<sub>3</sub> wurde die dunkelblaue Lsg. olivfarben bis braungelb u. das Filtrat enthielt 2-Methylanthrahydrochinon-1-carbonsäureamid als sehr luftempfindliches Na-Salz. — *2-Methylanthrachinon-1-carbonsäureamid*, C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N. Aus voriger Lsg. in NH<sub>3</sub> beim Schütteln mit Luft oder durch Einleiten von trockenem NH<sub>3</sub> in die benzol. Lsg. des Säurechlorids. Aus A. rhomb. Blättchen, die bei etwa 255<sup>o</sup> sinterten u. bei weiterem Erhitzen vollkommen zers. wurden. — In konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> löste sich das Methyllacton zunächst grün u. dann grünbraun, in A. oder Eg. wurden die Lsgg. bald farblos unter Oxydation zu 2,2'-Dimethyl-9,9'-dioxy-9,9'-bianthronyl-1,1'-dicarbonsäuredilacton (VIII), das ebenfalls bei der Titration mit KMnO<sub>4</sub> in Aceton-Eg. oder mit Br in Pyridin gebildet wurde. — *Acetyl-2-methylanthrahydrochinon-1-carbonsäurelacton*, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. Bldg. aus dem Lacton u. Essigsäureanhydrid oder aus 2-Methylanthrachinon-1-carbonsäure mit Zn-Staub u. Essigsäureanhydrid. Aus Essigsäureanhydrid orangefarbene Nadeln, F. 238<sup>o</sup>. — *2,2'-Dimethyl-9,9'-dioxy-9,9'-bianthronyl-1,1'-dicarbonsäuredilacton*, C<sub>32</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub> (VIII). Darst.: 1. Aus 2-Methylanthrahydrochinon-1-carbonsäurelacton durch h. Nitrobenzol. 2. Aus 2-Methylanthrachinon-1-carbonsäurechlorid in Bzl. mit „mol.“ Ag. 3. Nach 2. mit N,N-Dimethylanilin neben rückgebildeter Methylanthrachinoncarbonsäure. Aus Nitrobenzol farblose derbe Krystalle, F. bei etwa 290<sup>o</sup> unter Zers. Mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelbe Lsg. unter Bldg. von 2-Methylanthrachinoncarbonsäure, mit Eg. u. Zn-Staub Red. zum roten Methylanthrahydrochinoncarbonsäurelacton. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1278—95. 1/5. Dresden, Techn. Hochschule.)

POETSCH.

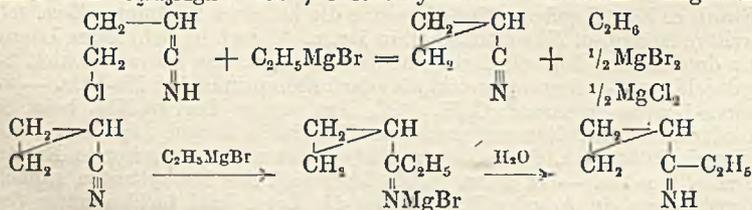
Roland Scholl und Joachim Donat, *Über die Natur der Anthrachinon- $\alpha$ -carbonsäureester.* (Vgl. vorst. Ref.) Zur Klärung der Frage, ob die Ester der Anthrachinon- u. 2-Methylanthrachinon-1-carbonsäure als  $\gamma$ -Ketoncarbonsäureester der n. Form I oder der Oxydationform II entsprachen (Formeln vgl. vorst. Ref. R = O-Alkyl, O-Aryl), wurden diese auf verschiedenen Wegen dargestellt: 1. Aus Säure u. Alkohol mit HCl oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 2. aus Säurechlorid u. Alkohol bzw. Phenol; 3. aus dem Ag-Salz u. Alkyl-

jodid u. 4. durch Oxydation der 2-Methylantracen-1-carbonsäureester. Irgendwelche Anzeichen, daß wie bei o-Benzoylbenzoesäure (vgl. G. EGERER u. H. MEYER, Monatsh. Chem. 34 [1913]. 69) u. analogen Säuren isomere Säurechloride u. aus diesen isomere Ester entstehen, haben sich dabei nicht ergeben. Die nach 1., 2. u. 3. erhaltenen Ester der Anthrachinon-1-carbonsäure, desgleichen die nach 2., 3. u. 4. hergestellten Ester der 2-Methylantrachinon-1-carbonsäure waren ident., die F.F. u. Mischschmelzpunkte waren die gleichen, so daß keine Anzeichen für die Existenz der Pseudoester vorliegen.

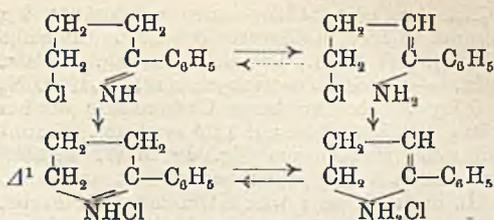
Versuche. (Nach Verss. von Hans Semp u. Lothar Wanka.) Anthracen-1-carbonsäure, Ca-Salz, (C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ca. Aus der Säure mit CaCl<sub>2</sub> in wenig sd. NH<sub>3</sub>. Lange Balken. Bei der trockenen Dest. Bldg. von Anthracen (F. 213°). — Anthracen-1-carbonsäurechlorid, C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>OCl. Aus der Säure mit SOCl<sub>2</sub> oder PCl<sub>5</sub>. — Anthracen-1-carbonsäureanhydrid, C<sub>30</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>. Durch Erhitzen der Säure in m-Xylol mit PCl<sub>5</sub>. Aus m-Xylol gelbe Nadeln, F. 206°. — Anthrachinon-1-carbonsäureäthylester. Darst.: 1. Durch Einleiten von HCl in die sd. alkoh. Lsg. der Säure oder durch Erhitzen der Säure in absol. A. mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. 2. Aus dem Säurechlorid u. absol. A. u. 3. aus dem Ag-Salz mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J. Aus Bzl. F. 168—169°. In konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> l. mit citronengelber Farbe. — 2-Methylantracen-1-carbonsäure, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Aus 2-Methylantrachinon-1-carbonsäure mit NH<sub>3</sub> u. Zn-Staub. Aus verd. Eg. blaßgelbe Nadeln, F. 212,5°. — 2-Methylantracen-1-carbonsäurechlorid. Aus der Säure mit SOCl<sub>2</sub>. — 2-Methylantracen-1-carbonsäureäthylester, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Aus dem Chlorid mit absol. A. am Rückflußkühler. Aus A. F. 87—90°. — 2-Methylantracen-1-carbonsäurephenylester, C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Aus dem Chlorid u. Phenol. Aus Bzl. blaßgelbe Nadeln, F. 137—140°. — 2-Methylantrachinon-1-carbonsäureäthylester. Darst.: 1. Aus dem Säurechlorid u. absol. A.; 2. aus dem Ag-Salz mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J u. 3. aus 2-Methylantracen-1-carbonsäureester durch Oxydation. Aus Bzl. blaßgelbe Krystalle vom F. 144—145°. — 2-Methylantrachinon-1-carbonsäurephenylester. Durch Oxydation von 2-Methylantracen-1-carbonsäurephenylester. Aus Bzl., Essigester u. A. blaßgelbe Nadeln, F. 218—219°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1295—1301. 1/5. Dresden, Techn. Hochsch.)

POETSCH.

John B. Cloke. Die Bildung von Pyrrolinen aus  $\gamma$ -Chlorpropyl- und Cyclopropylketiminen. DE BOOSERÉ (C. 1923. III. 1161) berichtete über die Bldg. von Äthylcyclopropylketimin u. seines Hydrochlorids neben anderen Prodd. bei der Einw. von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr auf  $\gamma$ -Chlorbutyronitril. Ketimine reagieren n. mit



W. unter Bldg. der entsprechenden Ketone u. NH<sub>3</sub>. Gewöhnlich wird diese Umwandlung durch Säuren beschleunigt. DE BOOSERÉ berichtete nun, daß Äthylcyclopropylketiminhydrochlorid bei Einw. von k. u. selbst von h. W. nach einigen Minuten nicht verändert wird. Diese Feststellung ist besonders in bezug auf eine spätere Beobachtung bemerkenswert, daß diese Verb. von h. NaOH-Lsg. zers. wird unter Bldg. von NH<sub>3</sub> u. einem Geruch analog dem des Äthylcyclopropylketon. Unterss. ergaben, daß das beständige Äthylcyclopropylketimin in Wirklichkeit das isomere 2-Äthylpyrrolinsalz ist, das gegen W. vollständig beständig ist. Weiter fand der Vf., daß das wahre Cyclopropylketiminhydrochlorid eine mol. Umlagerung zu den Pyrrolinsalzen erleidet, wobei der unbeständige 3-atomige Ring geöffnet wird u. ein neuer, beständiger 5-atomiger Ring entsteht. Bei einem Vers. zur Darst. von Phenylcyclopropylketimin nach der Rk. von DE BOOSERÉ wurde  $\gamma$ -Chlorbutyronitril mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr behandelt. Das Additionsprod. wurde sowohl mit Säure-NH<sub>3</sub> u. Eis-NH<sub>4</sub>Cl als auch mit fl. NH<sub>3</sub> zers. Es wurde hauptsächlich festes 2-Phenylpyrrolinhydrochlorid neben wechselnden Mengen der freien Base u. anderen Prodd. erhalten. Es ist klar, daß 2-Phenylpyrrolinhydrochlorid von einer Umlagerung des Phenyl- $\gamma$ -chlorpropylketimin herrührt. Nach der Theorie muß Phenyl-MgBr zuerst n. mit  $\gamma$ -Chlorbutyronitril unter Bldg. von Cl-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-C(=NMgBr)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> reagieren, das bei vorsichtiger Zers. neben Beiprodd. das freie Ketimin Cl(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-C(=NH)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> geben muß. Solche Verb. zeigen aber



Neigung zur inneren Kondensation u. vorst. Verb. würde sich zum 2-Phenyl-1'-pyrrolinhydrochlorid umlagern. Vf. versuchte nun das nach dieser Theorie angenommene Zwischenprod., das Phenyl- $\gamma$ -chlorpropylketimin zu isolieren. Bei der angewendeten Methode gelang es nicht, das Ketimin in genügend reinem Zustande zu isolieren, um

es zu identifizieren. Daß diese Verb. aber gebildet wird, ergab sich daraus, daß das Brom-Mg-Deriv. bei der Hydrolyse Phenyl- $\gamma$ -chlorpropylketon gab, u. das unreine Ketiminhydrochlorid eine Geschwindigkeitskonstante für die Rk. mit W. von 0° ergab, die im Einklang mit dem aus früheren Unterss. berechneten Werte stand. Das freie 2-Phenylpyrrolin, das nach allen 3 Zers.-Methoden entsteht, bildet sich durch Einw. von  $\text{NH}_3$  auf das Hydrochlorid der Base, bei der Zers. ihres N-Brom-Mg-Deriv. u. bei der Eis- $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Methode bei Einw. von  $\text{NH}_3$  auf das Hydrolyseprod. des Ketimins, das Keton. Beim Studium des Hydrochlorids des Ketimins zeigte es sich, daß es ziemlich scharf bei ca. 104—105° schmolz, sich dann aber wieder verfestigte u. dann erst wieder



bei 195—200° fl. wurde. Dies beruht auf der Umlagerung zum isomeren Pyrrolinsalz. Alle anderen Cyclopropyl- u. Cyclobutylketiminhydrochloride besitzen dieselbe Eig. Bei der Dest. einer

Menge freien Ketimins, die etwas chlorhaltige Verb. enthielt, trat Umlagerung ein. Zur Vermeidung solcher Verluste wurde der Einfluß der Temp. u. der Ggw. des Hydrochlorids auf die Neigung der Verb. zur Umlagerung untersucht. Da eine Ringsprengung Temp.-Erhöhung verursacht, wurde bei diesen Arbeiten ein Chrom-Konstantan-Thermoelement verwendet. Ein Schenkel desselben wurde in die Probe eingetaucht, der andere in die gleiche Menge Vaselinöl. Die beiden Röhre wurden dann gleichmäßig in einem Bad erhitzt. Es ergab sich eine größere Neigung des Phenylecylpropylketiminhydrochlorids zur Umlagerung als der freien Base. Obgleich bei den angewendeten Bedingungen prakt. alles Ketimin in Pyrrolin umgewandelt wird, treten doch auch andere Rkk. auf. Am bemerkenswertesten ist die wahrscheinliche Bldg. von  $\text{NH}_3$  u. Diphenylcyclopropylecylpropylidenketisoketimid, welches wahrscheinlich eine ähnliche Ringsprengung erleidet.

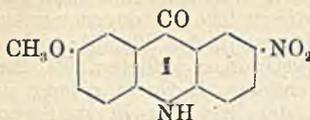
Versuche. *Cyclopropylecyanid*. Darst. aus  $\gamma$ -Chlorbutyronitril u.  $\text{NaOH}$  in

Ggw. von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Kp.<sub>749</sub> 133—134°. — 2-Phenylpyrrolin,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})$ . Aus  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  u.  $\gamma$ -Chlorbutyronitril (Kp.<sub>12</sub> 78—80° in Ä. Hydrochlorid.) — Phenyl- $\gamma$ -chlorpropylketimin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ . Darst. aus  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  u.  $\gamma$ -Chlorbutyronitril. Hydrochlorid, F. 85—88°. Reagiert leicht mit W. bei 0°. Mg-Br-Deriv.,  $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}(\text{NH})\text{MgBr}$ . Aus  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  u.  $\gamma$ -Chlorbutyronitril ohne Erhitzen. — Phenyl- $\gamma$ -chlorpropylketon. Beim Zers. vorst. Mg-Verb. mit HCl neben 2-Phenylpyrrolinhydrochlorid. Kp.<sub>3</sub> 120—121°; D.<sub>20</sub> 1,149;  $n_D^{20} = 1,55433$ . Semicarbazon,  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{ON}_3\text{Cl}$ . Farblose Krystalle, F. 136—137°. Längeres Erhitzen führt möglicherweise zur Bldg. von Carbamyl-1-phenyl-3-tetrahydroimidazin. Wird das Keton mit k. alkoh.  $\text{NH}_3$  u. das gebildete Prod. mit HCl behandelt, so entsteht 2-Phenylpyrrolinhydrochlorid. — Phenylcyclopropylketimin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NH})\text{CH}(\text{CH}_2)_2$ .

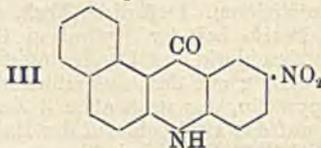
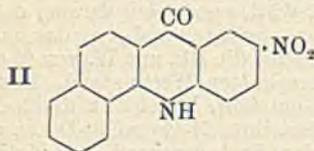
Aus  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  u. Cyclopropylecyanid (Kp.<sub>749</sub> 133—134°). Hydrochlorid. Geht leicht in das isomere Pyrrolin über. — 2-Äthylpyrrolinhydrochlorid. Aus  $\gamma$ -Chlorbutyronitril u.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  oder aus Cyclopropylecyanid u.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  über das Äthylcyclopropylketimin. Chloroplatinat, F. 179—180° unter Zers. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 1174 bis 1187. April. Chicago [Ill.], Univ.) KINDSCHER.

Wacław Lesniański, Studien über Synthesen von Verbindungen der Acridongruppe. Die Überführung von Diarylamin-o-carbonsäuren in die entsprechenden Acridone erfolgt zweckmäßiger als nach den bisher vorgeschlagenen Methoden durch Erhitzen mit überschüssigem  $\text{POCl}_3$ . Man erhält reine Prodd. u. verbraucht sehr wenig Kondensationsmittel, da sich das überschüssige  $\text{POCl}_3$  durch Dest. wiedergewinnen läßt. Bei der Darst. der Diarylaminocarbonsäuren aus Chlorbenzoesäuren u. Arylaminen in Ggw. von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  u. Cu hat sich Glycerin als Lösungsm. bewährt. — 4-Nitro-4'-meth.

*oxydiphenylamin-2-carbonsäure*,  $C_{14}H_{12}O_5N_2$ . Aus 10 g 2-Chlor-5-nitrobenzoesäure, 9 g p-Anisidin, 8 g  $K_2CO_3$  u. 0,1 g Kupferbronze in 25 cem Glycerin bei 140°. Hellgelbe Nadeln aus wss. Methanol. F. 230,5° (korr.). Wl. in Ä., Bzl., l. in A., Eg. K-Salz, Nadeln. — 2-Nitro-7-methoxyacridon,  $C_{14}H_{10}O_4N_2$



(I). 5,7 g der beschriebenen Carbonsäure werden mit 30 g  $POCl_3$  1 Stde. auf 115° erwärmt. Braungelbe, mkr. Nadeln aus Eg. durch W. F. 395° (korr.). L. in A., Eg., Nitrobenzol, fast unl. in Ä., Bzl. L. in alkoh. oder wss. KOH mit roter Farbe, unl. in W. u. Sodalsg. — 4-Nitro-4'-äthoxy-



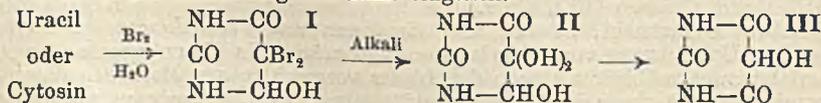
*diphenylamin-2-carbonsäure*,  $C_{15}H_{14}O_5N_2$ . Aus 2-Chlor-5-nitrobenzoesäure, p-Phenetidin,  $K_2CO_3$  u. Kupferbronze in Amylalkohol oder besser in Glycerin bei 140—150°. Bräunlichgelbe Krystalle aus verd. A., F. 213—214°. K-Salz, gelbe, blättrige oder haarfeine Krystalle.  $NH_4$ -Salz, hellgelbe Nadeln. — Aus 10 g Säure u. 75 g  $POCl_3$  bei 140° 2-Nitro-7-äthoxyacridon,  $C_{15}H_{12}O_4N_2$ , grünlichgelbe Nadeln aus Eg., F. 378° (korr., Zers.). Daraus mit  $H_2SO_4$  (2:1) bei 140° 2-Nitro-7-äthoxyacridon,  $C_{13}H_8O_4N_2$ , mkr. rote Krystalle aus Nitrobenzol, sublimiert bei ca. 360°, fast unl. in Ä., Bzl., zl. in A., ll. in Eg., Nitrobenzol. L. in h. Sodalsg. (rot) u. in wss. KOH (violett). — 5-Nitro-2- $\alpha$ -naphthylaminobenzoensäure,  $C_{17}H_{12}O_4N_2$ . Aus 7 g K-Salz der 2-Chlor-5-nitrobenzoesäure, 4,2 g  $\alpha$ -Naphthylamin, 5 g  $K_2CO_3$  u. etwas Kupferbronze in 50 cem Glycerin bei 140°. Anwendung von genügend  $K_2CO_3$  ist wesentlich. Braune Schuppen aus Eg. u. etwas W., F. 266° (korr.). Fast unl. in A., l. in Bzl., A., Eg. Aus 1,2 g u. 20 g  $POCl_3$  bei 110—120° 2'-Nitro-2,1-naphthacridon,  $C_{17}H_{10}O_3N_2$  (II), braune Nadeln aus Nitrobenzol, F. 382° (korr., Zers.), fast unl. in Bzl., Ä., A., l. in Eg., Nitrobenzol, unl. in wss. Alkali. — 5-Nitro-2- $\beta$ -naphthylaminobenzoensäure,  $C_{17}H_{12}O_4N_2$ . Aus 10 g Chlornitrobenzoesäure, 7 g  $K_2CO_3$ , 10 g  $\beta$ -Naphthylamin u. etwas Cu in Glycerin bei 150°. Hellgelbe Krystalle aus Eg. durch W., F. 284—285° (korr.). Aus 3,7 g u. 60 g  $POCl_3$  bei 110° 2'-Nitro-1,2-naphthacridon,  $C_{17}H_{10}O_3N_2$  (III), gelbe Nadeln aus Nitrobenzol, F. 440° (korr.). (Bull. Int. Acad. Polon. Sciences Lettres. Serie A. 1929. 81—88. Jan. Lemberg, Techn. Hochsch.)

OSTERTAG.

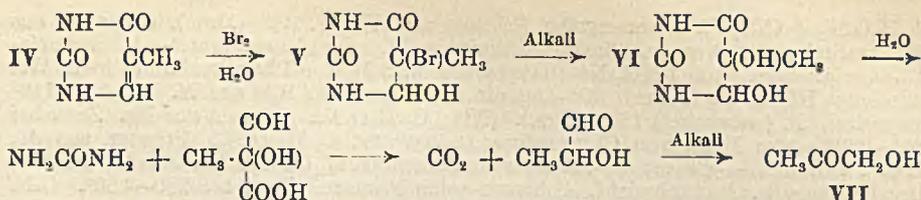
**Leon Marchlewski und Jadwiga Wierzuchowska**, *Absorption von ultraviolettem Licht durch einige Purinderivate und verwandte Substanzen*. (Vgl. C. 1929. I. 1831.) Guanin (2-Amino-6-oxypurin) (Darst. aus Hefenucleinsäure u. 10%ig.  $H_2SO_4$ ) zeigt in mit etwas NaOH versetztem W. 2 Bänder zwischen 2987 u. 2222 Å, Maxima 2460 u. 2744 Å. Adenin (6-Aminopurin) hat als Sulfat  $2C_5H_5N_5 + H_2SO_4 + H_2O$  ein starkes Band zwischen 2973 u. 2162 Å, Maximum 2606 Å. Harnsäure hat in einer 0,0144 g/l enthaltenden wss. Lsg. zwei Bänder zwischen 3137 u. 2280 Å. Barbitursäure absorbiert in W. selektiv zwischen 2747 u. 2370 Å u. befolgt das BEERSche Gesetz nicht. Allantoin (F. 231°), Alloxan, Alloxanthin, Parabansäure u. Harnstoff zeigen keine selektive Absorption. (Bull. Int. Acad. Polon. Sciences Lettres. Serie A. 1929. 65—79. Jan.)

OSTERTAG.

**Henry H. Harkins und Treat B. Johnson**, *Untersuchungen über Pyrimidine*. CV. Ein neuer Nachweis von Thymin und 5-Methylcytosin in Gegenwart von Uracil und Cytosin. (CIV. vgl. C. 1929. I. 2537.) WHEELER u. JOHNSON (Journ. biol. Chemistry 3 [1907]. 183) konnten zeigen, daß Uracil oder Cytosin bei der Behandlung mit Bromwasser u. dann mit Alkali folgende Rkk. eingehen.



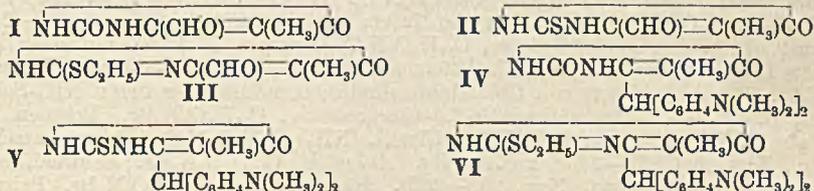
Die gebildete Dialursäure (III) ist durch ihre Eig. charakterisiert, mit  $Ba(OH)_2$  ein purpurrotes, unl. Ba-Salz zu geben. Thymin (IV) gibt kein rotes Ba-Salz, reagiert aber mit Bromwasser u. Alkali u. darauffolgender Hydrolyse in folgender Weise:



Thymin wird in wss. Lsg. mit einem Überschuß an Br<sub>2</sub> behandelt u. der Br<sub>2</sub>-Überschuß wird hierauf durch Kochen der Lsg. vertrieben. Dann wird Ba(OH)<sub>2</sub> im Überschuß zugesetzt u. die Lsg. destilliert. Im Destillat wird VII nach BAUDISCH (Biochem. Ztschr. 89 [1918]. 279) nachgewiesen. Da *Uracil* u. *Cytosin* bei gleicher Behandlung das rote Ba-Salz der *Dialursäure* fast quantitativ geben, so können sie leicht in der Thymin enthaltenden Lsg. nachgewiesen werden. *5-Methylcytosin* gibt hierbei dasselbe Endprod. wie Thymin. Mittels dieses Verf. können diese beiden Pyrimidine noch in Mengen von 1 mg nachgewiesen werden. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 1237—42. April. New Haven [Connect.], Univ.)

KINDSCHER.

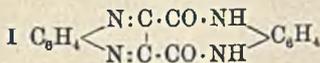
**Treat B. Johnson**, *Untersuchungen über Pyrimidine. CVI. Leukobasen einer neuen Klasse von Farbstoffen, die den Pyrimidinring enthalten.* (CV. vgl. vorst. Ref.) Vff. kondensierten die Aldehyde I, II u. III mit *Dimethylanilin* in Ggw. von ZnCl<sub>2</sub> zu den entsprechenden Leukoverbb. IV, V u. VI, die Leuko-Pyrimidinmalachitgrüne sind. Es sind farblose Verbb., die in saurer Lsg. durch Oxydation l. Farbstoffe geben, die Seide schön anfärben.



Versuche. *p*-2-Tetramethyldiaminodiphenyl-2-thiothyminylmethan, C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>ON<sub>4</sub>S (V). Aus 2-Thiothyminaldehyd u. Dimethylanilin (100%). Farblose Krystalle aus A., F. 212—214°. — *p*-2-Tetramethyldiaminodiphenyl-2-äthylmercaptothyminylmethan, C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>ON<sub>4</sub>S (VI). Aus III u. Dimethylanilin. Farblose Nadeln aus A., F. 218—219°. — *p*-2-Tetramethyldiaminodiphenylthyminylmethan, C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (IV). Aus I u. Dimethylanilin. Blättchen aus A., F. 197—198°. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 1274—76. April. New Haven [Connect.], Univ.)

KINDSCHER.

**Frederick Daniel Chattaway** und **William Gerald Humphrey**, *Die Einwirkung von o-Phenylendiaminen auf Dioxyweinsäure.* Die Bldg. von Chinoxalindicarbonsäuren durch Einw. von dioxyweinsäurem Na auf o-Phenylendiamin u. 3,4-Toluyldiamin (HINSBERG, LIEBIGS Ann. 237 [1887]. 353; Ber. Dtsch. chem. Ges. 27 [1894]. 2185) verläuft nicht so einfach, wie früher angenommen wurde. In wss. Lsg. reagieren zunächst 2 Moll. Diamin mit 1 Mol. Na-Dioxytartrat unter Bldg. von Chinoxalin-2,3-dicarbonsäure-o-phenylendiamid (I); das Na-Dioxytartrat ist swl. in W., ein etwaiger Überschuß bleibt unverändert in W. suspendiert. Die alkal. reagierende Rk.-Lsg. gibt



bei teilweiser Neutralisation mit HCl Krystalle von I; diese Verb. ist in neutraler Lsg. beständig, II. in k. verd. Alkali, woraus es durch eine zur Neutralisation ungenügende Säuremenge wieder gefällt wird, u. gibt mit h. verd. HCl (1:50) das o-Phenylendiaminsalz der Chinoxalin-2,3-dicarbonsäure, mit mäßig konz. HCl dagegen freie Chinoxalindicarbonsäure; die beiden letzteren Prodd. erhält man auch aus der Rk.-Lsg. durch schwaches Ansäuern mit HCl bzw. durch Einleiten von HCl-Gas. Vff. beschreiben außerdem einige Rkk. der Chinoxalindicarbonsäure u. die Einw. von p-Chlor- u. p-Brom-o-phenylendiamin auf Dioxyweinsäure. — *Chinoxalin-2,3-dicarbonsäure-o-phenylendiamid*, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (I). Aus 1 Mol. Na-Dioxytartrat u. 2 Moll. o-Phenylendiamin in W. bei 90°; man neutralisiert die filtrierte Lsg. teilweise durch langsamen Zusatz von 1 Mol. konz. HCl. Tafeln aus W., F. 184° (Zers.). Sll. in h. W. Ansäuern der Rk.-Lsg. mit 4 Moll. konz. HCl gibt das o-Phenylendiaminsalz der Chinoxalin-2,3-dicarbonsäure,

$C_{10}H_9O_4N_2 + C_6H_8N_2$ , citronengelbe Prismen aus W., F. 186° (Zers.), das auch aus Chinoxalindicarbonsäure u. Phenylendiamin in W. oder A. entsteht. — *Chinoxalin-2,3-dicarbonsäure*. Aus 1 Mol. Na-Dioxytartrat u. 2 Moll. o-Phenylendiamin in h. W.; man leitet HCl in die filtrierte Rk.-Lsg. ein. Prismen mit 2 H<sub>2</sub>O aus W. Wird bei 110° wasserfrei. F. (wasserfrei) 190° (Zers.).  $(NH_4)_2C_{10}H_9O_4N_2$ . Prismen aus Eg. Zers. bei 220—230° unter Bldg. von Chinoxalin. *Diäthylester*,  $C_{14}H_{13}O_4N_2$ . Prismen aus A., F. 83°. Sll. in A. — *Chinoxalin-2,3-dicarbonsäureanhydrid*,  $C_{10}H_7O_3N_2$ . Aus Chinoxalindicarbonsäure u. Acetanhydrid. Schwach gelbe Prismen. Zers. bei 250—260°. Gibt in Bzl. suspendiert mit trockenem NH<sub>3</sub> *Chinoxalin-2,3-dicarbonsäuremonoamid*,  $C_{10}H_7O_3N_3$ , Prismen aus A., F. 190—195° (Zers.), zll. in A., aus Eg. Prismen mit 1 Mol. Essigsäure, die bei ca. 100° entweicht. — *Chinoxalin-2,3-dicarbonsäureimid*,  $C_{10}H_5O_2N_3$ . Aus dem Monoamid bei 185—205°. Schwach gelbe Prismen aus Eg. Zers. bei ca. 260°. Zwl. in Eg. — *Acetylverb. des Imids*,  $C_{12}H_7O_3N_3$ . Durch Umkrystallisieren des Monoamids aus Acetanhydrid. Blättchen. Zers. bei ca. 220°. — *Chinoxalin*. Aus dem NH<sub>4</sub>-Salz der Dicarbonsäure bei 220—240°. Federige Nadeln, F. 27°. Kp. 225—226°. Ausbeute 30%. *Tetrachlorojodid*,  $C_8H_8N_2 + HJCl_4$ . Aus Chinoxalin in konz. HCl u. einer durch Einleiten von Cl<sub>2</sub> in eine Suspension von Jod in HJ hergestellten HJCl<sub>4</sub>-Lsg. Hellgelbe Tafeln aus Eg., F. 125—130° (Zers.). Gibt beim Aufbewahren kein Halogen ab. — *6-Chlorchinoxalin-2,3-dicarbonsäure-p-chlor-o-phenylendiamid*,  $C_{10}H_8O_4N_2Cl_2$  (analog I). Aus p-Chlor-o-phenylendiamin. Gelbe Tafeln aus W., F. 207° (Zers.). Zwl. in W. — *6-Bromchinoxalin-2,3-dicarbonsäure-p-brom-o-phenylendiamid*,  $C_{10}H_8O_4N_2Br_2$ . Aus p-Brom-o-phenylendiamin. Gelbe Tafeln aus W., F. 199° (Zers.). — *6-Chlorchinoxalin-2,3-dicarbonsäure*,  $C_{10}H_5O_4N_2Cl$ . Tafeln mit 2 H<sub>2</sub>O aus W.; bei 110° wasserfrei. F. (wasserfrei) 175° (Zers.).  $(NH_4)_2C_{10}H_5O_4N_2Cl$ . Nadeln aus Eg., Zers. 215—225°. *Anhydrid*,  $C_{10}H_3O_3N_2Cl$ . Schwach gelbe Tafeln aus Acetanhydrid, Zers. 235—240°. Gibt mit sd. A. den *Monoäthylester*,  $C_{12}H_9O_4N_2Cl$  (Prismen, F. 159°), mit sd. alkoh. HCl den Diäthylester  $C_{14}H_{13}O_4N_2Cl$ , Tafeln aus wss. A., F. 60°. — *6-Chlorchinoxalin*,  $C_8H_5N_2Cl$ . Durch Erhitzen von Chlorchinoxalindicarbonsäure oder deren NH<sub>4</sub>-Salzen Nadeln, F. 60°. — *6-Bromchinoxalin-2,3-dicarbonsäure*,  $C_{10}H_5O_4N_2Br$ . Prismen mit 2 H<sub>2</sub>O aus W. Bei 110° wasserfrei; F. 172° (Zers.).  $(NH_4)_2C_{10}H_5O_4N_2Br$ . Prismen aus Eg., aus Eg., Zers. bei 235—240°, zwl. in Eg. *Anhydrid*,  $C_{10}H_3O_3N_2Br$ . Schwach gelbe Prismen aus Acetanhydrid. Zers. 235—245°. *Monoäthylester*,  $C_{12}H_9O_4N_2Br$ . Prismen aus A., F. 161°. Sll. in A. *Diäthylester*,  $C_{14}H_{13}O_4N_2Br$ . Prismen aus wss. A., F. 69°. — *6-Bromchinoxalin*,  $C_8H_5N_2Br$ . Nadeln aus W., F. 56°. Ll. in W. — *Pyrazintetracarbonsäure*,  $C_8H_4O_8N_2$ . Aus Chinoxalin-2,3-dicarbonsäure u. deren 6-Chlor- oder 6-Bromderiv. u. KMnO<sub>4</sub> in alkal. Lsg. Tafeln mit 2 H<sub>2</sub>O aus W. F. (wasserfrei) 205°.  $K_2C_8H_2O_8N_2$ . Prismen aus W. *Tetraäthylester*,  $C_{16}H_{20}O_8N_2$ . Prismen aus A., F. 104°. Ll. in A. (Journ. chem. Soc., London 1929. 645—51. April. Oxford, Queens Coll.)

OSTERTAG.

Beilsteins Handbuch der organischen Chemie. 4. Aufl. 1. Ergänzungswerk, d. Literatur von 1910—1919 umfassend. Hrgs. von d. Deutschen Chemischen Gesellschaft. Bearb. von FRIEDRICH RICHTER, Bd. 2. Als Ergänzung d. 2. Bds. d. Hauptwerkes. Berlin: J. Springer 1929. (X, 355 S.) gr. 8°. Lw. nn. M. 70.—

J. Kopp, Etudes sur les 1—4 diphenylpyrazolones. Strasbourg: éditions universitaires de Strasbourg 1929. (64 S.) 8°.

## E. Biochemie.

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

W. Zaleski und A. Kucharkowa, *Über die fermentative Oxydation der Oxalsäure durch höhere Pflanzen*. Die ersten Verss. zur Aufklärung der fermentativen Oxydation der Oxalsäure bei höheren Pflanzen wurden von PALLADIN u. LOWTSCHEWSKAJA unternommen (Iswjestja Akad. Nauk 1916), wobei sie die Verss. von ZALESKI u. REINHARD (Biochem. Ztschr. 33 [1912]. 449) bestätigten u. fanden, daß Weizenkleie nicht nur die freie Säure, sondern auch die oxalsäuren Salze oxydiert. Verss., den O durch andere H-Akzeptoren, wie Methylenblau u. Nitrate, zu ersetzen, führten bei der Oxalsäureoxydation zu keinen Ergebnissen; auch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> war wirkungslos. Die Oxydation durch Luft wurde stark behindert durch Pyrogallol u. Hydrochinon. Zu anderen Resultaten kam OPPENHEIMER (Fermente u. ihre Wrkkg. Band 2. 1725). Zwecks Aufklärung der Wrkkg. der sog. *Oxalase* haben Vff. neue Verss. angestellt, indem

sie Weizenmehl mit den zu untersuchenden Stoffen verrührt u. über das Gemisch CO<sub>2</sub>-freie Luft geleitet haben. Die Verss. ergaben ebenfalls, daß Methylenblau den O nicht zu ersetzen vermag; der Farbstoff wirkte auch nicht katalysierend auf die O-Oxydation der Oxalsäure. Das gleiche gilt von Salpeter. — H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (in Ggw. von HCN) ist zunächst ohne Einfluß auf die Oxalsäureoxydation durch Mehl, später zeigt er eine negative Wrkg. *Athylurethan* u. *HCN* hinderten nicht die Oxalsäureoxydation durch Mehl. *Phenol* ist ohne Einfluß. *Hydrochinon* hinderte die Oxalsäureoxydation stark. *Chinon* ist in Abwesenheit von O nicht imstande, Oxalsäure zu dehydrieren. *Hydrochinon* u. *KJ*, die die Oxydation der Oxalsäure abschwächen bzw. erdrücken, gehören zu den sog. *Antioxygenen*. — Aus den Verss. folgt, daß die Oxydation der Oxalsäure mit Weizenmehl nicht durch akt., sondern durch molekularen O bewirkt wird. Trotz dieses Befundes nehmen Vf. an, daß die Oxydation der Oxalsäure mit Mehl auf der Wrkg. von Katalysatoren beruht, die ähnlich wirken wie die Dehydrasen von WIELAND. Die Frage, ob es sich um eine typ. *Oxalodehydrase* handelt, konnte nicht entschieden werden, wahrscheinlich liegt aber eine solche vor. Verss., die Oxydation von *Ameisensäure*, *Essigsäure* u. a. in Weizenmehl durchzuführen, waren ergebnislos. (Ukrain. chem. Journ. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal] 3. Wiss. Teil. 139—52. 1928. Charkow.)

SCHÖNFELD.

W. Grassmann, H. Dyckerhoff und O. v. Schoenebeck, *Über die enzymatische Spaltbarkeit der Protin-Peptide*. (Vorl. Mitt.) Prolyglycin u. Prolyglycylglycin, die nach bekannten Methoden über die entsprechenden  $\alpha, \delta$ -Dibromvalerylverb. erhalten wurden, unterscheiden sich in ihrem Verh. gegenüber rohen Peptidasegg. nicht wesentlich von den Peptiden anderer Aminosäuren. Sie werden durch Glycerinextrakt aus Darmschleimhaut kräftig, weniger gut durch Pankreasauszug u. rohes Hefeautolysat gespalten. Auch trypsinfreies Darmerepsin zerlegte beide Peptide rasch. Dagegen zeigten sich die gereinigten Trockenpräparate der Dipeptidase u. der Polypeptidase aus Hefe u. Darm, ebenso die Präparate des Pankreastrypsins u. der Hefeproteinase sowie aktiviertes Papain völlig oder so gut wie vollständig wirkungslos gegenüber beiden Substraten. Vf. folgern, daß das für die Hydrolyse der Prolypeptide verantwortliche Enzym mit keiner der bisher beschriebenen Peptidasen der Hefe u. des Darmes zu identifizieren ist. Spezifität u. Wirkungsweise des neuen Enzyms bedürfen jedoch noch der genauen Kennzeichnung. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1307—10. 1/5. München, Bayer. Akad. d. Wissensch.)

WEIDENHAGEN.

M. Bridel und M. Desmarest, *Über die Eigenschaften eines vor 23 Jahren hergestellten Emulsins*. (Bull. Soc. Chim. biol. 10. 1056—60. Sept./Okt. 1928. — C. 1928. II. 1889.)

OPPENHEIMER.

M. F. Lucas Keene und E. E. Hewer, *Verdauungsfermente des menschlichen Foetus*. Im Magen u. Darm finden sich folgende Fermente bei bestimmtem Alter des Foetus: Pepsin 16. Woche, Rennin 19. Woche, Trypsin 16. Woche, Erepsin 16. Woche, Magensalzsäure findet sich in der 19. Woche. Kohlehydratspaltende Fermente finden sich relativ spät: Speichelamylase, Lactase erst in der 40. Woche, Pankreasamylase, Invertase, Maltase selten um die 25. Woche. Pankreaslipase ist erst in der 32. Woche vorhanden. (Lancet 216. 767—69. 13/4. London, School of Medicine for Women.)

MEIER.

A. Peluffo, *Lipasewirkung des Speichels*. Stalagmometr. Nachweis der Lipasewrkg. des Menschen- u. Hundespeichels. NaF, Thymol hebt die lipat. Wrkg. auf. HgCl<sub>2</sub> hemmt das Ferment nicht. Die Wrkg. kommt nur zwischen p<sub>H</sub> = 6 u. 9 zustande. Bei 65° wird die Lipase des Speichels zerstört. Sie ist chininresistent. (Gegensatz zur Pankreaslipase.) (Compt. rend. Soc. Biologie 100. 115—16. 18/1. Rosario, Physiol. Inst. d. med. Fak.)

OPPENHEIMER.

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

D. Fehér, *Einige Bemerkungen zu meiner Arbeit „Untersuchungen über die Kohlenstoffernährung des Waldes.“* Korrektur der früher (vgl. C. 1927. I. 1491) angegebenen Formel u. Werte, wodurch die Resultate für die Bodenatmung eine Dezimale nach links zu verschieben sind. Die biolog. Folgerungen werden dadurch nicht berührt. (Biochem. Ztschr. 194. 213—14. 1928. Sopron.)

OPPENHEIMER.

P. Freundler, *Über die Entwicklung von Jod bei Laminarien*. Auseinandersetzung mit DANGEARD (C. 1928. I. 2949. 3083). (Bull. Soc. Chim. biol. 10. 1123—28. Sept./Okt. 1928.)

OPPENHEIMER.

**René Dubos**, *Oxydation und Reduktion in sterilen Bakteriennährböden*. Colorimetr. Best. der Red. von Farblsgg. durch sterile Bouillon unter Vaselineabschluß. Die Bouillon wurde z. T. durch Kochen luftfrei gemacht. Als Indicatoren dienen verschiedene Indophenolfarbstoffe, Methylenblau, Janusgrün, die Mono-, Di-, Tri- u. Tetrasulfonate des Indigos u. einige andere Farbstoffe. Das Red.-Potential der geprüften Bouillon entspricht reduziertem Indigosulfonat ( $rH = 10$ ). Die maximale Red. verschiedener Indicatoren verläuft entsprechend äquimolaren Konz. Falls daher mehrere voneinander unabhängige reduzierende Systeme vorhanden sind, müssen sie dasselbe Potential haben. Die Prozesse sind reversibel u. beruhen wohl nicht auf dem Vorhandensein von Zucker. (Journ. exp. Med. 49. 507—23. 1/3. New York, Hosp. ROCKEFELLER INST.) SCHNITZER.

**F. Silberstein und F. Rappaport**, *Eine Methode zur Bestimmung der Atmung von Bakterien-, Gewebeskulturen und überlebenden Zellen*. Unterss. über Gaswechsel von *Cholera vibriionen* u. Kulturen von *Retinaepithel* mit der Apparatur von VAN SLYKE. Als Medium diente steril hergestellte Hämoglobinlg., deren O<sub>2</sub>-Verbrauch in Leerverss. vorher ermittelt wurde. Es zeigte sich, daß der O<sub>2</sub>-Verbrauch von Bakterien von der Anzahl atmender Keime u. der Versuchsdauer abhängig ist. Dasselbe zeigte sich bei der Gewebeskultur. Die Arbeit enthält wichtige method. Angaben. (Biochem. Ztschr. 204. 439—47. 14/1. Wien, Inst. allg. u. exp. Pathol.) SCHNITZER.

**A. Saslawsky und S. Chait**, *Über den Einfluß der Konzentration des Natriumchlorids auf einige biochemische Prozesse in den Limanen*. Trockener Limanenschlamm wurde auf Red. (Schwärzung) u. Oxydation von H<sub>2</sub>S durch Schwefelbakterien bei verschiedenen Konz. von NaCl untersucht. Entsprechend dem Salzgeh. der Solen ist das Maximum der Red. bei hohen NaCl-Konz. u. zwar um so höheren, je höher die Solen konzentriert sind. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. II. Abt. 77. 18—21. 15/2. Odessa, Inst. f. Volksbildung.) SCHNITZER.

**J. Ziemięcka**, *Die Bedeutung des Phosphors bei der Assimilation des freien Stickstoffs*. II. Auf Grund von Unterss., die mit Hilfe elektiver Nährböden nach WINOGRADSKI ausgeführt wurden, kommt Vf. zum Schluß, daß zwischen der Assimilation des freien N u. der Menge des durch den Azotobacter verbrauchten P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> keine feste Beziehung besteht. Nichtsdestoweniger ist der Einfluß des P auf die Assimilation des freien N sehr bedeutend. Mit der Abnahme der P-Menge wird seine Ausnutzung für den Prozeß der Bindung des freien N immer ökonomischer. So bindet der Azotobacter in Ggw. von 1 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> aus leicht zugänglichen P-Quellen (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) bei Überschuß von Mannit 7 mg freien N, bei 10,5 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> werden auf 1 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nur 2 mg N gebunden, u. bei 26 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wird auf 1 mg verbrauchten P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> weniger als 1 mg N gebunden. Die minimale Menge von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in Form l. Phosphats, die durch den Azotobacter zur Bindung von 20 mg N auf 2 g zersetzten Mannit verbraucht wurde, beträgt 9,39 mg. Schwer l. Phosphate, nämlich Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, sowie auch im Thomasmehl enthaltene Phosphate können vom Azotobacter im gewissen Maße zum Assimilationsprozeß ausgenutzt werden. Nach Orientierungsverss. vom Vf. (Dauer 10 Tage) kann der Azotobacter bei großem Überschuß an diesen P-Quellen aus Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 5—6% u. aus Thomasmehl gegen 7% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> verbrauchen. In Verss. auf ausgetrockneten Böden bei 2-tägiger Dauer des Vers. erwiesen sich die genannten Formen der Phosphate für den Azotobacter als unzugängliche P-Quellen. (Roczniki Nauk Rolniczych I Leśnych 21. 231—45. 20/2. Posen, Univ., Inst. f. Bodenkunde.) GOINKIS.

**J. Ziemięcka**, *Bestimmung des Bedarfs der Böden an löslichen Phosphaten mit Hilfe der Methode der plastischen Platten*. III. (II. vgl. vorst. Ref.) Es wird mit Hilfe der Methode der plast. Platten der Einfluß der Menge l. Phosphate im Boden auf die Aktivität des Azotobacters darin festgestellt. Dagegen hat die Menge l. P-Verbb. keinen Einfluß auf das Auftreten des Azotobacters in Böden. In an l. P armen Böden stimuliert die Zugabe l. P-Verbb. die Entw. des Azotobacters. Es wird weiter eine starke prozentuelle Übereinstimmung zwischen den Resultaten der mikrobiolog. u. der chem. Methode zur Best. des Bedarfs der Böden an leicht l. P-Verbb. festgestellt. Im speziellen kann die Azotobacterprobe von Bedeutung sein für Diagnosen bei Böden, die an der Grenze zwischen an l. P-Verbb. chem. armen u. an diesen Verbb. reichen Böden liegen. In diesen Fällen gibt die Rk. des lebenden Organismus ein sichereres Kriterium als die chem. Analyse. Die Azotobacterprobe kann nur auf nicht sauren Böden verwendet werden. Denn die Rk. des Bodens ist von großer Wichtigkeit für die Entw. des Azotobacters im Boden. Die Unters. der Boden nach dieser Methode

muß in frisch genommenen Bodenprübchen stattfinden. (Roczniki Nauk Rolniczych I Leśnych 21. 267—82. 26/2. Posen, Univ. Inst. f. Bodenkunde.) GOINKIS.

Mollie Grace White und John James Willaman, *Biochemie der Pflanzenkrankheiten*. X. Vergärung von Pentosen durch *Fusarium lini*. In anorgan. Nährsg. u. Pentosen als C-Quelle wird Xylose am meisten verbraucht, dann Arabinose u. wenig Rhamnose. Xylose wird im wesentlichen vergoren, das Wachstum ist bei Arabinose am meisten ökonomisch. (Biochemical Journ. 22. 583—91. 1928. Univ. of Minnesota, Div. of Agricult. Biochem.) MEIER.

Mollie Grace White und John James Willaman, *Biochemie der Pflanzenkrankheiten*. XI. *Fusarium lini* und die Brenztraubensäuretheorie der alkoholischen Gärung. (X. vgl. vorst. Ref.) Bei der Unters. der Wrkg. von Intermediärprodd. der Zuckerspaltung u. verwandten Substanzen auf das Wachstum von *Fusarium lini* ergab sich, daß bei Oxymethylglyoxal u. Aceton starkes Wachstum erfolgte, während das Wachstum bei Brenztraubensäure u. Dioxyceton geringer war. A. wurde in den Kulturen nicht gebildet, bei Brenztraubensäure war starke CO<sub>2</sub>-Bldg. vorhanden. (Biochemical Journ. 22. 592—95. 1928.) MEIER.

Julius Renning, *Über kochbeständige Heferasen*. (Vorl. Mitt.) Entgegen den in der Literatur vorhandenen Angaben, wonach die meisten Hefen schon durch relativ geringe Wärmegrade abgetötet werden, fand Vf., daß die im Handel erhältlichen sog. Südweihenfen bzw. ihre Sporen die Erhitzung überstehen, welche notwendig ist, um den von ihnen in einer 30—35<sup>o</sup>/<sub>10</sub>ig. nährkräftigen Zuckerlsg. gebildeten A. abzudestillieren. Die neue Gärung trat regelmäßig wieder ein, wenn die im Dest.-Rückstand verbliebene Hefe mit neuer steriler Zuckerlsg. versetzt wurde. Die Manipulationen wurden so vorgenommen, daß eine Infektion der Lsgg. als ausgeschlossen gelten kann. Es bleibt somit nur die Möglichkeit, daß die zweite Gärung durch Hefezellen veranlaßt wird, die sich aus den kochbeständigen Sporen der Ausgangshefe gebildet haben. Die Bldg. thermostabiler Sporen scheint auch bei anderen Hefen vorzukommen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1267—70. 1/5.) WEIDENHAGEN.

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

Vladimir Korenchevsky, *Geschlechtsdrüsen und Stoffwechsel*. V. Der Einfluß der Lipoidextrakte von Hoden und Prostata auf den Stickstoffumsatz und die Entwicklung der Geschlechtsorgane bei Ratten. (IV. vgl. C. 1926. I. 2374.) Bestimmte Fraktionen der A.-Ä.-Extrakte von Hoden u. Prostata des Stiers erhöhen in 50% der Verss. die N-Ausscheidung bei n. Kaninchen, nicht bei schilddrüsenlosen. Das Wachstum der Geschlechtsorgane wird bei Ratten nicht angeregt. (Biochemical Journ. 22. 482—90. 1928. London, Lister Inst.) MEIER.

Vladimir Korenchevsky und Marjorie Schultess-Young, *Geschlechtsdrüsen und Stoffwechsel*. VI. Der Einfluß von wasserlöslichen, durch Fraktionierung bei verschiedenem isoelektrischen Punkt gewonnenen Extrakten aus Hoden und Prostata auf Stickstoffumsatz von Kaninchen und Entwicklung der Geschlechtsorgane bei Ratten. (V. vgl. vorst. Ref.) Es werden Fraktionen aus Stierhoden u. Prostata durch Fällung mit NaCl bei verschiedenem pH hergestellt, sie wirken ähnlich wie die Lipoidextrakte steigend auf den Stickstoffumsatz, verhindern aber die Atrophie der Geschlechtsorgane nach Exstirpation der Geschlechtsdrüsen nicht. (Biochemical Journ. 22. 491—503. 1928. London, Lister Institut.) MEIER.

Ernst Laqueur, P. C. Hart und S. E. de Jongh, *Über weibliches Sexualhormon, Menformon*. VII. Über die Wirkung von Ovarialhormon, im besonderen von Menformon per os, und über Bedeutung der Verteilung der Dosis. (Vgl. auch C. 1927. II. 1494.) Bei subcutaner Anwendung braucht eine Ratte zur Erzeugung der Brunst 4 Mäuseeinheiten Menformon. Die Maus braucht bei peroraler Anwendung ca. 40 Mäuseeinheiten, die Ratte ca. 600. Während subcutan die Wirksamkeit bei der Ratte relativ hoch ist, wird die Wirksamkeit bei oraler Zufuhr wesentlich geringer als dies bei der Maus der Fall ist. Bei jeder Tierart scheinen also für jede Applikationsart spezif. Bedingungen vorzuliegen. (Dtsch. med. Wehschr. 53. 1583—84. 1928. Amsterdam, Pharmako-therapeut. Labor.) MEIER.

Kensuke Uchida, *Experimentelle Untersuchungen über den Einfluß der vegetativen Nerven auf den Cholingehalt des Speichels*. A.-Auszug des tier. Speichels enthalten eine Substanz, die nach Acetylierung acetylcholinähnliche Wrkgg. am Froschherzen hat. Im Speichel nach Sympathicusreizung ist der Geh. an dieser Substanz ca. 10-fach so hoch wie im Speichel nach Vagusreizung. Da der Trockengeh. des

Sympathicuspeichels nur etwa 4-fach so hoch ist, wie der des Vagusspeichels, ist der Geh. des ersten an cholinähnlicher Substanz relativ höher. (Ztschr. ges. exp. Medizin 62. 671—77. 1928. Wien, Univ., Inst. für allg. u. exper. Pathol.) MEIER.

**G. Viale und J. Kurie**, *Der Einfluß des Thyreo-Parathyreoid-Systems auf die Hyperthermie nach Injektion von Adrenalin oder Salzlösungen*. Die Temp.-Steigerung, die nach Adrenalin- oder NaCl-Injektionen beim Hunde beobachtet werden kann, bleibt bei thyreo-parathyreoidektomierten Tieren aus. Wahrscheinlich sind die Epithelkörperchen oder deren Hormon, bzw. die nach ihrer Entfernung einsetzende Hypocalcämie mit den Beobachtungen über die Veränderungen im Wärmehaushalt in Zusammenhang zu bringen. (Compt. rend. Soc. Biologie 99. 2010. 4/1. Rosario, Physiol. Inst. d. med. Fak.) OPPENHEIMER.

**J. Watrin und P. Florentin**, *Vergleich der Insulin- und Thyroxinwirkung auf die endokrinen Drüsen*. Histolog. Veränderungen an den Genitaldrüsen nach Injektion der genannten Hormone zeigen, daß Insulin zu hyperplast. Rkk., Thyroxin zu degenerativen Anlaß gibt. (Compt. rend. Soc. Biologie 100. 111—13. 18/1. Nancy, Histolog. Lab. d. med. Fak.) OPPENHEIMER.

**O. Leyton**, *Die Anwendung von Insulin in Suspension*. Insulin kann in Castoröl suspendiert werden, ohne daß es sich auszentrifugieren läßt. 1 ccm Öl hält bis 100 Einheiten in Suspension. Bei subcutaner Injektion der öligen Suspension tritt eine längere Zeit dauernde Insulinwrkg. ein, die etwa so intensiv u. so lange anhaltend ist, wie wenn  $\frac{3}{4}$  der Insulindosis in 2 Injektionen einer wss. Lsg. mit mehreren Stdn. Intervall gegeben wird. (Lancet 216. 756—71. 13/4. London, London Hospital.) MEIER.

**E. Kaufmann**, *Insulinersatzmittel*. V. Mitt. *Über blutzuckersenkende Stoffe in Cerealien und Leguminosen*. (IV. vgl. C. 1928. II. 1455.) Aus Hafer-, Roggen-, Weizen-, Reiskleie u. aus den Schalen von Bohnen, Erbsen u. Linsen lassen sich Extrakte gewinnen, die bei peroraler u. intravenöser Zufuhr blutzuckersenkend auf hungernden Kaninchen hervorbringen. Extrakte werden gewonnen durch A.,  $\frac{1}{10}$ -n. HCl,  $\frac{1}{10}$ -n. Acetat u. nach Diastasespaltung u. alkoh. Hefegärung mit  $\frac{1}{10}$ -n. HCl u.  $\frac{1}{10}$ -n. Acetat. (Ztschr. ges. exp. Medizin 62. 147—53. Köln.) MEIER.

**E. Kaufmann**, *Insulinersatzmittel*. VI. Mitt. *Experimentelle Untersuchungen über die Wirkung der Mehlfrüchtelekuren bei Diabetes*. (V. vgl. vorst. Ref.) Die Cerealien u. Leguminosen werden von Diabetikern in der gleichen Reihenfolge besser oder schlechter vertragen wie ihre Extrakte blutzuckersenkende Wrkg. haben. Die Verträglichkeit dürfte also durch den Geh. an blutzuckersenkenden Stoffen bedingt sein. (Ztschr. ges. exp. Medizin 62. 154—59.) MEIER.

**E. Kaufmann**, *Insulinersatzmittel*. VII. Mitt. *Über die Wirkung des Jambulrindeneextraktes*. (VI. vgl. vorst. Ref.) Extrakte aus Cortex Syzygii Jambolani u. die Rinde selbst rufen bei Verfütterung geringe Blutzuckersenkung hervor. Einspritzung der Extrakte bewirkt Krämpfe bei höheren Dosen. Wird kurz vor dem Exitus Traubenzucker injiziert, so findet sich eine starke Vollpfröpfung der Leber mit Glykogen. (Ztschr. ges. exp. Medizin 62. 160—64. Köln.) MEIER.

**E. Kaufmann**, *Insulinersatzmittel*. VIII. Mitt. *Über antidiabetische Stoffe in Hefe und Hefenucleinsäuren*. (VII. vgl. vorst. Ref.) Aus Hefe läßt sich besonders nach vorheriger fermentativer Eiweißspaltung u. aus Na-Nucleinicum u. Hefenucleinsäure durch Extraktion mit HCl unter Erwärmen auf 20° ein Extrakt gewinnen, der blutzuckersenkende Wrkg. hat. (Ztschr. ges. exp. Medizin 62. 739—44. Okt. 1928. Köln.) MEIER.

**M. Royer und J.-C. Bertrand**, *Urobilin bei normalen oder ikterischen Neugeborenen*. (Vgl. ROYER, C. 1929. I. 419.) Mekonium enthält nur Biliverdin, nie Sterkobilin, das frühestens einige Tage nach der Geburt auftritt. Im Harn ist vom ersten Tage an Urobilin, das im Blut des Neugeborenen nie nachgewiesen werden konnte. Die im Stuhl der ikter. Neugeborenen gefundenen Gallenfarbstoffe unterscheiden sich von denen des n. Kindes nicht, aber die Urobilinurie ist gleich mit dem Ausbruch des Ikterus sehr stark, doch kommt es nie zur Bilirubinurie. (Compt. rend. Soc. Biologie 100. 130—32. 18/1. Buenos Aires, Physiol. Inst. d. med. Fak.) OPPENHEIMER.

**A. Koninkow**, *Der Erythrozyt als kolloidchemisches System*. III. *Permeabilität der Erythrozyten gegenüber Elektrolyten*. (II. vgl. C. 1927. I. 1608.) Die Erythrozyten sind sowohl für Anionen wie für Kationen permeabel. Neben gewöhnlicher Diffusion findet auch eine chem. Bindung der Ionen an die Körperchenproteine statt, hauptsächlich an das Hb. Bei  $p_H < 6,8$  reagiert mit dem Hb das Anion, bei  $p_H > 6,8$  das Kation des zugesetzten Salzes. Durch Unters. des Austausches von H- u. OH-Ionen

zwischen Erythrozyten u. Saccharoselsg. von verschiedenem  $p_H$  läßt sich die neutrale Rk. der Blutkörperchen bestimmen. Sie liegt beim isoelekt. Punkte des Hb ( $p_H = 6,8$ ). (Journ. exp. biol. u. Med. [russ.] 1927. 480—87. Chem. Bakt. Inst. Tula. Sep.)

SCHÖNFELD.

**A. Koninkow**, *Der Erythrozyt als kolloidchemisches System. IV. Über den Mechanismus der Hämolyse in hypotonischen Lösungen.* (III. vgl. vorst. Ref.) Die osmot. Resistenz der Erythrozyten ist gegenüber verschiedenen Salzen verschieden u. hängt von der Valenz ihrer Ionen ab. Hauptfaktor bei der Hämolyse ist der osmot. Zustand des Hb. Die osmot. Resistenz steigt mit zunehmender Alkalität u. erreicht ihr Maximum bei  $p_H = 9,0$ . Die in Saccharoselsgg. gemessene osmot. Resistenz der Erythrozyten hängt von der vorhergehenden Behandlung mit Salzen ab. Die Resistenz hängt also nicht vom Medium, sondern vom inneren Zustande der Erythrozyten ab. Der Erythrozyt ist ein System, bestehend aus 2 Gelen: Stroma u. Hb. Der osmot. Druck des Hb wird durch den Grad seiner Ionisierung bestimmt u. folgt dem DONNANSchen Gesetz. Hämolyse tritt ein, wenn das Hb aus dem Gel- in den Solzustand übergeht; es diffundiert dann in die umgebende Fl. durch das als Filter fungierende Stromagel. Der Einfluß des  $p_H$  u. der Valenz läßt sich so erklären, daß beide Faktoren den osmot. Druck des Hb beeinflussen u. der Übergang aus dem Gel- in den Solzustand bei einem bestimmten osmot. Druck stattfindet. Die Ionisation des Stromafilters wird durch die Ionisation der entsprechenden Proteine in entgegengesetzter Richtung beeinflusst. Beide Momente ergeben die summar. Kurve, die die Abhängigkeit der Resistenz der Erythrozyten vom  $p_H$  wiedergibt. Chem. Affinitätskräfte zwischen den Proteinen des Blutkörperchens nehmen augenscheinlich keinen Teil an der Hämolyse in hypoton. Lsgg. (Journ. exp. Biol. u. Med. [russ.] 1927. 488—502. Tula. Sep.)

SCHÖNFELD.

**Wade H. Brown**, *Calcium und anorganischer Phosphor im Kaninchenblut. IV. Einfluß der Lichtumgebung auf normale Kaninchen.* Unter Mitarbeit von **Marion Howard**. Gruppen von weißen, grauen u. schwarzen Kaninchen werden in diffusum Sonnenlicht, Neonlicht u. in der Dunkelheit unter sonst gleichen Bedingungen gehalten. Es treten primäre Veränderungen auf, die durch den Übergang vom Außenleben zum Aufenthalt im Laboratorium bedingt sind. Die Wrkg. der Dunkelheit zeigt sich meist in einer Erniedrigung des P u. relativ hohem Ca-Geh. des Blutes. (Journ. Exp. Med. 49. 103—26. 1/1. Labor. Rockefeller Inst. for Med. Res.) MEIER.

**H. Masamune**, *Salze und Blutzucker.* Subcutane Injektion von  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NaOOC}\cdot\text{CH}_3$  hat keine Wrkg. auf den Blutzucker, ebenso nicht  $\text{KCl}$ ,  $\text{KOO}\cdot\text{CH}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , dagegen bewirkt  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  deutliche Hyperglykämie u. Glykosurie. Alle  $(\text{NH}_4)_2$ -Salze der genannten Anionen rufen Hyperglykämie hervor. Die Stärke ist verschieden,  $\text{NH}_4\text{OOC}\cdot\text{CH}_3$  ist am schwächsten wirksam,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gleichstark, am meisten wirkt  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ . Nach Durchschneidung der Nerv. splanchnici ist nur die Wrkg. von  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  noch vorhanden.  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Mg}(\text{OOC}\cdot\text{CH}_3)_2$  rufen Hyperglykämie hervor, die nach Splanchnicusdurchschneidung erhalten bleibt.  $\text{Ca}^{++}$  ist von geringer Wrkg. Ein Antagonismus von  $\text{Ca}^{++}$  u.  $\text{Mg}^{++}$  ist nicht vorhanden. Die Blutzuckererhöhung ist unabhängig von Rk.-Veränderung des Blutes. (Fukuoka-Ikwadaigaku-Zasshi 20. 3 Seiten. Fukuoka, Kaiserl. Kyushu Univ., Med. chem. Inst. Sep.)

MEIER.

**H. Masamune**, *Welche Komponenten spielen bei der Blutzuckersteigerung durch subcutane Applikation der Ammoniumsalze eine Rolle?*  $\text{NH}_4\text{OOC}\cdot\text{CH}_3$  steigert schon in Dosen den Blutzucker, die noch keine Wrkg. auf die Alkalireserve ausüben, während bei  $\text{NH}_4\text{Cl}$  meist gleichzeitig eine Acidose auftritt.  $\text{CH}_3\text{COO}'$  hat keine Wrkg. auf den Blutzucker, so daß die Wrkg. von  $\text{NH}_4\text{OOC}\cdot\text{CH}_3$  nur auf  $\text{NH}_4'$ -Wrkg. bezogen werden kann. Auch subcutane Injektion von Ammoniakwasser bewirkt Hyperglykämie. (Fukuoka-Ikwadaigaku-Zasshi 20. 1 Seite. Sep.)

MEIER.

**Hajime Masamune**, *Nebenniere und Hyperglykämie durch Ammoniumsalze.* Nach beiderseitiger Nebennierenexstirpation ist die blutzuckersteigernde Wrkg. von  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  u.  $\text{NH}_4\text{OOCCH}_3$  vorhanden. Da sie nach beiderseitiger Splanchnicusdurchschneidung aufhört, muß die zentrale Reizung unabhängig von den Nebennieren direkt der Leber zugeführt werden können. Wird nur der linke Splanchnicus exstirpiert, so ist kurz nach der Operation 3—8 Tage keine Wrkg. der  $\text{NH}_4$ -Salze vorhanden, doch tritt sie ca. 19—36 Tage post operationem unverändert ein. Die Operation scheint also die Rk. des Organismus zu verändern, so daß längere Zeit abgewartet werden muß. (Fukuoka-Ikwadaigaku-Zasshi 20. 1 Seite. Sep.) MEIER.

**H. Masamune**, *Über den Mechanismus von Pilocarpinglykämie*. Die Hyperglykämie nach Pilocarpininjektion wird durch Durchschneidung der beiden Nervensplanchnici fast vollständig gehemmt, durch Ergotoxin gering gehemmt. Vagusdurchschneidung ändert an der Blutzuckererhöhung nichts. (Fukuoka-Ikwadaijaku-Zasshi 20. 1 Seite. Kaiserl. Kyushu Univ. Med. chem. Inst. Sep.) MEIER.

**Georges Fegler**, *Über die nach intravenöser Einführung einiger chlorierter Arsine auftretende durch Erregung der Vagusenden in der Lunge bedingte Veränderungen der Atmung und des Blutdrucks*. Die Verss. werden mit  $\text{ClCH—CHAsCl}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{AsCl}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsCl}_2$  u.  $(\text{ClCH—CH})_3\text{As}$  vorgenommen, von denen 0,003 g/kg Hunden intravenös injiziert wird. Es kommt zur vorübergehenden Apnoe u. Blutdrucksenkung. Vagotomie verhindert diese Effekte. Beide sind aber voneinander unabhängig. Der Atmungsstillstand bleibt bei voraufgehender Pilocarpininjektion aus, während die Blutdruckwrkg. nicht gestört wird. Die Injektion der entsprechenden nichtchlorierten Prodd. haben weder Apnoe, noch Blutdruckfall zur Folge. (Compt. rend. Soc. Biologie 100. 218—21. 25/1. Warschau, Allgem. pathol. Labor. der Veterin. Fak. d. Univ.) OPPENHEIMER.

**Georges Fegler**, *Über den chemischen Reizeffekt an den Lungen-Vagusendigungen nach intravenöser Injektion von leicht Chlor abgebenden Verbindungen*. (Vgl. vorst. Ref.) Mit Chlorameisensäuremono- u. -trichlormethylester werden genau die gleichen Wrkgg. beobachtet, wie mit den chlorierten Arsinen. Einatmung der Verbb. führt jedoch, was die Atmung betrifft, zu dem entgegengesetzten Effekt, nämlich zu einer Polypnoe. (Compt. rend. Soc. Biologie 100. 222—24. 25/1. Warschau, Allgem.-pathol. Labor. der Veterin. Fak. d. Univ.) OPPENHEIMER.

**W. Mac Kay**, *Beobachtungen über die Behandlung von zwei Fällen von Polycythaemia vera mit Phenylhydrazinhydrochlorid*. Durch Zufuhr von Phenylhydrazin wurde die Zahl der roten Blutkörperchen in relativ kurzer Zeit erniedrigt. Bilirubin im Blut u. Urobilin im Harn sprechen für vermehrten Zerfall, das hämatopoet. System scheint nicht gehemmt zu werden, da Jugendformen im Blut auftreten. Die Behandelten neigen zu Venenentzündung. (Lancet 216. 762—65. 13/4. Glasgow, Univ. Royal Infirmary.) MEIER.

**K. Ichikawa** und **T. Sasaki**, *Über die Beziehung zwischen der Blutgerinnungszeit, dem Fibrinogehalt des Blutplasmas und der Schilddrüse*. Die Blutgerinnungszeit ist bei mit Schilddrüsen gefütterten Kaninchen gegenüber der Norm verlängert, bei thyreoidektomierten Kaninchen verkürzt. Bei hyperthyreoiden u. hypothyreoiden Personen ist eine dieser Beobachtung entsprechende gleichsinne Veränderung der Blutgerinnungszeit festzustellen. Es gibt keinen Parallelismus zwischen der Blutgerinnungszeit u. dem Fibrinogeh. des Blutes. (Folia endocrinologica Japonica 3. Nr. 4. 35—36. 1927. Kyoto, Japan, I. Med. Kl., Univ.) WADEHN.

**Corbet Page Stewart** und **George Hector Percival**, *Untersuchungen über Calciumstoffwechsel*. II. *Der Calciumgehalt der Blutkörperchen, des Plasmas und des Serums*. Der Calciumgeh. des Nativplasmas ist ca. 10—20% höher als der des Serums. Citratplasma enthält eine geringere Ca-Menge als Nativplasma, wachsend mit der zugesetzten Citratmenge. Der diffusible Anteil von Plasma u. Serum scheint gleichgroß zu sein. Es wird deshalb geschlossen, daß bei der Gerinnung des Blutes eine nicht diffusible Ca-Verb. ausgefällt wird. Blutkörperchen enthalten nur sehr geringe Mengen Ca, ca. 0,3 mg-%. (Biochemical Journ. 22. 548—58. 1928. Edinburgh, Dep. of Med. Chem. Pharmacol. and Therapeutics.) MEIER.

**Corbet Page Stewart** und **George Hector Percival**, *Untersuchungen über Calciumstoffwechsel*. III. *Calcium und Blutgerinnung*. (II. vgl. vorst. Ref.) Wird die Blutgerinnung durch NaCl, NaF, Na-Citrat u. Na-Oxalat verhindert, so tritt bei Recalcification u. dadurch bedingter Gerinnung eine Erhöhung des nicht diffusiblen Ca ein. Ca-Ionen sind nicht für die Gerinnung notwendig. (Biochemical Journ. 22. 559—70. 1928.) MEIER.

**Paul H. Rossier**, *Die Veränderungen des isoelektrischen Punktes des Serums bei akuten infektiösen Erkrankungen*. Die isoelektr. Punkte des Serums werden während der Fieberperiode mehr u. mehr nach der sauren Seite verschoben. Maximal wird diese Erscheinung entweder kurz vor der Entfieberung oder während der Heilung. Meist wird der Normalwert erst nach Monaten mit dazwischenliegender negativer Phase erreicht. Diagnost. oder prognost. Schlüsse scheinen sich aus den Befunden nicht ableiten zu lassen. (Arch. Physique biologique 6. 129—38. 1927. Lausanne, Clinique Med. Univ. Sep.) MEIER.

**Hans J. Fuchs und E. Hartmann**, *Über proteolytische Fermente im Serum. X. Die Bedeutung des Komplements bei der Blutgerinnung. II.* (VIII. vgl. C. 1927. II. 944.) Durch Versetzen mit  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  u. Abzentrifugieren wird aus dem Plasma das Proserozym entfernt. Dies Plasma, das nicht mehr spontan gerinnt, hat auch seine Komplementwrkg. verloren. Die Substanz, die Gerinnung u. Komplementwrkg. bedingt, ist nicht artspezif. u. thermolabil. Stoffe wie Hirudin, Heparin, Novorudin, die gerinnungshemmend wirken, verhindern auch die Komplementwrkg. Die Verhinderung der Gerinnungsfähigkeit im Blute des Hämophilen geht mit einer Herabsetzung der Komplementwrkg. einher. Prothrombingeh. scheint also mit der Komplementfunktion eng verbunden zu sein. (Ztschr. Immunitätsforsch. exp. Therapie 58. 1—13. Breslau, Med. Klin. Physiol. Inst. Chem. Abt.) MEIER.

**Hans J. Fuchs**, *Über proteolytische Fermente im Serum. XII. Die Bedeutung des Komplements bei der Blutgerinnung. IV.* (Vgl. auch vorst. Ref.) Aus Plasma läßt sich in gleicher Weise wie durch  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  das Proserozym mit kolloid.  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Lsg. adsorbieren. Nach Durchleiten von  $\text{CO}_2$  u. Dialysieren des  $\text{MgCO}_3$  wird das Proserozym in der Lsg. erhalten. Das von Proserozym befreite Plasma ist ebenfalls komplementfrei. Auch dies so gewonnene Proserozym hat gerinnungsfördernde u. komplementäre Wrkg. (Ztschr. Immunitätsforsch. exp. Therapie 58. 14—22. Berlin, Serochem. Abt. Inst. A. v. Wassermann.) MEIER.

**K. Singer und O. Pöppelmann**, *Studien über die Gewebsatmung. V. Mitt. Über die Beteiligung des Eiweißes an der Gewebsatmung.* Überlebendes Gewebe hat einen in der Größenordnung ähnlichen  $\text{O}_2$ -Verbrauch wie lebende Tiere (vgl. GRAFE, REINWEIN u. SINGER, C. 1926. I. 1439). Auch die Beteiligung des Eiweiß an den Oxydationen bei der isolierten Gewebsatmung wie im lebenden Organismus ist annähernd gleich. Die Unterss. erstreckten sich auf Leber der verschiedensten Tierarten. (Biochem. Ztschr. 205. 63—70. 24/1. Rostock, med. Poliklin.) OPPENHEIMER.

**C. H. Thienes**, *Untersuchungen über die Wirkung des Nicotins auf das Wachstum weißer Mäuse.* Wachsenden Mäusen wird 2-mal täglich eine Dosis Nikotin injiziert die leichte Vergiftungssymptome, Erregungszustände usw. hervorruft. Um die gleiche Wrkg. zu erzielen, muß die Dosis mit dem fortschreitenden Wachstum so stark erhöht werden, daß eine Abnahme der Empfindlichkeit angenommen werden muß. Das Wachstum der Mäuse wird in keiner Weise durch diese Behandlung beeinflusst. (Amer. Journ. Hygiene 9. 500—04. 1929. März. Portland, Univ. of Oregon, Dep. of Pharmacol.) MEIER.

**Katharine H. Coward**, *Neue Vitaminforschung.* Zusammenfassender Bericht über die Ergebnisse der Vitaminforschung der letzten Zeit. (Pharmac. Journ. 121. 572—75. 15/12. 1928. (Vitamin Department of the Pharmacological Laboratories of the Pharmaceutical Society of Great Britain.) HIRSCH-KAUFFMANN.

**James E. Ackert und Lloyd A. Spindler**, *Vitamin D und Resistenz von Hühnern gegen Parasiten.* Bei Mangel an Vitamin D sind Hühner gegenüber der Infektion mit dem Darmparasiten *Ascaridia lineata* nicht weniger widerstandsfähig als n. Hühner. Die von den Parasiten ausgehenden Schädigungen, besonders Gewichtsabnahme, sind unter Vitamin-D-Mangel stärker. (Amer. Journ. Hygiene 9. 292—307. März 1929. Kansas State Agricultural Coll. Dep. of Zool.) MEIER.

**R. Fabre und H. Simonnet**, *Beitrag zum Studium der physikalischen und biologischen Eigenschaften der bestrahlten Sterine.* (Bull. Soc. Chim. biol. 10. 1100—1110. Sept./Okt. 1928. — C. 1928. II. 1119.) OPPENHEIMER.

**Geraldine Barry, Elizabeth Bunbury und Ernest Laurence Kennaway**, *Der Einfluß von Arsenik auf einige Oxydoreduktionssysteme.*  $\text{As}_2\text{O}_3$  hat in Konz. von 0,01% hemmende Wrkg. auf die Systeme Hypoxanthin-Xanthinoxidase, Acetaldehydkolloidales Pt, Acetaldehyd-Glycin-Phosphat. (Biochemical Journ. 22. 1102—11. 1928. London, Cancer Hospital Res. Inst.) MEIER.

**Jules Jeangros**, *Untersuchungen über die Permeabilität der Zellen. XIV. Mitt. Zur Frage der Ausscheidung der Zuckerarten durch die Speicheldrüsen.* Wird Kaninchen Zucker, Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose injiziert, so kommt es nicht zu einer Zuckerauscheidung durch die Speicheldrüsen, wenn auch durch die Niere Zucker ausgeschieden wird. Dies geschieht auch dann nicht, wenn durch Pilocarpin-injektion starke Speichelabsonderung hervorgerufen wird, oder durch Injektion von 0,9% NaCl-Lsg. Hydrämie gemacht wird. (Biochem. Ztschr. 200. 367—78. 1928. Bern, Physiol. Inst.) MEIER.

**Otto Beck**, *Untersuchungen über den Stoffwechsel des Kindes bei parenteraler Proteinkörperzufuhr. I. Die Veränderungen des Stoffwechsels bei parenteraler Proteinkörperzufuhr im Vergleich zum vorangegangenen Impffieber.* In 3 Stoffwechselversm. am Säugling wird gezeigt, daß die N-Stoffwechseländerung im infektiösen Fieber u. nach Proteinkörpertherapie nicht zu vergleichen sind. Die Veränderungen nach Proteininjektionen sind sehr wechselnd u. beeinflussen die N-Retention bald günstig, bald ungünstig. Nach der ersten Proteinzufuhr steigt der Säureüberschuß an u. die Harn-pH sinkt ab ins Acidot. Nach späteren Injektionen kommt es bald zu Acidose, bald zu Alkalose. Schließlich tritt eine Erschöpfung der Wrkg. ein. (Jahrb. für Kinderheilkunde 117. 140—71. 1927. Tübingen, Univ.-Kinderklinik. Sep.) PAAL.

**Otto Beck**, *Untersuchungen über den Stoffwechsel des Kindes bei parenteraler Proteinkörperzufuhr. II. Untersuchungen über Reizkörperinspritzungen (Aolan, Novoprotin, artieigenes Blut, Ringerlösung).* (I. vgl. vorst. Ref.) Die Proteinkörperwrkg. ist bei mit Impffieber vorbehandelten u. unvorbehandelten Kindern die gleiche. Nur geringe Wrkg. bei Novoprotin- resp. Bluteinspritzungen. Bei einem spasmophilen Kinde mit alkalot. Stoffwechsellage wurde durch Injektionen stets eine acidot. vorübergehende Verschiebung verursacht ohne entsprechende Veränderung der elektr. Erregbarkeit. (Jahrb. für Kinderheilkunde 119. 300—323. 1928. Tübingen, Univ. Kinderklinik. Sep.) PAAL.

**O. Beck**, *Untersuchungen über den Stoffwechsel des Kindes bei parenteraler Proteinkörperzufuhr. III. Mitt. Die Umstimmung des Fieberstoffwechsels durch Proteinkörpervorbehandlung.* (II. vgl. vorst. Ref.) Fortsetzung früherer Arbeiten (vgl. C. 1927. I. 1852). Durch vorausgehende Proteinkörpertherapie wird der Organismus so umgestimmt, daß im infektiösen Fieber die N-Ausfuhr absinkt, der  $\text{NH}_3$ -Koeffizient u. der Säureüberschuß sich verringern u. die Stoffwechselrk. sich ins Alkalot. verschiebt. (Jahrb. für Kinderheilkunde 122. 168. 1928. Tübingen, Univ. Kinderklinik. Sep.) PAAL.

**Harry Zwarenstein**, *Untersuchungen über Kreatinin- und Harnsäurestoffwechsel. II. Zufuhr von Eiweißkörpern und Aminosäuren und die stündliche Ausscheidung von Kreatinin und Harnsäure.* Die Zufuhr von Glycin oder Alanin (10—20 g) hat keinen Einfluß auf die stündliche Ausscheidung von Kreatinin u. Harnsäure, das gleiche gilt für Käse u. Eiweiß; erhöhte Harnstoffausscheidung zeigt die Eiweißassimilation an. Zufuhr von Fleisch bewirkt einen erheblichen Anstieg von Kreatinin u. Harnsäure. Dieses Ergebnis kann nur so gedeutet werden, daß die Erhöhung der Harnausscheidung beider Substanzen durch Zufuhr derselben oder ihnen ähnlicher Muttersubstanzen bewirkt wird. (Biochemical Journ. 22. 307—12. 1928. Univ. of Capetown, Dep. of Physiol. and Physiol. Chem.) MEIER.

**Maurice Walter Goldblatt**, *Ein Vergleich der Wirkungen von Glucose und Dioxyceton auf den Stoffwechsel.* Zufuhr von Glucose oder Dioxyceton (50 g) hat beim hungernden Menschen etwa die gleiche Steigerung des Grundumsatzes zur Folge, bei Glucose folgt eine Hyperglykämie u. Verschwinden der Ketonkörper im Harn, während bei Dioxyceton Hypoglykämie folgt u. eine Wrkg. auf die Ketonkörper fehlt. Beim Kaninchen tritt nach Dioxycetonzufuhr keine Hypoglykämie ein, sondern eine gleiche Hyperglykämie wie nach Glucose. (Biochemical Journ. 22. 464—73. 1928. London, St. Thomas Hospital, Medical Univ.) MEIER.

**James Tutin Irving**, *Der Zuckerstoffwechsel des Nierengewebes in vitro.* In der Anaerobiose ist die Spaltung von Zucker zu Milchsäure bei Nierenstücken, die in Phosphatpuffer von pH = 8,2 suspendiert sind, stark gehemmt. Unter aeroben Bedingungen wird die Glucose zu Milchsäure gespalten, ein Teil zu Phosphorsäureester synthetisiert. (Biochemical Journ. 22. 964—67. 1928. Oxford, Biochem. Labor.) MEIER.

**B. Gaissinsky**, *Enternung der Leber und Cholesterin der Galle.* Während die in der Galle ausgeschiedene Cholesterinmenge beim bis auf die Gallenfistel n. Hunde konstant u. auch nach Cholesterinzufuhr unverändert ist, treten nach Durchschneidung der sympath. Lebernerven starke Schwankungen mit u. ohne Zufuhr von Cholesterin auf. Durchschneidung der Nn. vagi verändert die n. Ausscheidung nicht. (Ztschr. ges. exp. Medizin 62. 678—87. 1928. Charkow, Abt. für exper. Pathol. des Staatl. Psycho-neurol. Inst.) MEIER.

**Georg Ambrus**, *Beiträge zur Physiologie überlebender Säugetierherzen. VI. Mitt. Über den Zuckerverbrauch der Herzen schilddrüsenloser, sowie normaler und schilddrüsenloser, mit Thyroxin vorbehandelter Katzen.* Zuckerverbrauch der überlebenden Herzen von Katzen, denen die Schilddrüse entfernt worden war, ist geringer als der n. Katzen.

Umgekehrt steigt der Zuckerverbrauch d. Herzen von schilddrüsenlosen Katzen bei vorausgegangener Thyroxinzufuhr. (Biochem. Ztschr. 205. 194—213. 24/1. Budapest, Physiol.-chem. Inst. d. Univ.)

**E. Ernst und L. Scheffer**, *Untersuchungen über Muskelkontraktion*. VII. Mitt. *Die Rolle des Kaliums in der Kontraktion*. Die Grunderscheinung der Muskelstätigkeit, Aktionsstrom, Kontraktion u. Volumenverminderung, werden als durch die Entstehung neuer Ionen im Muskel bedingt angesehen. Es wird untersucht, ob das K diese Rolle bei der Tätigkeit des Muskels spielen kann. Bei Reizung des Muskels tritt ein Teil des in ihm vorhandenen K in die Durchströmungsfl. aus, anstatt dessen geht Na in den Muskel hinein. Der K-Verlust läßt sich nicht durch Ermüdung, Milchsäurebdg. oder Permeabilitätssteigerung erklären, sondern hat einen unabhängigen Zusammenhang mit der Kontraktion. (PFLÜGERS Arch. Physiol. 220. 655—71. Okt. 1928. Pécs, Pharmakolog. Inst. der Univ.)

MEIER.

**E. Ernst**, *Untersuchungen über Muskelkontraktion*. VIII. Mitt. *Wasserverschiebung als Grundlage der Zuckung*. Mit einem Nachtrag über die osmotische Theorie der Kontraktion. (Vgl. vorst. Ref.) Die Annahme, daß die Neubldg. von Ionen der primäre Vorgang der Muskelkontraktion ist, wird dadurch gestützt, daß die Volumenverminderung der Kontraktion vorhergeht u. kürzere Zeit dauert als die Kontraktion. Es wird eine Rechnung durchgeführt, die eine Beziehung zwischen den aus der Volumenverminderung errechneten neugebildeten Ionen u. der Arbeitsleistung angibt. Die geleistete Arbeit wird als eine osmot. aufgefaßt. (PFLÜGERS Arch. Physiol. 220. 672—90. Okt. 1928.)

MEIER.

**Otto Riesser und Walter Schneider**, *Untersuchungen über Arbeitsgröße und Säurebildung des Muskels*. I. Mitt. *Der Einfluß der Belastung auf die Ermüdung des Muskels*. Froschmuskeln werden in HCl-haltiger Ringelsg. vom Nerven aus gereizt, wobei die Belastung in bestimmten Perioden in gleichen Abständen von 10 g auf 50 bis 80 g erhöht wird. Aus diesen Zuckungskurven werden die Ermüdungskurven ermittelt für jede der angewandten Belastungen. Diese Ermüdungskurven verlaufen im wesentlichen parallel. Wird ein Muskel mit steigenden Gewichten ermüdet, ein anderer mit gleichem Gewicht, so ist die Ermüdungskurve ziemlich unabhängig von der geleisteten Arbeit. Die gebildete Milchsäuremenge ist im Durchschnitt in dem stärker arbeitenden Muskel (Belastung mit steigenden Gewichten) ca. 40—50% höher als in dem weniger arbeitenden, doch ist der Unterschied anscheinend geringer als der geleisteten Arbeit entspricht. (PFLÜGERS Arch. Physiol. 221. 713—19. 18/3. Greifswald, Pharmakolog. Inst.)

MEIER.

**T. Nagaya**, *Untersuchungen über Arbeitsgröße und Säurebildung des Muskels*. II. Mitt. *Die Bildung der Milchsäure und Phosphorsäure im isolierten Froschmuskel bei wechselnder Größe der isotonischen Arbeit*. (I. vgl. vorst. Ref.) Die Milchsäure- u. Phosphorsäurebdg. im isoton. arbeitenden Muskel nehmen gleichsinnig mit der Zahl der Reize zu. Die Mengen der beiden Substanzen nehmen mit der Belastungsvergrößerung zu, um bei ca. 50 g Belastung das Doppelte des Wertes bei 10 g Belastung zu erreichen, die Arbeitsgröße ist dann auf das Fünffache gestiegen. Bei größerer Belastung u. trotz zunächst noch erheblich zunehmender Arbeitsgröße fällt der Wert der Säurebdg. wieder ab. Die Säuremenge erreicht dann ein Minimum, wenn der Muskel bis an die Grenze der absoluten Kraft belastet wird u. dann, wenn er vollkommen entlastet ist. Es wird aus diesen Befunden geschlossen, daß im isoton. arbeitenden Muskel die Milchsäure- u. Phosphorsäurebdg. nicht eine Funktion der geleisteten Arbeit, sondern der Längenänderung ist. (PFLÜGERS Arch. Physiol. 221. 720—32. 18/3.)

MEIER.

**T. Nagaya**, *Untersuchungen über Arbeitsgröße und Säurebildung des Muskels*. III. Mitt. *Die Milchsäurebildung des frei schlagenden Froschherzens*. (II. vgl. vorst. Ref.) Am isolierten durchströmten Froschherzen wird die Abgabe der Milchsäure an die Durchströmungsfl. unter anaeroben Bedingungen ermittelt. Die abgegebene Menge Milchsäure ist im wesentlichen von der systol. Leistung unabhängig, zeigt aber eine ausgesprochene Gleichsinnigkeit mit der diastol. Füllung. In Übereinstimmung mit den am Skelettmuskel erhaltenen Ergebnissen wird auch am Herzmuskel die Milchsäurebdg. als abhängig von der Längenänderung der Muskelfaser angenommen u. nicht von der geleisteten Arbeit. (PFLÜGERS Arch. Physiol. 221. 733—41. 18/3.)

MEIER.

**Amandus Hahn, E. Fischbach und W. Haarmann**, *Über die Dehydrierung der Milchsäure*. (Vorl. Mitt.) Wird mit Phosphatgemisch  $p_H = 2,35$  ausgewaschener

Rindermuskel mit Zinklactat u. Semicarbazid u. Methylenblau als Wasserstoffacceptor digeriert, so läßt sich das Semicarbazid der Brenztraubensäure gewinnen. (Ztschr. Biol. 88. 89—90. München, Physiol. Inst.) MEIER.

**Amandus Hahn** und **W. Haarmann**, *Über die Dehydrierung der Äpfelsäure.* (Vorl. Mitt.) Bei Zusatz von Äpfelsäure zum ausgewaschenen Muskel unter Anwesenheit von Methylenblau als Wasserstoffacceptor wird Oxalalessigsäure gebildet, die als Semicarbazid abgefangen wird, aus dem das Phenylhydrazon der Brenztraubensäure dargestellt wird. (Ztschr. Biol. 88. 91—92. München, Physiol. Inst.) MEIER.

**Josef Monauni**, *Zur Frage der Kaliumdurchlässigkeit der Muskelfasergrenzschicht und ihrer Förderung durch Rohrzucker.* Wird eine isoton. KCl-Lsg. durch eine Membran aus der Bauchmuskulatur des Frosches von einer 100-fach verd. isoton. KCl-Lsg. getrennt, so tritt keine merkbare Diffusion von KCl ein, bei 250-facher Verd. ist sie in geringem Grade vorhanden. Durch Rohrzuckerbehandlung der Membran wird die Durchlässigkeit für KCl nicht einheitlich beeinflusst. Manchmal tritt Erhöhung ein, die aber auf Durchlässigkeitsänderung der Interstitien, nicht der Muskelzellen zu beziehen ist. Die Erhöhung der K<sup>+</sup>-Wrkg. am Muskel durch Rohrzucker ist nicht mit einer erhöhten Durchlässigkeit einer solchen Muskelmembran verbunden. (Pflügers Arch. Physiol. 221. 800—06. 18/3. Innsbruck, Inst. für allg. u. exper. Pathologie.) MEIER.

**A. Magnizkij** und **W. Brandhändler**, *Einfluß von salpetersaurem Blei auf die direkte und indirekte Erregbarkeit des Muskels.* Bei Einw. von Pb-Lsg. auf Nerv-Muskelpreparate aus den Froschhinterfüßen verliert der Muskel allmählich die Fähigkeit, sich infolge einer Reizung zusammenzuziehen. Die Geschwindigkeit, mit der der Muskel diese Fähigkeit verliert, ändert sich nicht parallel mit der Pb-Konz., sondern nach einer wellenförmigen Kurve. Die indirekte Erregbarkeit verschwindet früher als die direkte. Die Erregbarkeit der Nerven u. Muskeln ändert sich nicht mit der Pb-Konz., sondern nach einer wellenartigen Kurve. Die Reizschwelle von Nerv u. Muskel u. die ihnen entsprechenden Kontraktionshöhen ändern sich offenbar unabhängig voneinander. (Exp. Med. [russ.] 1. 166—75. 1928. Physiol. Lab. Obuch-Inst. f. Gewerbekrankh.-Forsch. Sep.) SCHÖNFELD.

**W. Hausmann** und **O. Krumpel**, *Über die Absorption des Trypaflavins (Diaminomethylacridin) in ihrer Beziehung zur photobiologischen Sensibilisation.* Vff. teilen das Absorptionsspektrum des Trypaflavins mit u. diskutieren die Frage der photobiolog. Sensibilisation desselben. (Strahlentherapie 32. 407—12. 17/4. Wien, Physiol. Inst. d. Univ. u. Photochem. Lab. d. Graph. Versuchsanst.) NOETHLING.

**Harry Gold**, *Die Verhütung experimentell hervorgerufener Exsudate durch Calciumsalze.* Nach intravenöser Injektion von NaJ u. Thiosinamin sollen Exsudate auftreten. Dies war in den Verss. des Vf. bei Hunden u. Katzen nicht der Fall. Nach intrapleuraler Injektion von Terpentinöl u. CuSO<sub>4</sub> auftretende Ergüsse werden durch subcutane Injektion von CaCl<sub>2</sub> weitgehend gehemmt, bei kleinen Dosen CuSO<sub>4</sub> vollkommen verhindert. Die CaCl<sub>2</sub>-Dosen sind stets unterhalb der Toxizitätsgrenze. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 34. 169—77. Okt. 1928. New York, Cornell Univ., Med. Coll., Dep. of Pharmacol.) MEIER.

**Paul Boyer** und **Jeanne Lévy**, *Pharmakodynamische Untersuchung des Ephedrins.* Krit. Zusammenstellung des über die Wirkungsweise des Ephedrins Bekannten u. seiner Bedeutung für die Therapie mit eingehender Literaturangabe u. Besprechung. (Bull. Sciences pharmacol. 35. 431—65. Paris, Tabor. de Pharmacol. de la Faculté de Médecine.) MEIER.

**L. Everard Napier**, *Verbindungen des fünfwertigen Antimons in der Behandlung der Kala-Azar. II. Nr. 693 von Heyden; eine Analyse der Resultate der Behandlung bei den ersten 61 Fällen.* (I. vgl. C. 1927. I. 485.) Heyden 693, ein Salz der p-Aminophenylstibinsäure, ist in zugeschmolzenen Ampullen in Calcutta gut haltbar; die Lsg. in W. verändert sich in einigen Stdn. Toxizität an Mäusen ist gering. Patienten vertragen relativ hohe Dosen ohne Erscheinungen, mit Ausnahme seltenen Erbrechens. 10 Injektionen mit 2,7 g der Verb. bewirkten in 94% vollkommene Heilung; nach 6 Monaten waren keine Erscheinungen bei den geheilten Patienten aufgetreten. (Indian Journ. med. Res. 15. 181—86. 1928. Calcutta, School of Tropic. Med. and Hygiene.) MEIER.

**J. A. Gunn**, *Bemerkung über Banisterin oder Harmin.* Das Alkaloid Banisterin aus Banisteria caapi (C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O) ist wahrscheinlich ident. mit Harmin aus Peganum harmala. Die pharmakolog. Wrkgg. am Kaninchen sind ähnlich, motor. Erregung, Krämpfe, Laubbewegungen (vgl. LEWIN, C. 1928. I. 1883). Über die Wrkgg. von

Harmin auf das Zentralnervensystem bei postencephalit. Rigidität beim Menschen, wofür Banisterin von LEWIN empfohlen wurde, ist nichts bekannt. (Lancet 216. 769—70. 13/4. Oxford, Unid. Pharmacol. Inst.) MEIER.

**Kenneth I. Melville** und **Raymond L. Stehle**, *Quecksilberdiurese*. (Vgl. auch C. 1927. II. 1165.)  $HgCl_2$  in Serum gel., hat in Dosen von wenigen mg pro kg Körpergewicht bei Hunden eine starke diuret. Wrkg. Die Diurese ist wahrscheinlich durch extrarenale Faktoren bedingt, da direkte Injektion von  $HgCl_2$  in die Nierenarterie keine Wrkg. hat. Die Menge der durch den Ductus Thoracicus fließenden Lymphe ist nicht erhöht. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 34. 209—22. Okt. 1928. Mc Gill Univ. Dep. of Pharmacology.) MEIER.

**R. A. Mac Donald** und **J. Wicliffe Peck**, *Hautantiseptis mit Jod und einige neue Lösungsmittel*. Von verschiedenen Lsgg. von Jod in organ. Lösungsm., A., PAe., Diacetonalkohol, Isopropylalkohol u. a. erwies sich eine 1,25% von  $J_2$  in 70% Isopropylalkohol als ein geeigneter Ersatz für die allgemein gebrauchte Lsg. in 70% A. Isopropylalkohol hat an sich eine größere antisept. Wrkg. als A., ist billiger u. schädigt die Haut nicht. (Lancet 215. 443—44. Great Ormond Street. Hospital for Sick Children.) MEIER.

**P. D. Lamson**, **B. H. Robbins** und **C. B. Ward**, *Die Pharmakologie und Toxikologie des Tetrachloräthylens*. Tetrachloräthylen wird als Ersatz für  $CCl_4$  als Anthelminticum angewandt. Seine Giftigkeit ist wesentlich geringer als die des  $CCl_4$ . Hunde zeigen bei peroraler Zufuhr von 10 cem per kg = 50-fache der therapeut. Dosis keinerlei akute resorptive Wrkg. Katzen u. mehr noch Mäuse u. Kaninchen resorbieren größere Mengen aus dem Darm, die eintretende Wrkg. ist eine Narkose. Gleichzeitigige Zufuhr von Fett oder  $C_2H_5OH$ , das die Giftwrkg. von  $CCl_4$  stark erhöht, steigert die Resorption von  $CCl_2:CCl_2$  nicht. Die Allgemeinwrkg. des  $CCl_2:CCl_2$ , die alle Stadien der Narkose durchläuft, führt in dem vollnarkot. Stadium leicht zum Tode. Sichere pathol. Veränderungen von Leber u. Niere konnten nicht nachgewiesen werden. Funktionsproben von Leber u. Niere waren unverändert. Falls die anthelmint. Wrkg. des  $CCl_2:CCl_2$  gut ist, muß ihm vor  $CCl_4$  wegen seiner viel geringeren Nebenwrkg. der Vorzug gegeben werden. (Amer. Journ. Hygiene 9. 430—44. März 1929. Vanderbilt Univ. School of Med. Dep. of Pharmac.) MEIER.

**Carl Voegtlin**, *Sterilisierende Wirkung wiederholter fraktionierter Dosen von Arspnenamin bei experimenteller Syphilis*. (Vgl. C. 1928. II. 691.) Mit T. pallidum infizierte Kaninchen werden durch Arspnenamin geheilt, wenn eine einmalige Dosis von 24 mg pro kg Körpergewicht injiziert wird, oder wenn diese Menge in 2 bzw. 4 gleichen Dosen mit 6 Tagen Zwischenraum injiziert wird. Bei Injektion der halben Menge in zwei Teilen wurden nur 2 von 6 Kaninchen geheilt. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 35. 189—92. Febr. Unit. Stat. Publ. Health Serv. Bio of Pharmacol.) MEIER.

**Eberhard Koch** und **Martin Nordmann**, *Mikroskopische Beobachtungen am Kreislaufe des Säugetieres mit gleichzeitiger Verzeichnung des Blutdruckes*. II. Mitt. *Über den Einfluß des Curare auf die Strombahn des Splanchnicusgebietes beim Kaninchen*. (I. vgl. Ztschr. ges. exp. Medizin 1928. 505.) Am Kaninchen wird unter Curarewrkg. — geprüft wurden Curare MERCK, Curarinpräparat von BOEHM u. Curaril BYK-Guldenwerke — der Blutdruck meist nicht geändert, oder nach vorübergehender Steigerung stark gesenkt. Im Gebiet der Darmgefäße kommt es zu einer ausgesprochenen Erweiterung der terminalen Blutgefäße, die vorgeschalteten Arterien sind meist verengt. Reizung des Vasomotorenzentrums, Reizung des Splanchnicus, Anwendung von Adrenalin hebt die Erweiterung nicht auf. Bei fortschreitender Wrkg. werden auch die größeren Arterien gelähmt. (Ztschr. ges. exp. Medizin 64. 75—80. 12/1. Köln, Inst. f. neurolog. u. patholog. Physiologie.) MEIER.

**E. Waldschmidt-Leitz**, **I. J. Birk** und **J. Kahn**, *Über die Aktivierung der Proteolyse in tierischen Organen und ihre Bedeutung für den Stoffwechsel bössartiger Geschwülste*. Aus Milz läßt sich eine Protase darstellen, die bei  $pH = 4—5$  ihr Wirkungsoptimum hat (Lienokathepsin, WILLSTÄTTER). Bei der Autolyse entsteht ein Aktivator, der das Wirkungsbereich des Kathepsins erweitert. Das Kathepsin vermag Eiweißspaltprodd. abzubauen, während das aktivierte auch gemeine Proteine, Eieralbumin, Gelatine, Protamin abbaut. Der Aktivator kann durch  $HCN$  u.  $H_2S$  ersetzt werden, wobei qualitativ die Wrkg. des Ferments die gleiche bleibt, quantitativ aber noch verstärkt wird. Durch das aktivierte Ferment werden auch synthet. Substrate, Chloracetyltyrosin, Benzoyldiglycin, Carbäthoxyglycylleucin gespalten, wodurch sich

das Lienokathepsin von der Hefeproteinase u. dem Papain unterscheidet, die sonst in ähnlicher Weise aktivierbar sind. Da HCN u. H<sub>2</sub>S typ. atmungshemmend an der Zelle wirken, ist die Möglichkeit eines Zusammenhanges zwischen Atmungshemmung u. gesteigerter Proteolyse nicht von der Hand zu weisen. (Naturwiss. 17. 85. 1/2. Prag, Inst. f. Biochemie, Deutsche Techn. Hochschule.) MEIER.

Hugo Sauer, Der Wirkungsbereich homöopathischer Arzneien im Lichte der neueren Kenntnisse über das physiologische und pathologische Geschehen im vegetativen Gebiet. Vortr. Stuttgart: Hippokrates-Vorlag 1929. (42 S.) gr. 8°. M. 2.—

## F. Pharmazie. Desinfektion.

C. Langton Hewer, Die Aufbewahrung von Narkoseäther. Narkoseäther kann in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre in Kupfergefäßen unverändert für lange Zeit aufbewahrt werden. Bei Durchleitung von N<sub>2</sub>O + O<sub>2</sub>-Narkosegasgemisch bildet sich ziemlich reichlich Peroxyd u. Aldehyd. Dieses kann durch Anbringen von polierten Kupferblechen unter u. über der Ä.-Oberfläche verhindert werden. (Lancet 216. 770—71. 13/4. London, St. Bartholomews Hospital.) MEIER.

Zernik, Neue Arzneimittel. Kolamalt Löflund (ED. LÖFLUND u. CO., G. m. b. H., Grunbach): Malzbonbons mit Kola. Tonicum. — Sulfoderm-Compact (Chem. Fabr. v. HEYDEN A. G., Radebeul-Dresden) ist Sulfoderm (Vgl. C. 1928. I. 940) in Form eines festen Puders. (Dtsch. med. Wchschr. 55. 488—89. 22/3. Würzburg.) HARMS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Friedrich Kayser und Karl Schranz, Elberfeld), Gewinnung von wasserlöslichen Anthrachinonglykosiden aus diese enthaltenden Drogen, dad. gek., daß man die durch Extraktion mit einem Lösungsm. erhaltenen Auszüge dieser Drogen mit Metallhydroxyden behandelt u. das Filtrat, zweckmäßig im Vakuum, zur Trockne eindampft. — Z. B. Man verdampft einen aus *Cascara sagrada* mittels 96%ig. A. erhaltenen Extrakt zur Trockne, nimmt in W. auf, filtriert u. verrührt 1—2 Stdn. mit frisch gefälltem Al(OH)<sub>3</sub>. Nach Filtrieren u. Eindampfen im Vakuum bei 40° zur Trockne wird ein Gemisch verschiedener Anthrachinonglykoside als gelbliches, sehr hygroskop. Pulver erhalten, das in Bzl., Ä., Chlf. unl., in A. etwas l. u. in W. u. Eg. ll. ist. Die wss. Lsg. ist hellbraun, schwach sauer u. wird durch NaCl oder verd. Mineralsäuren nicht gefällt. In gleicher Weise können andere Anthrachinondrogen, z. B. *Cortex Frangulae*, sowie andere Metallhydroxyde, wie Mn- oder Fe-Hydroxyd, verwendet werden. (D. R. P. 475 938 Kl. 12q vom 31/7. 1926, ausg. 4/5. 1929. E. P. 298 674 vom 14/7. 1927, ausg. 8/11. 1928. Oe. P. 110 280 vom 21/7. 1927, ausg. 25/7. 1928. D. Prior. 30/7. 1926.) HOPPE.

Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden (Erfinder: Curt Philipp, Radebeul), Herstellung wasserlöslicher Präparate und wässriger Lösungen von in Wasser unlöslichen oder wenig löslichen organischen Arzneistoffen, dad. gek., daß man die Arzneistoffe mit wss. Lsgg. von Salzen alkylierter, arylierter oder aralkylierter Oxyfettsäuren behandelt oder sie in trockener Form mit den genannten Salzen mischt. — Z. B. wird 1 Teil Thymol bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temp. in 19 Teile einer 20%ig. wss. Lsg. von thymoxyessigsäurem Na eingetragen. Man erhält eine 5%ig. wss. Thymollsg. — In gleicher Weise wird Carvacrol durch carvacroxyessigsäures Na u. Campher durch thymoxyessigsäures Na in Lsg. gebracht. Mischt man die Arzneistoffe u. die Salze in trockener Form, so erhält man Präparate, die in W. l. sind. (D. R. P. 474 689 Kl. 30h vom 1/11. 1925, ausg. 8/4. 1929.) NOV.

Fritz Heidelberg, Philadelphia, Herstellung eines Schutzkolloids. Eiweißstoffe werden in neutraler oder alkal. Lsg. der Einw. eines geeigneten pflanzlichen oder tier. Ferments, wie Pepsin, Trypsin, Papain u. dgl., unterworfen. — Z. B. Einer Lsg. von 50 g Casein in 400 ccm W. u. 10 ccm 20%ig. NaOH werden bei 40° 5 g Papain unter Rühren zugesetzt. Der gebildete Nd. wird abfiltriert, mit W. gewaschen u. in 10 ccm 20%ig. NaOH gel. Durch Eindampfen der Lsg. zur Trockne wird das Schutzkolloid in Schuppen erhalten. Zur Herst. einer kolloidalen Ag-Lsg. wird eine Lsg. von AgNO<sub>3</sub> in überschüssigem NH<sub>3</sub> mit dem Schutzkolloid versetzt u. der erhaltene Nd. durch Zusatz von NaOH wieder gel. Die schnell braun werdende Lsg. wird langsam auf 100° bis zur Beendigung der Red. erhitzt u. gegebenenfalls durch Dialyse oder Fällen mit Säuren u. Auflösen des Nd. in Alkali gereinigt. Entsprechend wird eine kolloidale AgJ-Lsg. erhalten. Fügt man zu einer Lsg. des Schutzkolloids nacheinander

eine Lsg. von  $\text{HgCl}_2$  u.  $\text{NaCl}$ , verd.  $\text{KOH}$ , wss.  $\text{NH}_3$  u.  $\text{KJ}$ -Lsg., so entsteht eine dunkelrote Lsg. von *kolloidalem HgJ*. (A. P. 1 658 289 vom 31/1. 1921, ausg. 7/2. 1928.) HO.

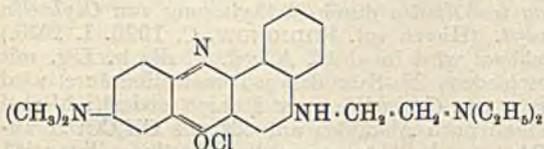
**Henry Cohn und Conrad Siebert**, Berlin, *Wasserlösliche kolloidale Silber-Tannin-Erweißerbindung*. 1 Teil *Diäcetyltannin* wird in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. gel. u. eine wss. Lsg. von 2 Teilen *Silber-Erweißer* zugesetzt. Die klar bleibende Lsg. wird im Vakuum eingedampft. Das *Diäcetyltanninsilbereiweißer* wird so in metall. glänzenden, dunklen Schuppen oder Blättchen erhalten, die haltbar u. in W. ll. sind. Die wss. Lsg. ist sterilisierbar. Das Prod. ist reizlos gegen Schleimhäute u. vor anderen Silbereiweißer verbb. durch dauernder u. tiefer wirkendes Desinfektionsvermögen ausgezeichnet, so daß es besonders als *Antigonorrhoeicum* geeignet ist. (A. P. 1 653 087 vom 28/12. 1926, ausg. 20/12. 1927. D. Prior. 14/3. 1923.)

HOPPE.

**J. D. Riedel Akt.-Ges.**, Berlin-Britz, *Darstellung von in alkalischem Medium kolloidal löslichen, Cholesterin enthaltenden Produkten*, dad. gek., daß man alkoh. Lsgg. oder wss. Emulsionen von *Cholesterin* u. tier. oder pflanzlichen *Phosphatiden* in wss. Lsgg. *gallensaurer Salze* gibt u. alsdann, gegebenenfalls nach Filtration, durch Ansäuern eine Fällung erzeugt. — Z. B. wird eine 50–60° w. wss. Lsg. von *apocholsaurem Na* mit einer alkoh. Lsg. von *Eigelblecithin* u. *Cholesterin* versetzt, nach einigen Stdn. filtriert u. die nach Zusatz von verd.  $\text{HCl}$  entstandene Fällung nach Waschen mit W. getrocknet; farbloses Prod., leicht pulverisierbar. — Eine *desoxycholsaures u. dehydrocholsaures K* enthaltende wss. Lsg. wird mit einer wss. Emulsion von *Pflanzenlecithin* versetzt u. hierauf eine alkoh. *Cholesterin*lsg. zugegeben. Der mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erzeugte Nd. wird nach Waschen mit W. getrocknet. — Die so erhältlichen Prodd. sind in W. unl., in alkal. Medium, wie *Darmfl.*, kolloidal l. u. ermöglichen die Verabreichung von *Cholesterin peroral*, wie mittels *Injektion*, ohne Verwendung der sonst als Lösungsmittel benutzten Öle. (D. R. P. 464 674 Kl. 12q vom 3/5. 1925, ausg. 22/8. 1928.) ALTPETER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von haltbaren, medizinisch wirksamen Salzen der p-Aminophenylstibinsäure*, dad. gek., daß diese Säure mit sek. Aminen behandelt wird. — Die so mit Hilfe von z. B. *Diäthylamin* oder *Piperazin* in wss. Lsg. erhältlichen u. aus den Lsgg. mit Aceton ausfällbaren Salze sind länger haltbar als das Na-Salz u. sollen zur Behandlung von Kala-Azar benutzt werden. (Oe. P. 112 748 vom 15/11. 1928, ausg. 10/4. 1929. D. Prior. 24/2. 1927.) ALTPETER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Heilmitteln*. Zu dem Ref. nach E. P. 267 169; C. 1929. I. 1968 ist folgendes nachzutragen: 8-Dimethylamino-5-diäthylaminoäthylaminonaphthoazoniumchlorid (vgl. nebenst. Formel) wird in gleicher Weise wie die Verb. VI aus 1-Diäthylaminoäthylaminonaphthalin (Kp. 203°) erhalten, metall. glänzendes



Pulver. — 4-Diäthylaminoäthylaminoacridin aus 4-Aminoacridin u. Diäthylaminoäthylchlorid, Kp. 215°, gibt mit äth.  $\text{HCl}$  ein violett gefärbtes zerfließliches Hydrochlorid. — 2-Methyl-4-diäthylaminoäthylaminoacridin, Öl, Kp. 235°; das Hydrochlorid ist sehr zerfließlich. — 3,3'-N-Dimethyl-(tetraäthyl-diaminodiäthyl)-diaminoxanthoniumchlorid (vgl. das frühere Ref., Formel VII) wird durch Überführung von 3-Oxydiäthylaminoäthylmethylamin mittels  $\text{HCHO}$  u. 50%ig. alkoh. *Oxalsäure*lsg. in das *Diphenylmethanderiv.* u. nachfolgende Einw. von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhalten, worauf nach Zusatz von etwas verd. Säure mit  $\text{NaNO}_2$  zum Farbstoff oxidiert wird. Das über die  $\text{ZnCl}_2$ -Verb. gereinigte Prod. wird mit  $\text{NaOH}$  vom  $\text{Zn}$  befreit, die abgeschiedene Base in Nitrobenzol aufgenommen u. in das Hydrochlorid verwandelt. (Holl. PP. 19 596, 19 597, 19 598, 19 599 vom 9/2. 1927, ausg. 15/2. 1929. D. Prior. 11/9. 1924.) ALTPETER.

**Chemische Fabrik vorm. Sandoz**, übert. von: **Ernst Burckhardt, Fritz Müller und Ernst Rothlin**, Basel, Schweiz, *Herstellung von gallensauren Salzen der natürlichen oder synthetischen Chinaalkaloide durch Umsetzung mit gepaarten oder ungepaarten Gallensäuren oder Umsetzung der Alkaloidsalze mit Salzen der Gallensäuren*. — Z. B. wird eine wss. Lsg. von *methansulfonsaurem Chinin* mit einer wss. Lsg. von *cholsaurem Na* vereinigt, wobei das in W. wl. *cholsaure Chinin* sich abscheidet, ll. in A.,  $\text{CH}_2\text{OH}$ , Aceton, wl. in Ä. Die Löslichkeit des Salzes wird durch Zusatz von *Urethan* oder *Harnstoff* beträchtlich erhöht. — *Desoxycholsaures Chinin*, wl. in W., Ä., ll. in A. oder fettlösenden Mitteln. — *Desoxycholsaures Hydrochinin*, amorph, wl. in W. u. Ä., ll. in A. u.  $\text{CH}_3\text{OH}$ . — *Cholsaures Cinchonin*, amorphe M., wl. in W. u. Ä., ll. in A.,

$\text{CH}_3\text{OH}$ . — *Cholat des Dihydrocupreinäthyläthers*, amorphes Pulver. — Die so erhaltenen Salze wirken auf Mikroorganismen wie *Blutparasiten* stärker abtötend als die Alkaloide allein. (Schwz. PP. 126 502 vom 17/12. 1926, ausg. 16/6. 1928, u. 130 091, 130 092, 130 093 [Zus.-Patt.] vom 10/2. 1927, ausg. 16/1. 1929. Oe. P. 111 255 vom 28/11. 1927, ausg. 10/11. 1928. Schwz. Prior. 17/12. 1926. A. P. 1701133 vom 30/11. 1927, ausg. 5/2. 1929. Schwz. Prior. 17/12. 1926. E. P. 282 356 vom 8/11. 1927, Auszug veröff. 8/2. 1928. Schwz. Prior. 17/12. 1926.) ALTPETER.

**Chemische Fabrik vorm. Sandoz**, überf. von: Ernst Rothlin und Fritz Müller, Basel, Schweiz, *Darstellung von gallensauren Salzen von Cephaelinalkyläthern* durch Einw. von Gallensäuren auf *Emetin* oder dessen Homologe, wie *Cephaelinäthyläther*, oder doppelte Umsetzung der Salze der Ausgangsstoffe. Die so erhältlichen Salze sind ll. in A.,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , Chlf., wl. in Aceton, Ä., unl. in W., gelblich gefärbte Pulver, u. wirken stark abtötend auf *Mikroorganismen*. (A. P. 1 686 930 vom 22/12. 1927, ausg. 9/10. 1928. Schwz. Prior. 12/1. 1927. Schwz. P. 126 503 vom 12/1. 1927, ausg. 16/6. 1928. E. P. 283 533 vom 12/1. 1928, Auszug veröff. 7/3. 1928. Schwz. Prior. 12/1. 1927.) ALTPETER.

**Chemische Fabrik vorm. Sandoz**, Basel, Schweiz, *Darstellung von 3,6-Diamino-10-methylacridinmcholol* durch Umsetzung der Komponenten bei Ggw. von Lösungsmitteln oder doppelte Umsetzung von Salzen der Ausgangsmaterialien. Das *Cholat* ist wl. in W., l. in Aceton, Ä., ll. in h. A., u. wirkt stark abtötend auf *Mikroorganismen*. (Schwz. P. 126 678 vom 6/1. 1927, ausg. 2/7. 1928.) ALTPETER.

**Chemische Fabrik vorm. Sandoz**, Basel, Schweiz, *Darstellung einer Verbindung von Chinin und Isobutylallylbarbitursäure* durch Umsetzung der Komponenten bei Ggw. von Lösungsm. oder durch Verschmelzen molekularer Mengen derselben bei 140—150°. Die Verb. schm. bei 112—115°, ist wl. in W., ll. in A.,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , unl. in PAe., u. besitzt *hypnot.* u. *analget.* Wrkg. (Schwz. P. 126 680 vom 10/5. 1927, ausg. 2/7. 1928.) ALTPETER.

**Chemische Fabrik vorm. Sandoz**, Basel, Schweiz, *Darstellung von 3,6-Tetramethyldiaminodiphentiazinmcholol* durch Umsetzung der Ausgangsstoffe oder doppelte Umsetzung ihrer Salze. Das Prod., blaue Nadeln aus h. W., ist wl. in k. W., unl. in Ä., ll. in A.; F. etwa 200° (Zers.). (Schwz. P. 128 326 vom 29/12. 1926, ausg. 16/10. 1928.) ALTPETER.

**Chemische Fabrik vorm. Sandoz**, überf. von: Ernst Burckhardt und Max Stärke, Basel, Schweiz, *Herstellung von Emetin* durch Methylierung von *Cephaelin* mit *Phenyltrimethylammoniumhydroxyd*. (Hierzu vgl. RODIONOW, C. 1926. I. 2925.) *Trimethylphenylammonium-p-toluolsulfonat* wird in absol. A. gel. u. die k. Lsg. mit *Na-Athylat*lsg. versetzt. Das abgeschiedene Na-Salz der p-Toluolsulfonsäure wird abgesaugt u. das Filtrat nach Zusatz von *Cephaelin* unter Rühren abdest.; hierbei wird bis auf 130—140° erhitzt, sodann nach Abkühlen auf 80° mit  $\text{CH}_3\text{COOH}$  angesäuert. Nach Ausschütteln mit PAe. zwecks Abtrennung des *Dimethylanilins* wird alkal. gemacht, ausgeäthert, die äth. Lsg. mit NaOH ausgeschüttelt u. nach Waschen mit W. abdest. Das erhaltene *Emetin* wird in  $\text{CH}_3\text{OH}$  gel. u. über das Hydrobromid gereinigt. (Schwz. P. 128 599 vom 27/5. 1927, ausg. 1/11. 1928. A. P. 1 670 059 vom 8/6. 1927, ausg. 15/5. 1928. Schwz. Prior. 27/5. 1927. E. P. 291 088 vom 2/5. 1928, Auszug veröff. 18/7. 1928. Schwz. Prior. 27/5. 1927.) ALTPETER.

**Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges.**, Radebeul b. Dresden (Erfinder: Curt Philipp, Radebeul), *Herstellung von Salzen der 1-Methyl-4-isopropylbenzolsulfosäuren und ihrer Substitutionsprodukte*, dad. gek., daß man l. Salze dieser Säuren mit l. Mg-Salzen zur Umsetzung bringt. — Z. B. löst man 326 Teile *1-methyl-4-isopropylbenzol-2-sulfosaures Na* in 3000 Teilen W., läßt unter Rühren eine Lsg. von 100 Teilen  $\text{MgCl}_2$  zulaufen, saugt nach einigen Stdn. ab u. krystallisiert aus h. W. um. — In ähnlicher Weise werden die Mg-Salze der *1-Methyl-2-brom-4-isopropylbenzol-5-sulfosäure* u. der *1-Methyl-4-isopropylbenzol-3-sulfosäure* erhalten. — Die farblosen bzw. weißen Krystalle dienen als Mittel gegen *Würmer*. (D. R. P. 466 360 Kl. 12o vom 27/11. 1924, ausg. 5/10. 1928.) NOUVEL.

**Henkel & Cie. G. m. b. H.**, Düsseldorf, *Halbbares Ureasetrockenpräparat*. Ein aus *Sojabohnen*, *Jackbohnen* oder ähnlichen ureasehaltigen Pflanzenteilen hergestellter, filtrierter oder zentrifugierter wss. Extrakt wird in einem trockenen w. Luft- oder Gasstrom, der weit über 100° erhitzt sein kann, zerstäubt. Dabei wird die *Urease*, die in wss. Lsg. schon bei 70—80° zerstört wird, nicht geschädigt. Das so gewonnene Erzeugnis ist von heller Farbe, in W. ll. u. behält dauernd seine volle Wirksamkeit. Es

ist vorteilhaft, dem Extrakt oder der Extraktionsfl. vor der Zerstäubung geeignete Chemikalien, wie  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  oder Gemenge hiervon zuzusetzen. (E. P. 277 644 vom 30/8. 1927, Auszug veröff. 9/11. 1927. D. Prior. 15/9. 1926. Oe. P. 110 888 vom 3/8. 1927, ausg. 10/10. 1928. D. Prior. 15/9. 1926.) HOPPE.

Otto Lind, Düsseldorf, *Haltbares Ureasetrockenpräparat*. (A. P. 1 679 250 vom 3/9. 1927, ausg. 31/7. 1928. D. Prior. 15/9. 1926. — Vorst. Ref.) HOPPE.

Werner Weichlein, Prenzlau, Uckermark, *Herstellung von Vaccine*. Bakterien oder Virusarten oder Stoffe, welche jene enthalten, werden mit wss. Lsgg. von Anilin-farbstoffen, wie *Fuchsin* oder *Brillantgrün*, gemischt, worauf die Mischung wenigstens 24 Stdu. bei 37° gehalten wird. Danach werden die Bakterien usw. Tieren eingespritzt, worauf in üblicher Weise das Serum gewonnen wird. (E. P. 282 780 vom 24/12. 1927, Auszug veröff. 22/2. 1928. D. Prior. 24/12. 1926.) SCHÜTZ.

Louis J. Weinstein, New York, *Masse für Zahnformen*. Die M. besteht aus Gips u. Borsäure,  $\text{SiO}_2$  in verschiedenen Mengenverhältnissen. (A. P. 1 708 436 vom 22/11. 1926, ausg. 9/4. 1929.) SCHÜTZ.

Gottwald Schwarz und Ludwig Sachs, Wien, *Knetbare elastische Masse zum Verstopfen des Gehörganges*. Die M. besteht aus *Rohkautschuk*, *Rohbalata*, *Rohguttapercha* o. dgl. in durchgeknetetem, unvulkanisiertem Zustand mit geeigneten, vorwiegend anorgan., giftfreien u. nicht abfärbenden Füllmitteln oder ohne solche als Werkstoff. Beispielsweise besteht die M. aus 50 Teilen feinstem gereinigtem *Crepekautschuk*, 20 Teilen pulverisiertem *Talcum*, 20 Teilen fein gemahlener *Lithopone*, 9 Teilen fein gemahlenem *Schwerspat*, 1 Teil *Zinnober*. (Oe. P. 112 735 vom 18/3. 1927, ausg. 10/4. 1929.) SCHÜTZ.

Dr. Adolf Abrahams Laboratorium, Berlin-Halensee, *Herstellung eines reizlosen und schmerzstillenden Desinfektionsmittels*, dad. gek., daß feste  $\text{CH}_2\text{O}$ -absplattende Verbb., wie Trioxymethylen u. Paraformaldehyd, in geschmolzenes Thymol in einer derartigen Menge eingetragen werden, daß Lsg. erfolgt. — Beim Erkalten erstarrt die Fl. zu einer krystallinen M., die Gase emanirt, welche tief in das Gewebe eindringen können. Das Mittel besitzt *baktericide*, *adstringierende* u. den *Juckreiz beseitigende* Eigg. Man kann es in Lsg., in fester Form, in Mischung mit indifferenten Stoffen, z. B. Zahnzementen, in die Wurzelkanäle, mit Kieselgur, Bolus, Salbengrundlagen auf Wunden bringen, oder durch Verdampfen eine Desinfektionswrkg. erzielen. (D. R. P. 467 245 Kl. 30h vom 9/3. 1924, ausg. 22/10. 1928. E. P. 281 530 vom 19/4. 1927, ausg. 29/12. 1927.) SCHOTTLÄNDER.

Fluxo Products Co. Inc., Le Roy, V. St. A., *Herstellung eines Desinfektionsmittels aus Natriumbisulfat*, dad. gek., daß Salpeterkuchen mit gemahlenem „vegetabil. Elfenbein“ (eingetrocknetem Saft der Früchte der *Phytelephas macrocarpa*) innig verrührt u. gegebenenfalls ein sehr geringer Prozentsatz eines blauen wasserl. Farbstoffes hinzugefügt wird. — Das gemahlene vegetabil. Elfenbein verhindert bzw. verzögert die Anziehung von Feuchtigkeit durch das  $\text{NaHSO}_4$  aus der Luft. (D. R. P. 475 305 Kl. 30i vom 8/7. 1925, ausg. 27/4. 1929.) KÜHLING.

De Cocaine, en hare vervangmiddelen als oppervlakte-anaesthetica. Bewerkt door P. G. H. van Gilse, E. Laqueur, A. J. Steenhauer en L. K. Wolff. Uitgeven door het Rijks-instituut voor pharmacotherapeutisch onderzoek. Leiden: A. W. Sijthoff 1929. (III, 48 S.) gr. 8°. fl. 1.50.

## G. Analyse. Laboratorium.

Otto Liesche, *Nomographie. Nomogramme für die Praxis der chemischen Fabrik*. (Vgl. C. 1929. I. 2445.) Beschreibung u. Abbildung eines Nomogramms zur bequemen Umrechnung der engl. Gewichtssysteme (TROY- u. AVOIRDUPOIS-Gewichte) in das metr. System. (Chem. Fabrik 1929. 170—71. 10/4. Seelze bei Hann.) SIEB.

K. Petrlík, *Die Duftkolonne und ihre Verwendung zur Erzeugung wasserfreien Alkohols*. Bau dieser Metallkolonne für Laboratoriumsarbeiten. (Chemické Listy 23. 193—95. 25/4.) MAUTNER.

Philip L. Varney, *Ein neuer Mikrohalter für Objektträger*. Der Halter hat den Vorzug, daß der Objektträger gehalten wird, ohne daß die aufgegosene Fl. vom Rand ablaufen kann. (Amer. Journ. publ. Health 19. 312. März. St. Louis, WASHINGTON Univ.) MEIER.

## Elemente und anorganische Verbindungen

**J. C. Lanzing** und **L. J. van der Wolk**, *Die elektrometrische Titration von Phosphorsäure mit Natronlauge*. Die Neutralisation von Phosphorsäure durch NaOH wurde durch Leitfähigkeitsmessungen bei Verdünnungen zwischen 0,3 u. 0,005-n. untersucht. Ein Vergleich mit der theoret. Kurve für die Titration dreibas. Säuren zeigt im ersten Kurventeil gute Übereinstimmung bei allen Verdünnungen, im 2. u. 3. Kurventeil dagegen nur für einige Konz. Der 1. Kurventeil zeigt ein Minimum bei 0,3-n., wird aber bei niedriger Konz. eine Gerade. Die elektrometr. Phosphorsäurebest. gibt demnach nur in einigen Konz.-Gebieten richtige Werte. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48. 83—92. 15/1. Leiden, Phys.-Chem. Inst. d. Univ.) **HANDEL.**

**H. Kubina**, *Volumetrische Bestimmung des Arsenwasserstoffs*. Vf. beschreibt, wie *Arsenwasserstoff* nach einer Differenzmethode mittels *Bromsäure* u. ferner direkt mittels *Jodmonochlorids* bestimmt werden kann. Die Apparatur ist genau beschrieben u. durch eine Abb. erläutert. Beide Analysenmethoden sind wesentlich bequemer anzuwenden als die bisher bekannten. Die Ünters. mit Jodmonochlorid zeichnet sich noch vor der Bromatmethode dadurch aus, daß sie ein schnelleres Arbeiten ermöglicht. (Ztschr. analyt. Chem. 76. 39—48. Brünn, Deutsche Techn. Hochschule.) **WINKELM.**

**P. Fuchs**, *Bemerkung zu der Abhandlung von E. Rupp und F. Lewy*. Vf. weist auf ältere Literatur hin, die sich auf die Arbeit von RUPP u. LEVY (C. 1928. I. 2275) bezieht. (Ztschr. analyt. Chem. 76. 150.) **WINKELMANN.**

**Horace Millet**, *Elektrometrische Bestimmung geringer Mengen von Bleitionen*. Zur Ausarbeitung einer solchen Methode werden die Aktivitätskoeffizienten des Pb-Ions in wss. Lsgg. von  $Pb(NO_3)_2$ , weiterhin in Mischungen von demselben mit KCl bzw. mit HCl bei verschiedenen Konz. gemessen. Bei der Konz.  $2 \cdot 10^{-3}$  Moll.  $Pb(NO_3)_2/l$  stimmen die Ergebnisse mit den berechneten Werten gut überein, bei größeren Verdünnungen aber immer weniger. Am besten eignet sich zur elektrometr. Pb-Best. bei der genannten Verdünnung, in neutraler Lsg. eine Pb-Elektrode. (Pb auf Pt niedergeschlagen.) Unter Fernhaltung von  $O_2$  oder  $CO_2$  von der Elektrode gelingt die Messung auch in ziemlich saurer Lsg. Elektrolytzusatz ist förderlich. Die gemessenen Werte entsprechen der modifizierten DEBYE-HÜCKELschen Formel (für  $Pb^{++}$ :  $-\log \gamma_{Pb^{++}} = 0,48 n^2 \sqrt{\mu}$ ) sehr befriedigend. (Trans. Faraday Soc. 25. 147—52. April. Liverpool, Univ.) **HANDEL.**

**J. Kessler**, *Bestimmung des Molybdäns im Stahl bei Gegenwart von Wolfram und Vanadium*. Die *Wolframsäure* wird durch Lösen von 5 g Stahl in 80 ccm konz. HCl u. Oxydation mit 10 ccm konz.  $HNO_3$  abgeschieden u. bei 80—90° eingengt. Die *Molybdänsäure* wird von der abgeschiedenen *Wolframsäure* durch partielle Filtration getrennt. Bei Stählen mit geringem W-Geh. ist die *Wolframsäure* molybdänfrei, bei Schneldrehstählen beträgt der Mo-Geh. der *Wolframsäure* einige Hundertstel Prozent; er wird colorimetr. bestimmt u. zur Hauptmenge zugeschlagen. Das *Vanadium* wird mit dem Eisen dadurch ausgefällt, daß man einen Teil des Eisenoxyds zu Eisenoxydul reduziert u. erst dann die Laugentrennung durchführt. (Ztschr. analyt. Chem. 76. 113—20. Kladno, Poldihütte.) **WINKELMANN.**

## Organische Substanzen.

**Henry Gilman** und **W. Bernard King**, *Ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Zinn in organischen Verbindungen*. Ca. 0,5 g der Verb. werden in einen gewogenen 60 ccm Porzellantiegel gegeben u. unter Köhlen wird eine Lsg. von Brom in  $CCl_4$  (ca. 40%ig. Lsg.) zugegeben. Dann werden 2 ccm konz.  $HNO_3$  u. konz.  $H_2SO_4$  (1:6) tropfenweise hinzugefügt u. hierauf noch 3—4 ccm eines Gemischs von konz.  $HNO_3$  u. konz.  $H_2SO_4$  (1:1). Später gibt man noch 2 ccm konz.  $HNO_3$  u. 4—5 ccm rauchende  $HNO_3$  zu, bedeckt den Tiegel mit einem Uhrglas u. erhitzt auf dem Dampfbade, bis die Stickoxyde u. der  $CCl_4$  vertrieben sind u. eine klare Lsg. vorliegt. Nach Entfernen des Uhrglases wird weiter erhitzt, bis die  $H_2SO_4$  abgeraucht ist. Dann wird geglüht. In dieser Weise wurden *Tetraäthyl-*, *Tetra-n-butyl-* u. *Tetraphenylzinn*, *Tri-n-butylzinnbromid*, *Di-n-butylzinn dibromid*, *Triäthyl-p-bromphenylzinn*, *Triphenylzinnjodid* u. *Triphenyl-p-chlorphenylzinn* analysiert. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 1213 bis 1215. April Ames [Jowa], State Coll.) **KINDSCHER.**

**Fritz Lippich**, *Über eine Formaldehydbestimmungsmethode*. Die Vereinigung des *Formaldehyds* mit *Cyankalium* zum K-Salz des *Oxyacetonnitrils* ist bei mäßigem KCN-Überschuß vollständig. Vf. konnte diese Tatsache zur Best. des *Formaldehyds*

verwenden, indem er zu seiner wss. Lsg. KCN-Lsg. von bekanntem Geh. hinzusetzte, aus der mit Weinsäure angesäuerten Mischung die überschüssige Blausäure abdestillierte u. nach LIEBIG titrierte. Die dazu benutzte Apparatur besteht aus einem 500 ccm-Rundkolben mit in den Halsteil eingeschmolzenem, bis nahe zum Boden reichendem Gaseinleitungsrohr; der Kolben trägt einen sorgfältig gasdicht eingeschlossenen Kugelrückflußkühler von etwa 30 cm Mantellänge. Sein oberes, rechtwinklig umgebogenes Ende steht mit zwei hintereinandergeschalteten Absorptionswaschflaschen in Verb., in welchen die Blausäure gebunden wird; sie sind mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden. An das Gaseinleitungsrohr ist ein Absorptionsgefäß angeschlossen, welches Kalilauge enthält u. zur Befreiung der durchzusaugenden Luft von CO<sub>2</sub> dient. Die Ergebnisse stimmten mit den nach anderen Verff. erhaltenen gut überein. (Der im käuflichen Formaldehyd enthaltene Methylalkohol störte bei der Unters. nicht. (Ztschr. analyt. Chem. 76. 241—54. Prag, Univ.) WINKELMANN.)

**Fritz Lippich**, *Anwendungen des Nitrilverfahrens*. I. Mitt. Unter Nitrilverf. versteht Vf. Rkk. wie die im vorst. Ref. beschriebene Vereinigung von Formaldehyd mit KCN zu Oxyacetonitril. Liegt der Formaldehyd nun nicht in wss. Lsg., sondern in einem anderen Medium vor, so treten Komplikationen ein. In der vorliegenden Arbeit ist untersucht worden, welchen Einfluß reines Eiweiß auf die Rk. hat. Für die Verss. wurden *Peptonum siccum* MERCK *e carne*, *Hühnereweiß*, *Gelatine* u. *Casein* nach HAMMARSTEN verwendet. Es wurde in den mit Gaseinleitungsrohr versehenen Kolben KCN-Lsg. eingemessen, der Eiweißkörper zugefügt, sodann nach einer bestimmten Rk.-Zeit mit Weinsäurelsg. angesäuert, der Kolben an den mit den Absorptionsgefäßen verbundenen Rückflußkühler angesetzt, zum Sieden erhitzt, ein kohlsäurefreier Luftstrom durchgeleitet u. nach einer Austreibungsdauer von gewöhnlich 2 Stdn. die absorbierte Blausäure unter Zusatz von KJ u. NH<sub>3</sub> zu der Absorptionsfl. mit 0,1-n. AgNO<sub>3</sub> titriert. — Die genannten Eiweißstoffe vermögen Blausäure nur in geringem Maße irreversibel zu binden. (Ztschr. analyt. Chem. 76. 255—60. Prag, Univ.) WINK.

**Fritz Lippich**, *Anwendungen des Nitrilverfahrens*. II. Mitt. (I. vgl. vorst. Ref.) Bei Anwendung des Nitrilverf. auf die Milch liegt ein Milieu vor, in welchem neben den Eiweißkörpern wesentlich nur der Milchzucker in Frage kommt. Die Milch gibt nun bei Behandlung mit KCN eine erhebliche Blausäurebindung. Diese *Blausäurezahl* (in cem 0,1-n. HCN-Lsg. ausgedrückt u. BLSZ abgekürzt) kann zur Charakterisierung der Milch ebenso wie das spezif. Gewicht u. der Fettgeh. dienen. Um vergleichbare Werte zu erhalten, muß man jedoch eine bestimmte Temp., eine bestimmte Rk.-Zeit — eine solche von 10 Min. erwies sich als günstig — u. gleiche Konz. wählen. Saure Rk. des Milieus ist zu vermeiden. Der Einfluß von Konz.-Änderungen der Milch im Sinne einer Verdünnung bei gleichbleibender KCN-Konz. ist ein unerwartet großer. Man ist deswegen in der Lage, mit Hilfe des Nitrilverf. den Verdünnungsgrad der Milch mit hinreichender Genauigkeit festzustellen. Wenn man eine Formaldehydbest. in Milch vornehmen will, verfährt man in der früher beschriebenen Weise. Man wird meist mit 20 cem KCN auf 100 cem Milch auskommen. Von der Gesamtmenge der gebundenen HCN ist dann die BLSZ der reinen Milch abzuziehen. Bei den Verss. des Vf. ergab sich die prakt. wichtige Tatsache, daß von 0,046 g zu 100 cem Milch zugesetzten Formaldehyds nach fast 6 Tagen noch die Hälfte im freien Zustande vorhanden war. (Ztschr. analyt. Chem. 76. 321—25. Prag, Univ.) WINKELMANN.

**Fritz Lippich**, *Anwendungen des Nitrilverfahrens*. III. Mitt. (II. vgl. vorst. Ref.) Das *Nitrilverf.* läßt sich auch auf andere Stoffe als die bisher angeführten (vgl. vorhergeh. Ref.) anwenden. Allgemein läßt sich sagen, daß bei jeder Substanz, die Blausäure oder Formaldehyd bindet, von einer BLSZ (Blausäurezahl) u. FADZ (Formaldehydzahl) gesprochen werden kann, wenn der von einer bestimmten Menge der Substanz irreversibel gebundene Anteil eines der beiden Körper, jedesmal unter den genau gleichen Bedingungen bestimmt, einen konstanten Wert ergibt. In der vorliegenden Arbeit sind für einige Kohlehydrate folgende BLSZ angegeben: *Traubenzucker* 9,14, *Lävulose puriss.* MERCK 16,77, *Lävulose puriss.* SCHERING 18,46, *Invertzucker* 13,41, *Milchzucker* 3,54 u. *Maltose* 5,10. Diese Werte können zur Charakterisierung der betreffenden Zucker dienen. (Ztschr. analyt. Chem. 76. 401—08. Prag, Univ.) WINK.

**Jacques de Vilmorin** und **Emmanuel Cazaubon**, *Über alkalische Kupferlösungen*. (Vgl. C. 1928. I. 2316.) Vff. geben eine Übersicht über die Rk. der alkal. Kupferlsgg. auf reduzierende Zucker u. beschreiben u. kritisieren folgende Analysenmethoden, die darauf beruhen: Die Methoden von FEHLING, AIME GIRARD, BERTRAND, SAILLARD u. POSSOZ. (Bull. Assoc. Chimistes Sucr. Dist. 46. 54—61. Febr.) MICHEEL.

**Ralph G. Smith**, *Eine Methode zur quantitativen Bestimmung geringer Mengen von Cyaniden*. Das Verf. gründet sich auf der Entw. einer rotbraunen Färbung, wenn Cyanide zu einer alkal. Pikratlsg. gegeben werden, u. beruht auf der Bldg. des K- oder Na-Salz der Isopurpursäure. In Ggw. eines Überschusses an alkal. Pikrat verläuft das Auftreten der Färbung quantitativ, so daß eine colorimetr. Best. von Cyaniden im Vergleich mit Standardlsgg. ermöglicht wird. Das Verf. wird folgendermaßen durchgeführt: In einen 25 ccm Meßzylinder gibt man 3 ccm gesätt. Pikrinsäurelsg., 1 ccm einer 5%ig.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. u. 1 ccm der zu untersuchenden Cyanidlsg. Dann wird 5 Min. im Wasserbad erhitzt, abgekühlt u. auf 25 ccm aufgefüllt. Die Lsg. wird dann im Colorimeter mit einer Standardlsg. verglichen. Die entstehende Färbung ist sehr beständig. Zu beachten ist, daß Pikrinsäurelsg. auch ohne Cyanid eine rotbraune Färbung gibt, wenn sie mit NaOH alkal. gemacht wird. Die Intensität dieser Färbung hängt von der Alkalikonz. ab. Weiterhin wird die Intensität der mit Cyanid entstehenden Färbung in Ggw. von NaOH abgeschwächt. Dies ist von Bedeutung, da Cyaniddestillate meist in NaOH oder KOH aufgefangen werden. Werden aber solche Lsgg. mit HCl neutralisiert, so geben sie genaue Werte. In Ggw. beträchtlicher Mengen K-Ion tritt ein Nd. von K-Pikrat auf, der sich beim Erhitzen wieder löst. Bei Ggw. gewisser reduzierender Verbb., welche eine rote Färbung alkal. Pikratlsgg. bewirken, versagt die Methode. Qualitativ ist die Empfindlichkeit 1 Teil CN in 5 Millionen. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 1171—74. April. Chicago [Ill.], Univ.)

KINDSCHER.

#### Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

**Jörgen Lehmann**, *pH-Messungen mit der Chinhydronelektrode in Succinodehydrogenaselösungen bei 37° C*. Die Verwendbarkeit der Chinhydronelektrode für pH-Messungen bei 37° wurde in Succinodehydrogenaselsgg., d. h. in einer mikroheterogenen, kolloidalen, Bernsteinsäure oxydierenden Enzymlsg. studiert. Die pH-Messungen wurden durch solche mit der Wasserstoffelektrode kontrolliert. Konstante Potentiale wurden mit der Chinhydronelektrode bis zu  $p_H = 7,10$  erhalten. Die diesen Potentialen entsprechenden  $p_H$ -Werte zeigten bei mehreren Bestst. untereinander u. beim Vergleich mit den mit der Wasserstoffelektrode erhaltenen eine Übereinstimmung von 0,01  $p_H$ -Einheiten. Bei größerer Alkalität wurden mit der Chinhydronelektrode keine konstanten Potentiale erhalten. Es ergab sich jedoch bis  $p_H = 7,70$  eine Genauigkeit von 0,01  $p_H$ , wenn die Ablesung 1—1½ Min. nach Zusatz des Chinhydrons zu der auf 37° vorgewärmten Enzymlsg. erfolgte. Bei  $p_H > 8$  traten bereits in der ersten Dezimale wachsende Fehler auf. — Herst. der Enzymlsgg. u. Ausführung der Messungen werden eingehend beschrieben. (Skand. Arch. Physiol. 55. 286—306. März. Lund, Univ., Physiol. Inst.)

WEIDENHAGEN.

**Jörgen Lehmann**, *Studien über die Methylenblaumethode für Untersuchung biologischer Dehydrierungen*. I. Mitt. Über pH-Messungen mit der Chinhydronelektrode bei 37° C in Succinodehydrogenaselösungen in Gegenwart von Methylenblau. Mit Hilfe der Chinhydronelektrode lassen sich in dem System Methylenblau-Leukomethylenblau u. Bernsteinsäure-Fumarsäure bei 37°  $p_H$ -Messungen mit einer Genauigkeit von 0,01—0,03 bis zu  $p_H = 8$  durchführen. In Ggw. von Methylenblau lassen sich leichter konstante Potentiale erhalten als ohne. Auch das Meßgebiet war auf der alkal. Seite in Anwesenheit von Methylenblau größer. Die  $p_H$ -Bestst. waren von der Konz. des Farbstoffs, wie sie bei der Methylenblaumethode üblich ist, unabhängig. Eine Kontrolle der Werte mit Hilfe der Wasserstoffelektrode war nicht möglich, da während der Potentialeinstellung Methylenblau vom Platinschwarz absorbiert wurde, so daß zu hohe  $p_H$ -Werte resultierten. Die  $p_H$ -Werte der Chinhydronelektrode wurden dann als richtig angesehen, wenn sie in der methylenblauhaltigen Lsg. u. der methylenblaufreien Kontrolllsg. übereinstimmend waren. (Skand. Arch. Physiol. 55. 307—15. März. Lund, Physiol. Inst. Univ.)

WEIDENHAGEN.

**H. Dam**, *Einige Bemerkungen in bezug auf die Bestimmung von Cholesterine*. Bei dem Verf. von WINDAUS ist die Zus. des Nd. abhängig von der Digitoninkonz. Das Auswaschen des Nd. hat mit einer gesätt. Lsg. von Cholesterin-Digitonid zu erfolgen, weil bei Unterlassung dieser Vorbehandlung ein Teil des Nd. durch den A. gel. wird. Bei der Best. der totalen Cholesterinmenge in Gewebsextrakten nach vorangehender Behandlung mit Na-Alkoholat werden zu niedrige Werte gefunden. Grund: teilweise Umbildung des Cholesterins. Genauer wird verfahren, wenn das freie Cholesterin zuerst mit Digitonin gefällt wird u. die Ester — kleine Esterfraktion

vorausgesetzt — im Filtrat colorimetr. bestimmt werden. (Biochem. Ztschr. 194. 177—87. Kopenhagen, physiol. Inst. d. Univ.) OPPENHEIMER.

**Eleanor Margaret Hume** und **Hannah Henderson Smith**, *Kritische Prüfung der Methoden zur Wertbestimmung von Vitamin A mittels des Wachstums von Ratten*. Ausarbeitung u. genaue Angaben über eine Fütterungsmethode zur Best. von Vitamin A, bei der kein anderer Nahrungsfaktor als Vitamin A das Resultat beeinflusst. (Biochemical Journ. 22. 504—21. 1928. London, Dep. of Experiment. Pathol. LISTER Inst.) MEIER.

**M. Marcandier**, **I. Bideau** und **Y. Dubreuil**, *Anwendung der Photometrie zur Zählung von Blutkörperchen*. Vff. zeigen eine Methode zur Zählung der roten Blutkörperchen mit dem Photometer im Laboratorium u. für Serienverss. Man nimmt eine Eichkurve für verschiedene Konz. auf u. findet dann, wenn alle anderen Bedingungen des Photometers gleich belassen werden, leicht aus den Photometerablesungen die unbekannte Konz. (Compt. rend. Soc. Biologie 99. 741—42. 1928.) NOETHLING.

**Francis William Fox**, *Bestimmung von Harnstoff im Blut*. Nach Fällung des Blutes mit  $H_2SO_4$ -Phosphorwolframsäure wird neutralisiert u. nach Inkubation mit Urease durch Rücktitration überschüssig zugegebener Säure mit Alkali gegen Chlorphenolrot titriert. (Biochemical Journ. 22. 545—47. 1928. Johannesburg, South African Inst. for Med. Research.) MEIER.

**Mathew J. Martinek** und **William C. Marti**, *Abgeänderte Jodpentoxydmethode zur Bestimmung von Kohlenoxyd in Luft und Blut*. Das CO enthaltende Gas wird durch ein System von Waschflaschen, konz.  $H_2SO_4$ , konz.  $H_2SO_4$  auf  $150^\circ$  erhitzt, aktivierte Tierkohle, um die leichten KW-stoffe, Gasolin u. Methan, zu absorbieren, Natronkalk, festes KOH u. eine Mischung von  $Mg(ClO_4)_2$  u.  $Mg(OH)_2$  durchgeleitet, dann durch ein U-Rohr mit  $J_2O_6$ , das mehrere Stdn. auf  $215^\circ$  erhitzt war, geführt, das freiwerdende  $J_2$  wird in  $10\%$ ig. KJ-Lsg. aufgefangen. Die Methode bestimmt Mengen von CO 1 in 1000 Gas mit einer Genauigkeit von ca.  $6\%$ . Die Best. im Blut geschieht nach Austreibung der Blutgase mit einer Lsg., die enthält:  $Fe(CN)_6K_3$  8,0 g, Milchsäure 4 ccm, Saponin 3,0 g, Caprylalkohol 3,0 ccm in 1000 ccm W. (Amer. Journ. publ. Health 19. 293—97. März. Chicago, Ill., Bureau of Lab. and Res. Dep. of Health.) MEIER.

**P. Happel**, **R. Ed. Liesegang** und **O. Mastbaum**, *Zur Ausätherung des Cholesterins*. Beim Schütteln von Cholesterineiweißlsgg. u. von Serum mit A. bilden sich verschiedene Formen von Emulsionen u. Gallerten, die zur Charakterisierung der Seren dienen sollten. Die Form der Bldg. ist aber so stark vom Schütteln abhängig, daß dieses nicht möglich ist. (Ztschr. ges. exp. Medizin 62. 688—95. 1928. Frankfurt a. M., Med. Univ. Poliklinik, Inst. f. physikal. Grundlagen der Medizin.) MEIER.

**William H. Welker**, **Edmund Andrews** und **William Thomas**, *Identifizierung der im Harn ausgeschiedenen Eiweißkörper bei Nephritis*. Mittels der Präcipitnrk. werden die gereinigten Harn-eiweißkörper bei Nephritis als Albumin, Euglobulin u. Pseudoglobulin nachgewiesen. In einem Falle wurde Lebereiweiß nachgewiesen. Im Harn von Nierenkranken finden sich außerdem entweder präformiert, oder durch  $(NH_4)_2SO_4$ -Fällung abgespalten, dialysable, nicht fallbare peptonähnliche Substanzen, die am Hund stark tox. sind. Aus dem Nephritikerblut dialysiert häufig eine eiweißartige Substanz, die beim n. Serum fehlt. (Journ. Amer. med. Assoc. 91. 1514—15. 1928. Chicago, Univ. of Illinois Dep. of Surg. Lab. of Physiol. Chem. Sep.) MEIER.

**Eggert Möller**, *Nierenfunktionsprüfung mit Harnstoff*. Die Ausscheidung von Harnstoff ist beim Menschen abhängig von der Menge des ausgeschiedenen Urins u. der Höhe des Blutharnstoffgeh. Oberhalb einer Grenze, die beim n. Menschen 2 ccm pro Minute Harnausscheidung liegt, ist die Harnstoffmenge nur von der Blutkonz. abhängig. Für diese beiden Bereiche geben die Formeln 1. unterhalb der Maximal-

$$\text{Harnstoff in Urin} = \frac{\text{Harnstoff in Urin}}{\text{Blutharnstoff}} \cdot \sqrt{\text{Harnvol.}}, \quad 2. \text{ oberhalb dieser Menge} \\ \frac{\text{Harnstoff} \cdot \text{Harnvolumen}}{\text{Blutharnstoff}}$$

die richtige Darst. Die Best. dieser Faktoren am Kranken liefern eindeutige Befunde n. oder von der Norm abweichender Harnstoffausscheidung. (Acta med. Scandinav. Suppl.-Bd. 26. 259—69. 1928. New York, Hospital of the ROCKEFELLER Inst. for Med. Res. Sep.) MEIER.

**I. Herzog**, *Unser neues Arzneibuch*. Vortrag über die neuen Best.-Methoden des D. A.-B. VI, im einzelnen Definition u. Best. der Dichte, Geh.-Best. der Tinctura

Jodi, des Nitroglycerinum solutum, der Phosphorlsg. (Phosphorus solutus) u. der wasserunl. Alkaloide in Secale cornutum u. weiter über die Neuaufnahme des Calcium carbonic. praecipitat. pro usu externi, die Rkk. zur Unters. von Perubalsam u. die Prüfungs-Methoden zur Best. der Gärfähigkeit von Faex medicinalis. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 267. 233—46. März.) POETSCH.

**G. Tutajew**, *Methodik der Standardisierung von Herzmitteln*. Die unerläßlichen Bedingungen für die Standardisierung sind die folgenden: Dauer der Standardisierung nicht unter 4 Stdn. für *Digitalis* u. 2 Stdn. für *Strophanthus*. Wahl der Frosche vom Durchschnittsgewicht ca. 40 g. Einführung der Substanz auf 1 g Froschgewicht. (Pharmaz. Journ. [russ.: Pharmazewtscheskij Shurnal] 1929. 99—102. Febr. Charkow, Exp. Pharm. Inst.) SCHÖNFELD.

**Alfred Braun**, Berlin, *Thermoelement für zeitweilige Temperaturmessungen*, dad. gek., daß die zweite Verbindungsstelle behufs Erzielung einer gleichmäßigen Temp. an einem in den Mund zu nehmenden Röhrchen befestigt ist oder selbst ein solches Röhrchen oder Stäbchen bildet. — Das Thermoelement gemäß der Erfindung dient zur Messung von Körper- bzw. in sinngemäßer Abänderung zur Messung anderer verhältnismäßig niedriger Temp. (D. R. P. 474 761 Kl. 42i vom 7/7. 1927, ausg. 10/4. 1929.) KÜHLING.

**N. F. Watterson**, *Elementary qualitative and volumetric analysis*. London: Camb. Univ. 1929. (69 S.) 8°. 2 s. 6 d.

**F. C. Wood** and others, *Laboratory technique: the methods employed at St. Luke's hospital*, New York; 3rd rev. ed. New York: J. T. Dougherty 1929. (318 S.) fab. \$ 3,75

## H. Angewandte Chemie.

### III. Elektrotechnik.

**J. T. Crennell** und **A. G. Milligan**, *Das Verhalten und die Wirkung von Chlor als Verunreinigung im Bleiakкумуляtor*. Ein Chlorgeh. wurde durch HCl-Zusatz erzeugt. Es konnte festgestellt werden, daß das HCl an der positiven Platte zu Cl<sub>2</sub> oxydiert u. dabei das PbO<sub>2</sub> zu PbSO<sub>4</sub> reduziert wird. Das im Elektrolyt gel. Cl<sub>2</sub> wird nun an der negativen Platte zu Cl<sup>-</sup> reduziert, wobei schwammiges Pb eine Oxydation zu Sulfat erleidet. Beide Platten unterliegen somit einer Selbstentladung, deren Betrag gemessen u. auch berechnet wurde. Beim Verdampfen oder bei der Ladung entweicht das Cl<sub>2</sub>. Im weiteren werden noch verschiedene Wrkgg. des Cl<sub>2</sub> besprochen. (Trans. Faraday Soc. 25. 159—65. April.) HANDEL.

**J. T. Crennell** und **A. G. Milligan**, *Die Wirkung von Kupfer als Verunreinigung im Bleiakкумуляtor*. Nach Besprechung der bisherigen Ergebnisse wird die H-Überspannung an Cu gemessen u. mit der EK. der Pb/PbSO<sub>4</sub>-Elektrode verglichen. Es wird weiter gefunden, daß die Wrkg. von Cu auf die Verwandlung der negativen Platte in Sulfat kaum merklich ist. Auch die Unters. der Kapazitätsänderung durch Cu zeigt, daß dieses Metall für den Pb-Akkumulator prakt. unschädlich ist. (Trans. Faraday Soc. 25. 165—68. April.) HANDEL.

**Patent-Treuhand-Ges. für elektrische Glühlampen m. b. H.**, Berlin (Erfinder: **Max Thomas**, Weißwasser), *Elektrische Isolation aus Glas*. (D. R. P. 475 135 Kl. 21c vom 2/8. 1925, ausg. 24/4. 1929. — C. 1927. I. 170.) KÜHLING.

**Henri André**, Paris, *Aus einem Gemisch von Silber oder einem Silbersalz mit einem leicht schmelzbaren Metalloid bestehender elektrischer Leiter mit hohem negativem Temperaturkoeffizienten*. (Vgl. C. 1928. I. 1313.) Nachzutragen ist, daß an Stelle von Ag auch Salze des Ag verwendet werden können. (D. R. P. 475 339 Kl. 21c vom 18/8. 1927, ausg. 23/4. 1929. F. Prior. 17/11. 1926.) KÜHLING.

**Otto Gergacevics**, Berlin, *Herstellung von Elementelektroden aus Kupferoxyd und Graphit*, dad. gek., daß der Mischung von CuO u. Graphit Retortenkohle hinzugesetzt wird. — Ein zweckmäßiges Mischungsverhältnis ist 80 Teile CuO, 30 Teile Graphitpulver, 110 Teile gepulverte Retortenkohle u. 25 Teile W. (D. R. P. 475 294 Kl. 21b vom 2/12. 1926, ausg. 22/4. 1929.) KÜHLING.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.** (Erfinder: **Georg Kränzlein**, Frankfurt a. M., und **Richard Karl Müller**, Bad Soden), *Herstellung von Akkumulatorenplatten*. (D. R. P. 475 242 Kl. 21b vom 25/5. 1927, ausg. 22/4. 1929. — C. 1928. II. 1600.) KÜHL.

**Adolfo Pouchain**, Turin, *Betrieb elektrischer Blei-Zink-Akkumulatoren.* (D. R. P. 475 569 Kl. 21b vom 20/5. 1927, ausg. 25/4. 1929. — C. 1928. II. 1601.) KÜHLING.

## V. Anorganische Industrie.

**F. Strokow**, *Umarbeitung von technischem Bariumsulfid zu Chlorbarium und Schwefel oder Schwefelchlorür.* Bei der Einw. von Cl auf techn., durch Glühen von Schwerspat u. Kohle erhaltenes BaS, werden bei nicht hoher Temp. BaCl<sub>2</sub> u. Ba-Poly-sulfide gebildet. Um letztere in BaCl<sub>2</sub> u. S oder S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zu verwandeln, wendet man eine bedeutend höhere Temp. an, bei der Cl auf die bei der Rk. gebräuchlichen eisernen oder gußeisernen Geräte schon einwirkt. Die Unters. der Einw. von S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> u. SCl<sub>2</sub> auf techn. BaS zeigte, daß S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bereits beim Kp. leicht mit wasserfreiem BaS reagierte unter Bldg. von BaCl<sub>2</sub> u. S ( $\text{BaS} + \text{S}_2\text{Cl}_2 = \text{BaCl}_2 + 3\text{S}$ ). Gußeiserner App. sind für die Rk. verwendbar. Die Rk. kann auf zweierlei Weise ausgeführt werden: Man verwendet entweder einen Überschuß von 10—20% S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder einen 2—3-fachen Überschuß im Vergleich zum BaS. Im ersten Falle verläuft die Rk. beim Kp. des S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, gegen Ende der Rk. steigt aber die Temp. exotherm an u. die Rk. findet ihren schnellen Abschluß unter Bldg. von BaCl<sub>2</sub> u. S, den man in üblicher Weise extrahieren kann; auch kann man den S durch Chlorieren in S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> verwandeln. Im zweiten Falle bleibt der gebildete S im S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gel. Dieser S kann entweder im freien Zustande isoliert werden (Dest. des S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) oder, durch Chlorieren der Lsg., bzw. Mischen mit SCl<sub>2</sub>, in S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> verwandelt werden. Im letzteren Falle ist die Lsg. abzukühlen, da auf Zusatz von SCl<sub>2</sub> die Rk. auch ohne Katalysator exotherm verläuft. Die Mehrzahl der Rk. verläuft also exotherm. Um BaCl<sub>2</sub> u. S zu erhalten, ist nur eine fast theoret. Cl-Menge nötig. Das benutzte S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> spielt nur eine Vermittlerrolle. (U. S. S. R. Scient. techn. Dpt. Supreme Council National Economy No. 259. Trans. Scient. Inst. of the S. T. D. Papers on Chemistry [Russ.] No. 2. 167—85. 1928. Staatsinst. f. angew. Chem.) SCHÖNFELD.

**Société Générale Métallurgique de Hoboken**, Hoboken-les Anvers, Belgien, übert. von: **Hugo Petersen**, Berlin-Steglitz, *Herstellung von Schwefelsäure.* Eine vorher bestimmte Menge von in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (von 60° Bé oder darüber) gel. Nitrosylschwefelsäure wird mit SO<sub>2</sub> unter solchen Bedingungen zusammengebracht, daß Kammerkrystalle gebildet werden (die sofort in der zirkulierenden Säure gel. werden), wodurch die SO<sub>2</sub> ohne Zers. der Nitrosylschwefelsäure u. Entw. von N-Oxyden oxydiert wird. (Can. P. 271624 vom 20/10. 1926, ausg. 14/6. 1927.) SCHÜTZ.

**Walenty Dominik**, Skierniewice, *Herstellung von Nitraten und eines trockenen Gemisches von Cl<sub>2</sub> und NOCl aus Metallchloriden und wässrigen Lösungen von HNO<sub>3</sub>.* Die Metallchloride werden in der Wärme mit einem solchen Überschuß an HNO<sub>3</sub>, (mehr als 440 g HNO<sub>3</sub> im Liter) behandelt, daß der Unterschied zwischen der HNO<sub>3</sub>-Konz. u. der 1,33-fachen Konz. der Cl<sup>-</sup>-Ionen, ausgedrückt in Grammäquivalenten auf 1 Liter, nicht weniger als 7 beträgt. — 100 ccm HNO<sub>3</sub> (1,34) werden mit 16 g KCl unter Rückkühlung erhitzt. Bei 105° gehen ca. 90% des Chlorids als Cl<sub>2</sub> u. NOCl über; es wird nun stärker erhitzt u. die Dämpfe über einen Dephlegmator geführt, bis 16 g W. abdest. sind. Die verbliebene Lsg. wird mit weiteren 12 g KCl erhitzt, bei 105° wird das Cl beinahe gänzlich abgetrieben. (Poln. P. 8587 vom 11/3. 1925, ausg. 25/9. 1928.) SCHÖNFELD.

**Walenty Dominik**, Warschau, *Wiederbelebung von Katalysatoren.* Die für die Rk.  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$  verwendeten (Fe-) Katalysatoren werden nacheinander oder gleichzeitig mit Luft u. überhitztem Wasserdampf behandelt. O verwandelt das Eisen in Oxyd, dessen Salze mit flüchtigen Säuren sich mit Dampf momentan zersetzen. (Poln. P. 8571 vom 21/2. 1927, ausg. 25/9. 1928.) SCHÖNFELD.

**Walenty Dominik**, Warschau, *Katalysatoren.* Die für die Rk.  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$  dienenden Katalysatoren werden so hergestellt, daß die kolloidale Lsg. von bas. Eisensalz u. einer flüchtigen Säure, die keine Cl- oder S-Verbb. enthalten darf, zunächst formfähig gemacht, dann zu Briketts geformt u. getrocknet u. schließlich bei 300—500° mit H<sub>2</sub>- oder CO-haltigen Gasen reduziert wird. (Poln. P. 8572 vom 23/2. 1927, ausg. 25/9. 1928.) SCHÖNFELD.

**Walenty Dominik**, Warschau, *Plastische Masse zur Herstellung von eisenhaltigen Katalysatoren.* Die aus FeCO<sub>3</sub> u. W. bestehende Paste wird mit solchen Mengen HNO<sub>3</sub> behandelt, die nicht hinreichen zur gänzlichen Überführung des FeCO<sub>3</sub> in Ferro- oder Ferrinitrat, indem die M. bei gewöhnlicher oder höherer Temp. kräftig gemischt wird

zwecks Bldg. von  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , unter Entweichen von  $\text{CO}_2$  u.  $\text{NO}$ . Die Stickoxyde werden mittels Luft oder  $\text{O}_2$  in  $\text{HNO}_3$  verwandelt. (Poln. P. 8574 vom 2/6. 1927, ausg. 25/9. 1928.) SCHÖNFELD.

Leopold Singer, Anorganische und organische Entfärbungsmittel. Dresden: Th. Steinkopff 1929. (XI, 251 S.) 8°. = Technische Fortschrittsberichte. Bd. 20. M. 20.—; geb. M. 21.50.

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

—, *Eine gut gebaute Emaillierungsfabrik.* Die Einrichtungen der Toledo Porcelain Enamel Products Co., Toledo [Ohio], werden beschrieben. Blechmetall wird durch Eintauchen u. Gußeisen durch Spritzen mit der Emailmischung bedeckt. Die Vorbereitung der Stücke, das Trocknen, Brennen usw. werden an Abb. aus der Fabrik beschrieben. (Iron Age 123. 1016—18. 11/4.) WILKE.

Hermann Geßner, *Einige Untersuchungen über das Abbinden von Zement.* II. (I. vgl. C. 1929. I. 2683.) Der Abbindvorgang wurde durch Messung der Viscosität verfolgt. Zu diesem Zwecke wurde die erhärtende Zementsuspension unter Druck aus einer Capillare austreten gelassen u. zugleich eine Vergleichsfl., nämlich Glycerin, in gleicher Weise behandelt. Zement mit 32% W. hatte dieselbe Viscosität wie Glycerin. Sie stieg sofort langsam an, nach 0,5—1,5 Stdn. stärker, was auf Gelbldg. zurückgeführt wurde. Da der Ausfluß aus der Capillare die Gelstruktur zerstörte, war für jede Messung eine neue Probe nötig. Wiederholte Verwendung derselben Probe im Viscosimeter führte sogar zu einem Sinken der Viscosität. Frisch angemachter Zement zeigt also Thixotropie. Viscositätsmessungen u. Messungen der Abbindung mit der Vicatnadel lassen sich nicht vergleichen. Ferner wurde die Abbindung durch Messung der elektr. Leitfähigkeit verfolgt. Die Unters. wurde mit der OSTWALD'schen Tauchelektrode bei 25° vorgenommen. Während der ersten Stde. nimmt die Leitfähigkeit zu, was auf die Auflösung von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in W. zurückzuführen ist. Nach Schütteln der Suspension sinkt die Leitfähigkeit, um sofort wieder anzusteigen u. nach 4 Min. den ursprünglichen Wert zu erreichen. Der weitere Verlauf fügt sich der Viscositätskurve gut an. Die Verss. dauerten 223 Tage. Die Leitfähigkeiten erreichen ein Maximum nach 32 bzw. 40 Min. Das entspricht ungefähr dem Sättigungszustand mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Dann tritt Abnahme der Leitfähigkeit durch Bindung von W. an die entstehenden festen Phasen ein. Bekanntlich nimmt das Gesamtvolumen von Zement + W. bei abbindendem Zement ab. In einem mit einer graduierten Meßröhre versehenen zugeschmolzenen Rohr wurde die Volumänderung des abbindenden Zementes verfolgt. Die Verss. dauerten 250—275 Tage. Die Volumabnahme ist als Wrkg. einer Quellung aufzufassen. Sie verläuft in den ersten 5 Tagen rasch, wird bis zum 20. Tage langsamer u. geht dann langsam weiter. Sie beträgt bei Portlandzementen nach 24 Stdn. 3%, nach 3 Tagen 4—7%, nach 7 Tagen 5—8%, nach 28 Tagen 5,5—9% u. nach 3 Monaten 6—9%. Ein unter gleichen Bedingungen gemessener hydraulischer Kalk zeigte nach 1 Tag 1%, nach 10 Tagen 2% Abnahme u. sinkt nach 250 Tagen auf 4%. Ein Tonerdezement zeigt folgende starke Volumabnahme: Nach 24 Stdn., 11%, nach 5 Tagen 13%, nach 28 Tagen 16% u. nach 150 Tagen 17%. Bei 3 Proben mit verschiedenem hohem W.-Überschuß war die Volumabnahme bei wasserreichen Mörteln am größten. Der Einfluß des molekular gelösten  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ist damit festgestellt. (Kolloid-Ztschr. 47. 65—76. Jan. Zürich, Eidgen. Materialprüfungsanstalt.) SALMANG.

Hermann Geßner, *Einige Untersuchungen über das Abbinden von Zement.* III. (II. vgl. vorst. Ref.) Die Viscosität eines frischen Zementbreies von der Konsistenz von Glycerin stieg in 30—60 Min. auf das 30—70-fache. Abbindender Zement zeigt die Erscheinung der Thixotropie. Leitfähigkeitsmessungen in Zementbreien ergeben ein Ansteigen der Leitfähigkeit während den ersten 30—60 Min., bis die Zwischenfl. mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  gesättigt ist. Die Größenordnung der spezif. Leitfähigkeit beträgt im Maximumpunkt  $10^{-3}$ . Nachdem das Maximum erreicht worden ist, sinkt sie dauernd ab, nach 200 Tagen beträgt sie  $10^{-5}$ . Quellungsverss. ergeben die gleichen Erscheinungen wie bei lyophilen Gelen, das Gesamtvolumen des Systems (Zement + W.) nimmt ab. Die Abnahme beträgt einige %. Verschiedene Bindemittel zeigen verschiedene Volumabnahme. Von den untersuchten Proben zeigt ein hydraul. Kalk die geringste Abnahme, für Portlandzemente liegen alle Kurven nahe beieinander. Tonerdezement

zeigt die stärkste Abnahme, nach 120 Tagen 17%. Hydratationsmessungen ergeben die Aufnahme bestimmter W.-Mengen bei verschiedenen W.-Dampftensionen, die mit der Zeit ansteigen. Die aus den W.-Gehaltskurven resultierenden Dampfdruckisothermen weisen bei 3 Tage alten Systemen einen deutlichen Knick bei einer W.-Dampftension von 10,4 mm Hg auf, die Kurven älterer Systeme zeigen den Knick weniger deutlich. Wahrscheinlich herrscht bei der Abbindung um die Klinkerkörner herum zu Anfang ein bestimmtes Hydrat vor. Bei weiterem Abbinden stellen sich sämtliche Übergänge zwischen capillarmechan. gebundenem u. chem. gebundenem W. ein. Die Diffusionsgeschwindigkeit im abgeundenen Zement wird mit der Zeit für W. prakt. gleich null. Ein Vergleich der Quellungs-messungen mit den W.-Gehaltskurven ergibt die auf das gebundene W. berechnete Volumkontraktion, die im Mittel etwa 7% beträgt. (Kolloid-Ztschr. 47. 160—75. Febr. Zürich, Chem.-techn. Abt. der Eidg. Materialprüfungsanstalt.)

SALMANG.

**British Celanese Ltd.**, London, übert. von: **C. Dreyfus**, New York, V. St. A., *Zusammengesetzte durchsichtige Schichten*. Zwei oder mehr durchsichtige Scheiben aus reinen, für ultraviolette Strahlen teilweise durchlässige Quarzscheiben werden durch Celluloseester oder -äther in An- oder Abwesenheit von Plastifizierungsmitteln miteinander vereinigt. Die erhaltenen Scheiben sind für ultraviolette Strahlen durchlässig. (E. P. 306 397 vom 6/2. 1929, Auszug veröff. 17/4. 1929. Prior. 18/2. 1928.) FRANZ.

**Blaw-Knox Co.**, New Jersey, übert. von: **William Mayo Venable**, Pittsburgh, V. St. A., *Mörtelmischungen*. Die festen Bestandteile des Mörtels u. das erforderliche W. werden in geregelten Mengen einer Mischvorr. zugeführt. (A. P. 1 704 268 vom 31/3. 1925, ausg. 5/3. 1929.)

KÜHLING.

**Karl Pauli Billner**, Westminster, England, *Poröses Baumaterial*. Die aus Zement u. gepulvertem Zn oder Al hergestellte, mit W. in Ggw. oder Abwesenheit von Kalk angerührte fl. Mischung wird mit grobkörnigem Material, bestehend aus Steinen u. ähnlichem von 16 bis 50 ccm Größe gemischt. Dem fl. Brei können auch Stoffe in der Art von Sägespänen, Kohlenasche usw., vermischt mit gepulverten Metallen u. Zement, zugesetzt werden. (Poln. P. 8590 vom 23/3. 1926, ausg. 25/9. 1928. Tschechoslowak. Prior. 12/9. 1925.)

SCHÖNFELD.

**Eugene H. Henley**, Chicago, V. St. A., *Bituminöse Mischungen*. Auf 170 bis 270° erhitzte Mischungen von Steinen, Kies, Sand, Ton u. dgl. werden in einer Mischtrommel mit bituminösen Stoffen von etwa gleicher Temp. innig gemischt u. dann Dampf oder W. in die dicht schließende Trommel eingeführt, welches sich in Druckdampf verwandelt. (A. P. 1 703 999 vom 28/1. 1928, ausg. 5/3. 1929.) KÜHLING.

**Hermann Bollenbach**, Keramische Rechentafeln zum Gebrauch in den Laboratorien der Ton-, Glas- u. Email-Industrie. 2. Aufl. Halle: W. Knapp 1929. (IV, 113 S.) gr. 8°. nn. M. 6.90; geb. nn. M. 8.40.

## VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

**L. Rubentschik**, *Zur Nitrifikation bei hohen Salzkonzentrationen*. Unterss. an dem durch Heilwrkg. ausgezeichneten schwarzen Schlamm des KUJALNIZKI-Limans. Verimpfung von Schlammproben auf einen Salznährboden, dem NaCl, KCl, MgCl<sub>2</sub> u. CaCl<sub>2</sub> in verschiedener Konz. zugesetzt wurde. Die 1. Nitrifikationsphase mit Bldg. von N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fand immer statt u. zwar in ihrem zeitlichen Verlauf abhängig von der Menge H<sub>2</sub>S u. bis zu einer NaCl-Konz. von 15%. Die optimale Konz. war 5%. Der Nitritbildner ist *Nitrosomonas europaea*. Pepton u. Glucose hemmen ihre Entw. u. heben sie in stärkeren Konz. sogar auf. Die oben erwähnten Salze können die Nitrifikation stimulieren. N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Bldg. (2. Nitrifikationsphase) findet nicht statt. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. II. Abt. 77. 1—17. 15/2. Odessa, Mikrobiol. Lab.)

SCHNITZER.

**T. Sacharowa**, *Denitrifikation in Podsolböden*. Die period. Änderung im Geh. der Böden an denitrifizierenden Bakterien (*B. Stutzeri*) im Verlaufe der beobachteten Vegetationsperiode kann durch eine Kurve ausgedrückt werden, die für die entsprechende Kultur charakterist. ist. Die Erhebungen dieser Kurve entsprechen mehreren 100000 bzw. über 1 Million Bakterien in 1 g Boden. Die Änderung der Bakterienzahl ist ausschließlich von der Änderung der Nitratmenge im Boden abhängig. Der N-Bedarf der Pflanze ist der erste Faktor, der die Vermehrung der denitrifizierenden Bakterien im Boden einschränkt. Der zweite Faktor, der die Bakterienmenge reguliert, ist der

Vermehrungsgrad der Bakterien selbst. Je größer die Bakterienzahl, um so schneller verbrauchen sie die Bodennitrate u. um so katastrophaler vermindert sich ihre Menge, da die N-Menge, die durch Bakterien in 24 Stdn. in den gasförmigen Zustand verwandelt wird, 0,6—1,2 mg aus 1 kg Boden erreichen kann. Eine große Rolle bei der Denitrifizierung spielt die Rk. u. die O-Menge im Boden. Saure Bodenrk. fällt im Sommer mit dem Moment der kleinsten Bakterienmenge zusammen. Die größere Alkalität im Frühjahr u. Herbst begünstigt die Denitrifizierung. L. organ. Substanz findet sich auf den untersuchten Feldern im Überschuß in bezug auf die Nitrate u. schränkt deshalb die Entw. der Denitrifikatoren nicht ein. Ein Zusammenhang zwischen dem H<sub>2</sub>O-Geh. der Böden u. der Denitrifikation konnte nicht festgestellt werden, ebenso wenig wurde eine Beziehung zwischen den period. Änderungen des Bakteriengeh. u. dem Geh. der Böden an l. Phosphorsäure beobachtet. Düngung mit Kalk u. Kalk u. Mist hat Erhöhung der Bakterienmenge zur Folge. Düngung mit Mist ist ohne Einfluß auf die Bakterienmenge. Phosphoritierung des Bodens erniedrigt die Bakterienmenge. Der allgemeine Verlauf der period. Änderungen der Bakterienzahl ist auf den gedüngten Parzellen derselbe wie auf den ungedüngten. (U. S. S. R. Scient.-techn. Dpt. Supreme Council National Economy No. 259. Trans. Scient. Inst. Fertilizers No. 60 [russ.] 25 Seiten.)

SCHÖNFELD.

**Antonio Gaillard**, Barcelona, Spanien, *Verfahren zur Anreicherung von Superphosphaten*. In Silos mit geneigtem Boden wird das vorgetrocknete Superphosphat automat. evakuiert u. nochmals der Trockenvorr. zugeführt; hierbei unterliegt das Superphosphat im Silo chem. Umwandlungen, die die Überführung in Ca-Monophosphat begünstigen. (Poln. P. 8560 vom 20/4. 1927, ausg. 25/9. 1928. Span. Prior. 22/4. 1926.)

SCHÖNFELD.

**Emil Bauer**, Wien, und **Eisler & Szold**, Horné Saliby, *Herstellung eines dauernd streufähigen Düngemittels aus eingedickter Melasseschlempe*. (D. R. P. 475 429 Kl. 16 vom 23/2. 1927, ausg. 24/4. 1929. Oe. Prior. 5/11. 1926. — C. 1928. I. 1090.)

KÜHLING.

## VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

**Richard Schön**, *Die Schwimmaufbereitung (Flotation) als Arbeitsfeld der Chemie*. II. (I. vgl. C. 1929. I. 2574.) VI. erörtert Flotationsöle, Einw. der Eigg. der Trübe, Flotationsgas, Apparattypen. (Österr. Chemiker-Ztg. 32. 64—67. 15/4.) K. WOLF.

**Wilhelm Witte**, *Aufbereitung toniger Erze*. Das Vork. der tonigen Brauneisenerze im Vogelsberg, ihre bisher übliche Aufbereitung u. das Aufbereitungsverf. mit der Excelsiormühle werden behandelt. Das Verh. der Tone im W. hat ergeben, daß die kürzeste Zeit u. der höchste Grad des Aufschlammens der Tone bei günstigsten Selbstkosten nur durch mechan. Zerreiben erreicht werden kann. Infolgedessen arbeitet die Excelsiormaschine im Gegensatz zu den bisherigen Verf. mit einem Sandbad u. mit Dicktrübe. Der Wasserbedarf wird dabei herabgesetzt u. die Güte des Erzes verbessert. Die Dicktrübe trennt außerdem die feinen Sande nach dem Eigengewicht wesentlich besser als die Setzmaschinen. Sowohl das Gewichts-, als auch das Metallausbringen ist in der neuen Anlage kleiner geworden, als in der alten; der techn. Aufbereitungserfolg ist jedoch tatsächlich größer, da der Trennungsgrad erhöht ist. (Arch. Eisenhüttenwesen 2. 607—12. April. Wetzlar.)

WILKE.

**C. E. Wood** und **T. I. Joseph**, *Bariumoxyd und Hochofenschlacken*. Die relativen Beträge an S, die entfernt werden, wenn das Metall durch die Schlacke fällt u. die Schlacke u. das Metall als Schichten im Tiegel sind, sind nicht genau bekannt. Allgemein wird nun angenommen, daß die am stärksten bas. Schlacke mit der noch im Ofen gearbeitet werden kann u. die höchsten Herdtemp. die beste Entschwefelung liefern. Nach Durchsicht des Schrifttums werden dann die angestellten Verss. beschrieben, die in „Bad“- u. „Fall“-Verss. zerfallen u. dann durch kombinierte Bad- u. Fallverss. ergänzt werden. In der 1. Versuchsreihe werden 250 g Metall (0,121% S) mit 125 g Schlacke für 30, 45 u. 60 Min. u. bei 1400 u. 1500° in Berührung gehalten. Dabei wurden Parallelverss. mit n. Schlacke u. solcher mit Bariumhydroxyd gemacht, die 2,32—4,72% BaO enthielt. Beim Badverss. zeigte sich, daß der BaO-Zusatz zu Schlacken bis zu rund 5% mit einer entsprechenden Verdünnung der anderen Bestandteile, keinen deutlichen Einfluß auf die Entschwefelungswirkg. der Schlacke hat. Solch ein BaO-Zusatz ruft eine geringe Er-

höhung der molekularen Basizität der Schlacke u. damit der Entschwefelungswrkg. hervor. Die Berührungszeit zwischen Metall u. Schlacke ist von großer Bedeutung für die Entschwefelung, dementsprechend war die Wrkg. beim Fallvers. trotz der kurzen Zeit gut. Schlacken n. Zus. entfernten 70,8% S des Gesamt-S, wenn man die Fe-Kügelchen durch die Schlacke fallen ließ u. 60 Min. daran anschließend den Badvers. ausführte. Eine ähnliche Schlacke entfernte 44,9% des Gesamt-S beim Badvers. u. 27,2% beim Fallvers. Die Entschwefelungswrkg. der Hochofenschlacke schwankt direkt mit ihrer molaren Basizität. Eine Ersetzung der  $\text{SiO}_2$  durch BaO erhöht diese molare Basizität u. damit die Entschwefelung. Ein Austausch gleicher Prozentsätze von CaO durch BaO vermindert die Basizität u. die Entschwefelung. Die Entschwefelungswrkg. einer Schlacke hängt mehr mit dem molekularen Verhältnis der Basen zu den Säuren zusammen als mit dem Prozentgeh. der anwesenden Basen u. Säuren, ganz besonders wenn eine Substanz mit hohem Mol.-Gew., wie BaO, eingeführt wird. Der Oberflächenkontakt von Schlacke u. Metall ist sehr wichtig, was man aus dem Betrag der S-Entfernung erschen kann, wenn Fe-Kügelchen durch Schlacke fallen. Unter gleichen Bedingungen der Temp., der Metall- u. Schlackenmenge u. der S-Konz. werden 60—80% S in weniger als 5 Min. beim Schlackendurchfallen von der S-Menge entfernt, die im Badvers. in 60 Min. isoliert wird. BaO ist rund  $\frac{1}{3}$  so wirksam wie ein gleiches Gewicht CaO bei der S-Reinigung u. dem Flüssigmachen von  $\text{SiO}_2$  u.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Es wurde nicht ermittelt, ob die molare Basizität der Hochofenschlacke durch Zusatz von BaO so erhöht werden kann, daß ein merkbarer Effekt auf die Entschwefelung ausgeübt wird, ohne daß dabei eine aus anderen Gesichtspunkten zu viscoser Schlacke entsteht. (Blast Furnace Steel Plant 17. 548 bis 554. April. North Central Experiment Station, U. S. Bureau of Mines.) WILKE.

**Hermann Unger**, *Nickellegiertes Gußeisen*. Die neuesten Unterss. auf diesem Gebiete, besonders die von der International Nickel Co. durchgeführten wissenschaftlichen Arbeiten, werden beschrieben. Eines der bekanntesten Merkmale des Ni-legierten Gußeisens besteht in einer Kornverfeinernden Wrkg. u. der damit bedingten Gleichmäßigkeit des Gefüges bei verschiedenen Wandstärken, wozu noch eine Verringerung der Empfindlichkeit des Gefüges gegen Abschreckwrkgg. hinzukommt. Um die Abschreckwrkg. zu verhindern, ist es erforderlich, sofern Ni zugesetzt wird, den Si-Geh. niedriger zu bemessen, indem man 1% Ni gleich  $\frac{1}{2}$ % Si setzt. Ni wirkt günstiger als Si auf den gebundenen C-Geh. ein, denn mit steigendem Si-Geh. ist die Abnahme des gebundenen C-Geh. viel größer als bei Verwendung von Ni. Verss. haben gezeigt, daß bei entsprechend hoch bemessenem Ni-Geh. sogar ohne Si noch eine gute Bearbeitbarkeit des Probestückes erzielt werden kann. Wenn auch Ni u. Si sich in bezug auf ihre Einw. auf C sehr ähnlich verhalten, so sind die beiden Elemente sehr verschieden in bezug auf die Formbeeinflussung des ausgeschiedenen Graphits. Was den Einfluß des Ni auf die mechan. Eigg. u. die Bearbeitbarkeit des Gußeisens anbetrifft, so ist er infolge der erzielten Gleichmäßigkeit des Gefüges auch bei verschiedenen Wandstärken zu bejahen, wie auch andererseits durch die höhere D. des Gusses bei verminderter Neigung der Bldg. poröser Stellen. Die besten Härte- u. Bearbeitungsfaktoren stellen sich bei einem gebundenen C-Geh. von etwa 0,80% ein. Sind der Si- u. der gesamte C-Geh. hoch, so ist der Anteil an gebundenem C geringer u. die härtesteigernde Wrkg. des Ni tritt weniger in Erscheinung. Der größere Verschleißwiderstand eines Ni-legierten Gußeisens ist wichtig bei Autozylindern. Bei verschleißfestem Gußeisen wird oft ein Cr-Zusatz erforderlich sein, wobei sich die günstigsten Ergebnisse bei der Verhältniszahl 3 Ni auf 1 Cr ergeben. Der Fl.-Grad des Fe, ebenso die Schwindung werden durch Ni kaum bemerkenswert beeinflußt, so daß Form- u. Gießpraxis nicht verändert zu werden brauchen. (Gießerei-Ztg. 26. 181—88. 1/4. Berlin.)

**Clifford C. Duell**, *Magnetische Untersuchungen von Kohlenstoffstahl*. Beim Erhitzen von Zementit enthaltenden Stählen findet ein Fall des Magnetismus von 150 bis 220° statt. Beide Enden des Bereiches sind undeutlich, der Fall ist nachweisbar, u. erstreckt sich über einen größeren Bereich als die Verteilung des Carbids anwächst. Die Hypothese wird aufgestellt, daß C in  $\alpha$ -Fe l. ist, aber nicht das Carbid, u. daß der Fall des Magnetismus durch bestimmte C-Atome veranlaßt wird, die kein Carbid bilden u. bei dieser Temp. in Lsg. gehen. In nur Martensit enthaltenden Stählen wird der Punkt vermißt, aber ein neuer erscheint bei 300°. Dies entspricht der Bldg. von Eisen-carbid, u. fällt mit der Troostitldg. aus Martensit zusammen. Martensit wird als ein kristalloides Material definiert, das entsteht, wenn eine feste Lsg. in  $\gamma$ -Fe mit solcher

WILKE.

Schnelligkeit abgekühlt wird, daß das  $\gamma$ -Fe sich in  $\alpha$ -Fe umwandelt, aber keine chem. Verb. oder feste Lsg. aus dem Legierungselement je nach dem Fall entsteht. Zementit ist eine bei allen Temp. unter 743° stabile Verb., u. bei richtiger Warmbehandlung unter dieser Temp. kann Fe vollkommen in Carbid übergeführt werden. Vf. schlägt auch vor, die Nomenklatur der krit. Punkte abzuändern. Sie werden nicht immer in der Reihenfolge  $A c_{1, 2, 3}$  oder  $A r_{3, 2, 1}$  durchlaufen, sondern unter Umständen in jeder möglichen. Er schlägt vor:  $A c_a$  u.  $A r_a$  für die körperzentrierte-flächenzentrierte Änderung ( $a$  für allotrop.),  $A_m$  ( $m$  für Magnetismus) für die magnet. Änderung, die vollkommen reversibel ist u. deshalb nur einen Index benötigt, u.  $A c_p$  u.  $A r_p$  ( $p$  von Perlit) für die augenblickliche  $A_1$ -Transformation. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 15. 630—51. April. Schofield Barracks, Honolulu, United States Army.) WILKE.

**Raymond H. Hobrock**, *Oberflächenhärtung von Spezialstählen mit Ammoniakgas unter Druck*. Die Beziehungen, die zwischen dem Druck des  $NH_3$ -Gases, der Härte, der Härtetiefe u. der Härtelinie bestehen, wurden untersucht. Die günstigste Härte-temp. wurde schon früher zu 470° ermittelt u. wird konstant bei diesen Verss. angewandt. Die Behandlungszeit schwankte von 2—100 Stdn. u. der  $NH_3$ -Gasdruck von 1 at bis 600 mm Hg über atmosphär. Druck. Die benutzte Legierung enthielt 0,38—0,43% C, 0,20—0,30% Si, 0,40—0,60% Mn, 1,60—1,80% Cr, 1,00—1,25% Al, 0,15—0,25% Mo u. 0,30—0,60% Ni. Die Verss. ergaben, daß die Druckerhöhung die Zeit nicht viel ändert, die zur Erreichung der maximalen Oberflächenhärte notwendig ist. Die Druckerhöhung ergibt etwas geringere Härte auf der Oberfläche, wenn die Behandlung über 25 Stdn. ausgedehnt wird, erhöht aber die Einsatztiefe beträchtlich, u. gestattet die Erreichung einer hohen Härte in fast jeder Tiefe, entsprechend dem Gasdruck u. der Behandlungszeit. Die große Einsatzhärte bei der  $N_2$ -Behandlung der Spezialstähle kann nicht allein durch die Beobachtung der Eisenitride erklärt werden, obgleich die Bldg. dieser Nitride die Härte zu einem beträchtlichen Grade erhöht. Die Härteänderung bei der Nitrierung von elektrolyt. Fe kann so z. B. veranlaßt sein durch eine Änderung in der absol. Kohäsion des Fe selbst, oder durch die Bldg. von dazwischenliegenden Teilchen, die die Bewegung der Körner längs der Gleitebenen verhindern. Aus der Krystallnatur der Eisenitride heraus kann die Härte sehr gut in diesem Sinne mit zu einem großen Teil erklärt werden, u. zwar nicht allein wegen ihrer Verteilung auf den Gleitebenen selbst, sondern wegen ihrer Netz-bldg. Diese nadelförmigen Krystalle des Eisenitrids reichen durch andere Körner u. unterstützen so die Bldg. kleiner Körner, die ihrerseits wieder zur Härteerhöhung beitragen. Die C-Stähle zeigen nicht die große Härteerhöhung wie Fe, da sie schon durch den Zementit einen gleichartig gebauten Bestandteil besitzen. Es scheint daher bei den Spezialstählen, daß kein großer Teil der Härte auf die Nitride zurückzuführen ist. Man muß also eine Erklärung in der Wrkg. auf die Legierungsbestandteile suchen. So wird Aluminiumnitrid bei der  $NH_3$ -Behandlung gebildet, das sehr stabil ist. Diese Kryställchen sind aber anfangs so klein, da sie aus dem in fester Lsg. vorhandenen Al entstehen, daß sie keinen Einfluß auf die Gleitebenen haben. Werden diese Krystalle aber etwas größer als ein Einkrystall des umgebenden Fe, so tritt die Wrkg. deutlich zutage, um allerdings den Maximalwert des Einflusses dann zu überschreiten, wenn die Teilchengröße so bedeutsam wird, daß sie die Größe der Körner selbst erreicht. Mit dieser Theorie lassen sich alle Erscheinungen erklären. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 15. 543—68. April. Lafayette [Ind.], Purdue Univ.) WILKE.

**C. H. Herty jr. und G. R. Fiferer**, *Stahldesoxydation mit Silicium*. Die Funktion des Si im bas. Siemens-Martinofenverf., die Ergebnisse über eine Unters. des Desoxydationsverlaufes beim Stahl durch Si-Anwendung, sowie die Bldg. u. Ausscheidung der Silicate werden mitgeteilt. Bei der Desoxydation mit Si tritt zuerst eine  $SiO_2$ -Bldg. ein.  $Si + 2 Fe \rightleftharpoons SiO_2 + 2 Fe$ , u. die so gebildete  $SiO_2$  wirkt als Flußmittel, löst FeO ans dem Stahl u. bildet ein Ferrosilicat. Die Einschlüsse des Fe enthielten etwas  $MnO$ , das scheinbar als gel.  $MnO$  vor dem Si-Zusatz im Stahl war. Die Flußwrkg. der  $SiO_2$  ist für die Stahlherst. von großer Bedeutung, denn ein großer Teil der Stahldesoxydation findet durch das Herauslösen des  $MnO$  u. FeO durch die  $SiO_2$  statt. Da die Ferro- u. Mangansilicate unl. sind, steigen sie im Stahl empor, u. durch diese zweifache Wrkg. wird der Stahl gereinigt. Die Silicateilchen im Stahl wirken wie eine Schlackenphase, u. es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Schlacke u. Schmelze ein. FeO wird in der Schlacke nur so lange aufgenommen, bis ein Gleichgewichtsverhältnis mit der Schmelze erreicht ist. Daraus ergibt sich, daß vollständige Stahldesoxydation durch Flußmittel nicht erreicht werden kann, solange freies FeO in den Einschlüssen

ist. Die einzige Bedingung, bei der vollkommene Entfernung der Eisenoxyde stattfinden könnte, würde ein bei der Desoxydation gebildetes, absol. unschmelzbares u. unl. Material sein. Aus den Badbedingungen kann gefolgert werden, daß die hoch Fe- oder Mn-haltigen Silicate aus dem Bade schneller ausgeschieden werden, als die hoch SiO<sub>2</sub>-haltigen Teilchen, da sie einen tiefen F. mit entsprechend höherer Neigung zum Zusammenballen haben. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 15. 569—88. April. Pitts-  
burgh, Bureau of Mines.)

WILKE.

**F. T. Sisco**, *Stahlfehler in der Luftfahrt*. Die Verff., die bei der Unters. der Fehler angewandt wurden, u. die bisher festgestellten Fehler werden ihrem Ursprung nach beschrieben. Typ. Ursachen der Fehler, auf deren eingehende Beschreibung hier nur hingewiesen werden kann, sind: falsche Herstellungsverff. bei einwandfreiem Material, innere Fehler, wie nichtmetall. Einschlüsse usw., Nahte u. andere Oberflächenfehler, verschiedenartige Fehler, die auf fehlerhaften Stahl mit großen Körnern, Seigerung u. Bandbildg. zurückgehen, falsche Warmbehandlung u. fehlerhaftes Schweißen. Zahlreiche Abb. ergänzen die Arbeit. (Trans. Amer. electrochem. Soc. 15. 589—629. April. Dayton [Ohio], Air Corps, Wright Field.)

WILKE.

**Stewart J. Lloyd**, *Alkalisch-elektrolytisches Eisen*. Auf Grund seiner Kontrollverss. bestätigt Vf. die Reproduzierbarkeit u. Richtigkeit des Verf. von ESTELLE (vgl. A. P. 1 275 161 [1918]) zur Herst. von Eisen durch Elektrolyse von in Alkali suspendiertem Eisenhydroxyd u. beschreibt eine Methode zur Regenerierung des alkal.<sup>1</sup> Mediums durch Kalkmilch. An Hand der Laboratoriumsverss. werden die Herstellungskosten berechnet. (Trans. Amer. electrochem. Soc. 55. 7 Seiten. Sep. 30/5. Alabama, Univ.)

HANDEL.

**J. Newton Friend** und **W. E. Thorneycroft**, *Der Widerstand des Zinks gegen Eindrücke*. (Eine vorläufige Mitteilung.) Beim Vergleich der Härte nach der BRINELL-Methode ist es üblich, eine gleichbleibende Belastung anzuwenden u. dann den Durchmesser des hervorgerufenen Eindruckes zu messen. Es ist nun durchaus wahrscheinlich, daß man sehr nützliche Ergebnisse erzielt, wenn man die Belastung ermittelt, die notwendig ist, eine bestimmte Deformation in einer bestimmten Zeit zu erreichen. Vf. haben daher eine Maschine zur Anwendung bei relativ weichen Metallen entworfen, die eine Gewichtsbelastung hat u. bei der die Wrkkg. der veränderten Belastung, Dauer der Belastung u. Temp. auf die Deformation bestimmt werden kann. Der Eindruck wird durch einen Stahldorn (45°) bewirkt. Für die angewandten Belastungen ergab sich eine Beziehung bei konstanter Temp. zwischen der Eindrucktiefe  $D$ , der angewandten Belastung  $L$  u. der Dauer  $\Theta$  der angewandten Belastung, die etwa wie folgt lautet:  $D = a L^p \Theta^m$ , wobei  $a$  die durch die Belastung von 1 kg während 1 Sek. hervorgerufene Tiefe des Eindruckes bedeutet,  $p$  ist eine Konstante. Die Bedeutung von  $m$  bedarf weiterer Unters. Die  $a$ -Temp.-Kurve zeigt bei Zn eine Richtungsänderung bei 160—170°, was bemerkenswert in Hinsicht auf die angenommene Allotropie des Zn ist. Die Unters. wurde nur mit geringer Belastung ausgeführt. FREEMAN, SILBERS u. BRANDT (U. S. Bureau Standard Soc. Papers 1926. Nr. 522. 661—95) konnten bei Brinellunters. keine Änderungen feststellen, wohl aber K. E. BINGHAM (C. 1921. I. 348) bei anderen Unterss. (Metal Ind. [London] 34. 347—48. 5/4. Birmingham, Central Technical College.)

WILKE.

**J. Newton Friend** und **W. E. Thorneycroft**, *Die Silbergehalte der Proben von altem und mittelalterlichem Blei*. Das vorröm. Pb scheint eine Entsilberung nicht durchgemacht zu haben. Die engl. Netzgewichte haben ungefähr den gleichen Ag-Geh. wie verschiedene röm. Proben, was aber in Hinblick auf den niedrigen Ag-Geh. des Somerset-Bleiglanzes leicht erklärlich ist. Die spartan. Figuren hatten den höchsten Ag-Geh. Die Ag-Gehalte der röm. Pb zeigten große Schwankungen. Die Proben von MERLINS Höhle u. der Blagdenstein (Somerset) enthielten fast so viel Ag wie die ägypt. Netzgewichte u. können kaum einen Entsilberungsprozeß durchgemacht haben. In deutlichem Gegensatz hierzu sind 2 Flintshire-Steine u. die Pb-Bleche von BATH u. CAERLEON, die eine sehr starke Entsilberung anzuzeigen scheinen. Die mittelalterlichen Pb zeigen in ähnlicher Weise große Schwankungen im Ag-Gehalt. Eine Probe aus Glastonbury ist allem Anschein nach nicht behandelt worden. Untersucht wurden u. a. folgende Pb-Sorten: summer. (0,0131% Ag), ägypt. Pb-Netzgewichte (0,0282), assyr. (0,011%), aus Sparta (0,0568%)<sub>0</sub>, engl. Pb-Netzgewichte 250 v. Chr. (0,0077), aus Cyrenaika in Afrika 100 (0,012%)<sub>0</sub> usw. (Metal Ind. [London] 34. 273—74. 321—23. 29/3. Birmingham, Central Techn. Coll.)

WILKE.

**Clement Blazey**, *Brüchigkeit in arsenhaltigem Kupfer*. In einer früheren Arbeit (C. 1927. I. 2941) konnte die Ursache der Brüchigkeit nicht ermittelt werden. In der vorliegenden Arbeit werden nun Unterr. beschrieben, die sich mit der Wrkg. einiger anderer Elemente auf Cu beziehen. Dabei ergab sich, daß *Bi* unter bestimmten Bedingungen eine Brüchigkeit hervorrufen kann, die der in der früheren Arbeit beschriebenen bemerkenswert ähnlich ist. *P* u. *Sb* weisen diese Eig. nicht auf. Beim Anlassen k. gewalzter Bänder trat die Brüchigkeit bei dem Cu auf, das 0,0044, 0,0036 u. 0,0030 *Bi* enthält. Die Neigung zur Brüchigkeit wird durch Umschmelzen entfernt. Wird hierbei *P* zugegeben, so ist ein einmaliges Umschmelzen genügend, sonst ist mehrmaliges Schmelzen notwendig. Liegt das Metall in der Form eines feinen Drahtes vor, so wird die Brüchigkeit durch lang anhaltendes Erhitzen in  $H_2$  bei einer hohen Temp. aufgehoben. *Vf.* nimmt an, daß *Bi* unter diesen Bedingungen flüchtig ist. Langes Erhitzen in einer oxydierenden Atmosphäre hatte keinen Einfluß. Die Schmelzverf. bei diesen Verss. sind nicht mit denen im großen zu vergleichen. Es wurde der Zusatz von bis zu 0,1% *Sb* u. bis zu 0,1% *P*, allein oder zusammen, zu einem gegossenen 60-lbs-Block versucht, ohne daß eine schlechte Wrkg. auftrat. Die Brüchigkeit wurde also auch in nicht As-haltigem Cu angetroffen. (Metal Ind. [London] 34. 291—93. 22/3. Port Kembla, N. S. W., Australia, Metal Manufactures Pty, Ltd.)

WILKE.

**W. T. Griffiths**, „*Theorie*“, „*Praxis*“ und *Nickel*. Nach einer Erklärung des Namens Nickel, einer Beschreibung der Erfindung des MOND-Carbonyl-Verf. u. seiner Ausführung in der Praxis sowie der Anwendung des Ni bei der galvan. Metallabscheidung werden die Ni-Fe-Legierungen, besonders ihre Anwendung in Unterseekabeln, die Invarlegierung, weiter die Ni-Cu-Legierungen, die Ni-Cr-Legierungen sowie die Entw. der Fabrikspraxis kurz behandelt. (Metal Ind. [London] 34. 363—65. 399—400. 12/4. 19/4.)

WILKE.

**D. R. Tullis**, *Neueste Fortschritte in der Raffinierung von zweitem Aluminium*. Nach dem Vorbereiten des Materials einschl. Magnetscheidung u. Brikettierung findet das Schmelzen unter Umständen unter Anwendung von Flußmitteln statt. Ein guter Ingot aus zweitem Al sollte mindestens 80% Al, nicht mehr als 1,2% Fe u. nicht mehr als 0,5% Pb oder Sb enthalten. Cu u. Zn können je zwischen 6—10% vorkommen, wobei Si niemals mehr als 1,0% betragen sollte. Die nichtmetall. Verunreinigungen sind im allgemeinen in Beträgen von 1—2% vorhanden, wobei  $Al_2O_3$  allein bis zu 1,5% u. C in Form von AlC von 0,1—0,3% anwesend sein kann. Das sich ergebende Metall wird vom Schmelzofen in den Raffinationsofen übergeführt, der einem kleinen Bessemerkonverter ähnlich sieht u. mit einem feuerfesten Material versehen ist, das frei von C oder C-Verbb. ist. Eine kleine Menge einer katalyt. Legierung wird zum Schmelzbad zugegeben, um das Gleichgewicht zwischen Metall u. gel. Gasen zu stören. Das Metall ist nun zur Raffination fertig, die mit Cl-Gas u. Cl-Verbb. ausgeführt wird. 10—20 Min. wird das Metall mit Cl „verblasen“, dabei findet eine Temp.-Erhöhung statt. Am Schluß der Reinigung befindet sich auf der Oberfläche ein weißes Pulver. Diese Cl-Gasbehandlung entfernt außerordentlich wirksam gel. u. teilweise gel. Gase. Nach dieser Behandlung werden zwecks Kornverfeinerung Cl-Verbb. angewandt, um kleine Mengen geeigneter Elemente in statu nascendi einzuführen. Die Kornverfeinerung ist so stark, daß mit unbewaffnetem Auge Körner nicht zu entdecken sind. (Metal Ind. [London] 34. 339—41. 371—72. 12/4.)

WILKE.

**A. Glazunov**, *Über die Gewinnung von Gold aus Meerwasser*. Zusammenfassender Bericht über Ort, Art u. Menge der Vork., sowie über die Best. u. Gewinnung. — Literatur. (Chemické Listy 23. 188—93. 25/4.)

MAUTNER.

**Ernest A. Smith**, *Die Eigenschaften von industriellen Goldlegierungen*. Nach einer geschichtlichen Einleitung werden die Zus. der Goldschmiedlegierungen, ihre Farbe, FF. u. Konst., sowie dann die Eigg. der Au-Legierungen weiter beschrieben. Die Härte, Dehnbarkeit, Duktilität, Zähigkeit, die Wrkgg. der Kalkbearbeitung, das Anlassen, die Verhinderung der Oxydation u. Weißgold. (Metal Ind. [London] 34. 342—44. 352. 373—74. 12/4.)

WILKE.

**Mc Culloch**, *Monel-Metall. Einige Bemerkungen über Schmelzen und Gießen*. Die Schmelzdauer bei einer 250-lbs-Charge sollte 2 Stdn. nie überschreiten. Hat das Metall die Gießtemp. von etwa 1500° erreicht, so werden 5 Min. vor Entfernung der Tiegel aus dem Ofen 2 lb Si als Desoxydationsmittel u. vor dem Gießen 5 oz. Mg zugesetzt, wobei letzteres mittels eines Stabes auf den Tiegelboden gebracht wird. Die Desoxydation bewirkt scheinbar ein Fallen der Fl., daher muß schnell gegossen

werden. Bei dünnen Gußstücken muß zur Erhöhung der Fl. mit einem höheren Siegh. gearbeitet werden. (Metal Ind. [London] 34. 325—26. 29/3. Cathcart, Glasgow, Messrs. Weir [Ltd.].) WILKE.

**J. G. Grundy**, *Die Eignung der verschiedenen Metalle und Legierungen für Färbereimaschinen*. (Metal Ind. [London] 34. 303—04. 22/3. — C. 1929. I. 797.) WILKE.

**Claude L. Clark** und **Albert E. White**, *Die Stabilität der Metalle bei erhöhten Temperaturen*. Die Unters. wurde zu dem Zweck unternommen, um 3 Fragen beantworten zu können: Welche Beziehung, vorausgesetzt daß überhaupt eine vorhanden ist, besteht zwischen den Ergebnissen aus den zeitlich kurzen Zug- u. den zeitlich langen Kriechvers.; welche Faktoren beeinflussen die Stabilität der Metalle bei höheren Temp.; welche mathemat. Beziehung besteht zwischen den beim zeitlich langen Vers. angetroffenen Variablen. In bezug auf die erste Frage wurde beschlossen, ganz gleich ob eine Beziehung zwischen diesen beiden Prüfverff. besteht oder nicht, den Temperaturbereich zu betrachten. Ist die angewandte Temp. bei oder unter der Gleichkohäsivtemp., die für reine C-Stähle bei 316° u. höher liegt, dann besteht eine Grenzkriechbelastung, u. diese liegt sicher entweder bei oder über dem Proportionalitätsgrenzwert, wie er durch den sorgfältig ausgeführten kurzen Zugvers. bestimmt wird. Ist die angewandte Temp. über der Gleichkohäsivtemp., dann besteht keine absol. Grenzkriechbelastung, u. so kann dementsprechend keine Beziehung zwischen den beiden Unters. in diesem Temperaturbereich bestehen. In diesem Zusammenhang jedoch zeigen die Feststellungen der Arbeit, daß Belastungen, die Perioden von ungefähr 10 000 Stdn. zur Hervorrufung des Bruches in diesem Temperaturbereich benötigen, allgemein von der gleichen Größenordnung sind wie die Werte für die Proportionalitätsgrenze der Stähle bei den gleichen Temp. Deshalb sind sorgfältig ermittelte Werte für die Proportionalitätsgrenze sehr nützlich, da sie die Belastungen darstellen, bei denen nach sehr langer Zeit Bruch eintritt. Betreffend der Proportionalität ist jedoch bei ihrer Ausschuchung aus dem Schrifttum mit Vorsicht zu verfahren. Entsprechend den verschiedenen Apparattypen, die für die Best. der Proportionalitätsgrenze benutzt werden, schwanken die ermittelten Werte für denselben Stahl oft beträchtlich. Die Gründe für die Einteilung des Temperaturbereiches in 2 Teilen je nach dem Bestehen einer Beziehung zwischen Kurz- u. Langprüfungen sind: Bei Temp. unter der Gleichkohäsivtemp. ist die kristalline Phase schwächer als die sog. amorphe Phase, u. das Metall verhält sich wie eine vollkommen kristalline Substanz, d. h. es ist vollkommen elast. oder beinahe so, u. jede Deformation findet vor allem im Krystall statt. Da die elast. Körper bestimmte Proportionalitätsgrenzen u. kein Fließen unterhalb dieser Belastung besitzen, so zeigt der Stahl bei dieser Temp. die gleichen Eig. Oberhalb der erwähnten Temp. wird aber die sog. amorphe Phase schwächer u. der Stahl zeigt die Eig. eines viscosen Fließens. — Wenn man die Faktoren betrachtet, die die Stabilität der Metalle bei erhöhten Temp. beeinflussen, so müssen wieder 2 Temperaturbereiche betrachtet werden. Die Stabilität eines Metalles kann nur durch Erhöhung der Festigkeit oder Entfernung der schwächsten vorhandenen Phase vergrößert werden. Da die schwächere Phase im Stahl sich bei einer bestimmten Temp. ändert, so müssen sich mit der neuen Phase auch die Faktoren, die die Beeinflussung bei dieser Temp. ausüben, ändern. Wird Stabilität bei jeder Temp. unter der Gleichkohäsivtemp. gewünscht, so können die folgenden Wege eingeschlagen werden: 1. Der Zusatz oder Bldg. einer Verb. oder eines Bestandteiles, der mit der Grundmasse nicht in feste Lsg. geht. 2. Zusatz oder die Bldg. einer Verb. oder eines Bestandteiles, der die Menge des amorphen Materiales zwischen den Krystallkörnern im Metall vermehrt. Soll die Stabilität im höheren Temperaturbereich vergrößert werden, so lauten die Bedingungen wie folgt: Verminderung der amorphen Substanz u. Festigung der amorphen Grenzen. Ni als ein Kornverfeinerer erhöht die Stabilität des Stahles unterhalb der Gleichkohäsivtemp. u. erniedrigt sie aus dem gleichen Grunde oberhalb dieser Temp. Carbiddüner, wie Cr, W, V u. Mn, erhöhen die Stabilität unter dieser Temp., da die Carbidteilchen des kristallinen Gleiten verzögern, u. auch oberhalb, da dann die Carbidteilchen an den Korngrenzen das plast. Fließen vermindern. — Bei der Betrachtung der Beziehung zwischen den Variablen beim Kriechvers. wurde folgende Gleichung gefunden:  $y = a x^b$ , wobei bedeutet  $y$  der Zug in lb je sq. in.,  $x$  die Dauer in Stdn.,  $a$  die Kurvekonstanten. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 15. 670—714. April. Ann Arbor [Mich.].) Univ. Michigan.)

**F. Fettweis**, *Die Kerbschlagprobe. Entwicklung und Kritik*. Die Arbeit zerfällt in folgende Abschnitte: Geschichtliches; Wesen der Kerbschlagprobe als Biege-, Kerbs-

u. Schlagprobe; Maschinen, App. u. Verff.; Best. des Formänderungsbruchvorganges; Erklärungsverss. für das Auftreten verschiedener Brucharten; Kerbschlagprobe u. Ähnlichkeitsgesetz; Abhängigkeit der Schlagarbeit von Temp., Versuchsgeschwindigkeit u. Probenform, Reduktionsformeln; Messung des Biegewinkels, der spezif. Querschnittsverzerrung u. des Fließmaßes; Kraftverlauf beim Schlagsvers.; Abhängigkeit der Kerbzähigkeit von Gefüge, Wärmebehandlung u. chem. Zus.; Kaltrecken, Altern u. Anlaßsprödigkeit; Zusammenhang zwischen Kerbzähigkeit u. anderen Festigkeitseigg.; Mängel der Kerbschlagprobe; Verbesserungsvorschläge u. Zusammenstellung des Schrifttums. Die Einzelheiten müssen in der eingehenden Arbeit nachgesehen werden. (Arch. Eisenhüttenwesen 2. 625—74. April. Bochum.) WILKE.

**J. L. Anderson**, *Entwicklung und Fortschritt des mechanischen Gasschweißens*. (Acetylene Journ. 30. 411—17. April. New York, Air Reduction Sales Co.) WILKE.

**Edmund R. Thews**, *Die Weichlote*. Die Eigg. der Weichlote, die Sparlote, die Vorunreinigungen des Lötzinns, der Einfluß der Gießmethoden auf das Aussehen des Lotzinns, Cd-, Zn-Cd- u. Pb-Cd-Zn-Lote u. die leichtschmelzenden Lotlegierungen sind die einzelnen Erörterungspunkte der Abhandlung. (Gießerei-Ztg. 26. 189—97. 1/4. Philadelphia [Pa.].) WILKE.

**G. E. Gardam**, *Verchromen. Eine Übersicht über die veröffentlichten Mitteilungen*. Es werden die benutzten Bäder, das Anhaften der Ndd., die Pb- u. Fe-Anoden, die Eigg. u. Anwendungen des elektrolyt. abgeschiedenen Cr, vor allem die Harte, zusammenfassend behandelt. (Metal Ind. [London] 34. 299—301. 22/3. Woolwich, British Research Department.) WILKE.

**J. W. Perring**, *Galvanisierungsfabrik*. Die verschiedenen Behälter für die Bäder, ihre Auswahl, Eigg., Kosten usw., die einzelnen Erhitzungsverff. für die Lsgg. u. die Anlage einer galvan. Fabrik werden erörtert. (Metal Ind. [London] 34. 345—46. 5/4.) WILKE.

**G. D. Bongough, J. M. Stuart** und **A. R. Lee**, *Die Theorie der metallischen Korrosion im Lichte quantitativer Messungen*. II. Mitt. (I. Mitt. vgl. C. 1927. II. 2710.) Typ. Korrosionszeitkurven für angelassenes Zn in Leitungswasser u. einer Reihe von KCl-Lsgg. unter einer Atmosphäre von O<sub>2</sub> bei 25° wurden aufgestellt. Die Kurven haben gewöhnlich einen kurzen Teil, der sich von 0 bis zu 2 oder 3 Tagen erstreckt u. konkav aufwärts ist. Während dieser Zeit ist es wahrscheinlich, daß ein negatives Elektrodenpotential an bestimmten isolierten Teilen der Metalloberfläche aufgebaut wird, bis es ein Maximum erreicht, das durch die Untersuchungsbedingungen festgelegt ist. Dieses Potential ist mit dem örtlichen O<sub>2</sub>-Ausschluß von der Metalloberfläche durch die allmähliche Anhäufung von gefällten Korrosionsprodd. verbunden. Ist der Ausschluß vollkommen, so ist der maximale Wert erreicht u. bleibt dann konstant. Die kurzen anfänglichen Teile der Kurven gehen allmählich in die 2. Teile über, die in der Form entweder linear, oder exponential sind. Die Exponentialform liegt bei Bedingungen vor, in denen die O<sub>2</sub>-Zufuhr reichlich ist, u. der Hauptkontrollfaktor ist das Verschwinden der Cl-Ionen aus der Lsg. Bei 760 mm Druck werden diese Bedingungen nur in Lsg. schwächer als rund  $\frac{1}{1000}$ -n. erhalten. Die lineare Type ist verwirklicht unter Bedingungen, in denen O<sub>2</sub> der Kontrollfaktor ist, d. h. in Lsgg. stärker als rund  $\frac{1}{1000}$ -n. in 12,5 cm-Behältern. Diese Type wird auch erhalten, wenn H<sub>2</sub>-Gas entwickelt wird. Die letzten Teile der Kurven sind fast gerade Linien mit geringer Neigung gegen die Horizontale. Bei dest. W. u. Lsg. von  $\frac{1}{20\ 000}$ -n. oder weniger wird wenig oder kein H<sub>2</sub>-Gas aus der Fl. entwickelt, aber bei Lsgg. mit  $\frac{2}{10\ 000}$ -n. u. konzentrierteren erscheint stets H<sub>2</sub>-Gas, ausgenommen wenn sehr reines Zn angewandt wird. Die Form der Gasentw.-Zeitkurven wurde in einigen Lsgg. bestimmt u. kann durch die Hypothese erklärt werden, daß das Überpotential, wie es durch metall. Verunreinigungen hervorgerufen wird, der bestimmende Faktor ist. Das Verhältnis der Gesamtkorrosion, die durch die Gasentwicklungstypen der Korrosion hervorgerufen wird, schwankt zwischen rund 5 u. 15% für Lsgg. zwischen  $\frac{1}{10\ 000}$ -n. u.  $\frac{1}{10}$ -n. Die Kurven der Gesamtkorrosion sind in der Form nicht exponential, wahrscheinlich weil ein anderes Ion als Cl an dem Korrosionsvorgang mit teilnimmt. Die Neigungen der geradlinigen Teile der Kurven, d. h. die Korrosionsbeträge, die in von O<sub>2</sub> beeinflussten Unters. erhalten werden, hängen nicht nur von der O<sub>2</sub>-Zufuhr ab, sondern auch von Konz. der Lsg. Die möglichen Erklärungen für diese Erscheinung werden besprochen. Der Gesamtkorrosionsbetrag für n. Stücke in W. von 0,055 mho Leitfähigkeit ist nach 50 Tagen nur sehr gering. Es wird angenommen, daß dieser kleine Betrag teilweise auf Spuren nichtmetall. Verunreinigungen zurückgeht. Der Gesamtkorrosionsbetrag, wenn die Korrosionszeitkurve der KCl-Lsg. fast horizontal geworden ist, hängt nicht vom O<sub>2</sub>-Zufluß ab, wohl

aber von der Konz. der Lsg. u. dem Betrag der Entfernung der Cl-Ionen, so daß sie keinen Strom leiten können. Die Wrkg. der abgeschiedenen Korrosionsprodd. auf die Schnelligkeit u. den Gesamtbetrag der Korrosion ist als sehr klein für eine Zeit von 100 Tagen vom Anfang des Vers. aus gerechnet, festgestellt worden. Die Korrosion wächst nicht gleichmäßig mit der Konz., sondern erreicht ein Maximum u. fällt dann. Der Gesamtkorrosionsbetrag in  $\frac{1}{10\,000}$ -n. KCl wird nur wenig durch starke Reinigung des Metalls beeinflußt, diese geringe Wrkg. wird durch die Unterdrückung der Gasentwicklungstypen der Korrosion hervorgerufen. In KCl-Lsgg. wird der Gesamtbetrag der Korrosion sehr durch die Natur der metall. Oberfläche beeinflußt. Sehr bearbeitete Flächen geben schwankendere u. gewöhnlich niedrigere Werte als angelassene Oberflächen. Es wurde festgestellt, daß ein Anlassen der Probestücke während einer Woche auf 250—260° gut übereinstimmende Resultate ergibt; die Oberflächenschichten des Stückes zeigen dann eine feine polyedr. Struktur. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 121. 88—121. 1/11. 1928.)

WILKE.

**J. C. Hudson**, *Atmosphärische Korrosion von Metallen. Dritter (experimenteller) Bericht an das Untersuchungskomitee für atmosphärische Korrosion. (Britischer Verein zur Untersuchung der Nichtisenmetalle.)* (Vgl. C. 1928. II. 492.) 16 verschiedene Metalle u. Legierungen: Cu, As-Cu, Cd-Cu, Sn-Bronze, Al-Bronze, 3 Messinglegierungen, Ni, reines Zn u. Handels-Zn, Ni-Cr, 2 Cu-Ni-Legierungen u. Pb wurden an fünf Orten verschiedener atmosphär. Eigenschaften in Form von Drähten u. dünnen Platten der atmosphär. Korrosion ausgesetzt u. die Korrosion durch drei unabhängige Methoden: die Best. der Gewichtszunahme bei Exponierung der Proben im STEVENSON-Schirm, der Zunahme des elektr. Widerstands von Drähten u. des Gewichtsverlustes von voll exponierten dünnen Platten untersucht. — Die durch Best. der Gewichtszunahme resultierenden Korrosion/Zeit-Kurven sind bis zu 90 Tagen angenähert linear. Der Angriff war im Winter erheblich größer als im Sommer. Die Korrosionsgeschwindigkeit schwankt bei den verschiedenen Materialien von 4,6 für Ni bis 11,9 für Zn. Der Durchschnitt aller Metalle in Sommer u. Winter beträgt 7,8. Die Gewichtszunahme/Zus.-Kurven waren für Cu-Ni-Legierungen (unter Sommerbedingungen) mit dem Ni-Geh. ansteigende gerade Linien. Durch Erhitzen von Cu-Drähten auf der Oberfläche vor der Exponierung erzeugte CuO-Filme hatten bei der Exponierung im STEVENSON-Schirm keine schützende Wrkg. — Es werden die Änderungen der Korrosionsgeschwindigkeiten in verschiedenen Jahreszeiten u. an den verschiedenen Prüfstellen miteinander verglichen. — Bei der Prüfung im STEVENSON-Schirm schwankt die durchschnittliche Dicke der Korrosionsschicht von  $15 \cdot 10^{-6}$  Zoll pro Jahr für As- u. Cd-Cu bis zu  $719 \cdot 10^{-6}$  Zoll pro Jahr für ein Kompositionsmetall der Zus. 63% Cu, 36% Zn, 1% Pb. Daraus folgt, daß unter diesen Versuchsbedingungen die atmosphär. Korrosion keinen erheblichen Einfluß auf die mechan. Eiggg. der untersuchten Materialien ausüben kann. Cu, Cd-Cu, As-Cu, Sn-Bronze u. Al-Bronze ergaben die kleinsten Gewichtszunahmen. Für jedes Metall gibt es eine durch den W.-Dampfdruck seines Korrosionsprod. bestimmte krit. atmosphär. Feuchtigkeit, oberhalb deren Kondensation an der Oberfläche stattfindet. Diese krit. Feuchtigkeit nähert sich bei Al, Cu u. möglicherweise auch Fe dem Sättigungspunkt, weshalb in diesem Falle unter den Versuchsbedingungen nicht-hyroskop. Korrosionsprodd. entstehen können. — Es wird weiter der Einfluß von atmosphär. Verunreinigungen wie S-Verbb. auf die Korrosion geprüft. — Dehnungsverss. zeigen, daß der Einfluß der Korrosion auf die Bruchgrenze um ein mehrfaches größer ist, als sich aus der entsprechenden Gewichtszunahme errechnet. Das Verhältnis beider Werte ist für Ni, Cu u. Messing (70/30) 1,6; 4,6 u. 4,2, so daß dem Ni bei mechan. Prüfung eine erheblich günstigere Position in der Reihe der untersuchten Metalle zukommt als bei Prüfung der Gewichtszunahme. — Die Erhöhung des elektr. Widerstands der Metalle durch Korrosion ist genau proportional dem Gewicht an korrodiertem Metall u. kann daher als ein Maß für die Korrosion angesehen werden. Für 80/20 Ni-Cr u. für Kompositionsdraht (63 Cu, 36 Zn, 1 Pb) sind die Widerstandsänderungen äquivalent einer allseitigen Korrosionsschicht von  $78 \cdot 10^{-6}$  Zoll pro Jahr, was bei Drähten von 0,048 Zoll Durchmesser einer Lebensdauer von 300 bzw. 33 Jahren entspricht. Vergleichende Messungen der Widerstandserhöhung u. der Abnahme der Bruchlast durch Dehnung bei der Korrosion gaben im allgemeinen eine recht gute Übereinstimmung. — Es wurde ferner der Gewichtsverlust von dünnen Platten, die in senkrechter Lage allseitig der Atmosphäre während eines ganzen Jahres ausgesetzt waren, gemessen. Auch hierbei war die Korrosion aller Materialien nur gering. 80/20 Ni-Cu-Legierung war nach dieser Methode das geringst

angegriffene Metall, für das sich bei Platten von 1 mm Dicke eine wahrscheinliche Lebensdauer von 1160 Jahren errechnete. Blei, As-Cu, Cu (99,94%) u. Cd-Cu (zwischen letzteren beiden prakt. kein Unterschied) folgen in der Reihe. In S-haltiger Atmosphäre wurde Ni erheblich angegriffen. — Es wurde die Verteilung des korrodierten Metalls auf den an den Platten anhaftenden u. den durch Regenwasser u. andere Ursachen gel. oder sonst irgendwie entfernten Anteil bestimmt. Bei Zn, Ni, 80/20 Ni-Cr, 80/20 Cu-Ni u. 70/30 Messing war der größere Teil des korrodierten Metalls von der Probe entfernt, was auf eine größere Löslichkeit bzw. geringere Adhäsion der Korrosionsprodd. bei diesen Metallen als bei den anderen Materialien schließen läßt. — Für die Änderung der Korrosion mit der Zeit können aus den Verss. noch keine endgültigen Schlüsse gezogen werden. Bei 99,94%<sub>0</sub>ig. Cu konnte aber doch mit einiger Gewißheit eine Abnahme der Korrosionsgeschwindigkeit mit der Zeit beobachtet werden. Eine Steigerung der Korrosionsgeschwindigkeit mit der Zeit wurde dagegen in keinem der untersuchten Fälle festgestellt. Es kann daher geschlossen werden, daß in der Mehrzahl der Fälle die Korrosion der Zeit direkt proportional ist. Im Zusammenhang mit dieser Frage wird die Ausbildung u. Dauerhaftigkeit einer schützenden Korrosionsschicht diskutiert. — Es konnte in allen Fällen eine erheblich stärkere Korrosion bei voll exponierten als bei in STEVENSON-Schirmen exponierten Proben gemessen werden. Der Unterschied war bei Cu-reichen Legierungen erheblich höher als bei Ni u. seinen Legierungen. — Die enge Parallelität der Steigerung des elektr. Widerstands u. der Abnahme der Bruchgrenze läßt auf eine sehr geringe Narbung u. interkristalline Korrosion schließen. Die anormalen Abweichungen, die bei der Korrosion der Messinge auftreten, werden durch eine Entzinkung des Materials erklärt. — Von allen Methoden wird der Erhöhung des Widerstandes der größte Wert beigelegt, wo nur eine kleine Unregelmäßigkeit in der Verteilung des Korrosionsfilms u. etwaige interkristalline Korrosion als Fehlerquellen in Betracht kommen. (Trans. Faraday Soc. 25. 177—252. Mai.)  
COHN.

**Henry S. Rawdon**, *Laboratoriumskorrosionsversuche an Flußeisen unter besonderer Berücksichtigung von Schiffsplatten*. Die Verss. in Seesalz- u. NaCl-Lsgg. durch andauerndes oder abwechselndes Eintauchen ließen keine großen Unterschiede in dem Korrosionsverh. einer Stahlreihe gegenüber der Angriffsmethode erkennen. Kein ausgesprochener punktförmiger Angriff oder ein Aufrauhern der Oberfläche war festzustellen, nur ein sehr geringer Angriff parallel der Richtung des Herausziehens der Probestücke war feststellbar. Der Korrosionsangriff war sehr gleichmäßig für alle untersuchten Stähle bei der andauernden Untertauchung, u. war deutlich geringer als bei den anderen Verss. Während der Untertauchung entstand ein braunes flockiges Korrosionsprod., das leicht von den Probestücken zu entfernen war. Bei der Korrosion mittels wiederholter Eintauchung bildete sich ein fest anhaftender Überzug auf der Oberfläche, der nur mit beträchtlicher Schwierigkeit entfernt werden konnte. Als Folge der Schutzwirkg. dieser Schicht nahm die Korrosion bei langer Angriffszeit ab. Alle untersuchten Stähle verhielten sich in dieser Hinsicht ähnlich. Die Ergebnisse dieser Arbeit bestätigen nicht die Ansichten, daß einige Stähle einen besonders guten Korrosionswiderstand besitzen, wenn sie im Schiffsbau z. B. als Schiffsplatten verwendet werden. Es muß angenommen werden, daß die Unterschiede beim Gebrauch allein auf verschiedenartige Arbeitsbedingungen, die nicht genügend beachtet worden sind, zurückgeführt werden müssen. Das sog. gute Fe war von dem Dampfer Leviathan u. enthielt 0,15% C, 0,43% Mn, 0,088% P, 0,078% S, 0,01% Si, 0,13% Cu u. 0,04% As. Die anderen untersuchten Stähle hatten ungefähr die gleiche Zus. (Bureau Standards Journ. Res. 2. 431—40. Febr.)  
WILKE.

**U. R. Evans**, *Die elektrochemische Korrosion von angestrichenem oder lackiertem Stahl. Mit besonderem Hinweis auf die „alkalische Abschälung“ der Anstrichhülle*. Die Korrosion lackierten Eisens wird so gedeutet, daß bei mangelhaftem Anstrich durch das Vorhandensein eines Salzwassertropfens am Tropfenrand als kathod. Prod. NaOH gebildet wird, wodurch eine Lockerung des Lackes hervorgerufen wird. Solche Salze, welche kein Alkali produzieren, wirken viel schwächer. Auf verschiedene Anstrichlacke ist die Wrkg. auch verschieden. Ein Geh. an Kopallack macht den Anstrich widerstandsfähiger, ebenso manche Zusatzstoffe. Es werden die Ergebnisse mit Zusätzen von Mennige, Bleiglätte, Bleiweiß, Eisenoxyd, Graphit, Zinkoxyd, Al- u. Cu-Pulver mitgeteilt. (Trans. Amer. electrochem. Soc. 55. 22 Seiten. Sep. 30/5.)  
HANDEL.

**Oesterreichische Bamag-Büttner-Werke Akt.-Ges.** und Rudolf Jahn, Wien, *Verhüttung von Antimon, Arsen- und Quecksilbererzen.* (D. R. P. 475 387 Kl. 40a vom 10/2. 1926, ausg. 24/4. 1929. Or. Prior. 11/2. 1925. — C. 1926. I. 2835.) KÜHL.

**Śląskie Kopalnie i Cynkownie, Spółka Akcyjna, Kattowitz, Verfahren zur Erzeugung von zum Walzen geeignetem Hüttenzink aus rohem Zinkoxyd.** Das bei der Entstaubung usw. anfallende rohe Zinkoxyd wird in direkt oder indirekt beheizten Öfen ausgebraunt, so z. B. in Flammenöfen, Muffelöfen, Drehöfen usw. u. dann erst im Reduktionsofen auf Zinkmetall verarbeitet. (Poln. P. 8541 vom 30/9. 1926, ausg. 25/9. 1928.) SCHÖNFELD.

**Herbert Champion Harrison, Lockport, V. St. A., Elektrolytische Herstellung dünner Metall-, besonders Kupferbleche.** Eine drehbare zylindr. Kathode mit metall. Oberfläche wird an ihren unteren Teilen in einiger Entfernung von einer porigen Hülle umgeben, welche die Innenwand eines Behälters bildet, der mit unter der Einw. des Stromes im Elektrolyten I. Metall (Cu) gefüllt ist, eine mittlere Bodenöffnung besitzt u. in einem weiteren Behälter hängt, welcher Elektrolytsg. enthält. Das im ersten Behälter befindliche Metall dient als Anode. Durch Einleiten von Preßluft wird der Elektrolyt in ständiger Bewegung gehalten. Die auf der Kathode abgeschiedenen Metallschichten werden stetig abgezogen, durch ein Walzenpaar geführt u. aufgewickelt. (A. P. 1704 247 vom 4/12. 1923, ausg. 5/3. 1929.) KÜHLING.

**Dow Chemical Co.,** übert. von: **John A. Gann** und **John E. Hoy**, Midland, V. St. A., *Gießen von Magnesium oder magnesiumreichen Legierungen.* Aus den Formen, in welchen das Mg bzw. magnesiumreiche Metalle vergossen werden, wird die Luft mittels SO<sub>2</sub> oder anderer Gase oder Dämpfe verdrängt, welche durch Verbrennen von auf den Boden der Form gestreutem Schwefel oder durch Einw. der Hitze der Gußform auf einen Stoff erzeugt werden, der in einem Hohlraum der Form untergebracht ist. (A. P. 1704 384 vom 14/1. 1926, ausg. 5/3. 1929.) KÜHLING.

**Hybinette Patents Corp.,** übert. von: **Victor Noak Hybinette**, Jackson, V. St. A., *Aluminiumlegierungen.* Die Legierungen enthalten mehr als 95% Al, weniger als 2% Ni, weniger als 1% Metalle der Chromgruppe u. je 0,2—0,5% Cu u. Mg. Sie werden von etwa 450° abgeschreckt u. bei 100—200° gealtert. Die Legierungen sind gegen zerstörende Einww. sehr beständig u. zur Herst. von Propellern, Automobilteilen u. dgl. geeignet. (A. P. 1704 252 vom 11/7. 1927, ausg. 5/3. 1929.) KÜHL.

**Hybinette Patents Corp.,** übert. von: **Victor Noak Hybinette**, Jackson, V. St. A., *Aluminiumlegierungen,* welche neben Al als Hauptbestandteile weniger als 2½% Ni u. Metalle der Chromgruppe u. weniger als je ½% Cu u. Mg enthalten, werden nach dem Abschrecken von Temp. von 450—510° vor oder nach dem Altern mechan. bearbeitet. Sie erlangen dadurch große Festigkeit u. Formbarkeit u. sind unter anderem zur Herst. von Spinddüsen geeignet. (A. P. 1704 253 vom 11/7. 1927, ausg. 5/3. 1929.) KÜHLING.

**Cleveland Graphite Bronze Co.,** übert. von: **John V. O. Palm**, Cleveland, V. St. A., *Lagermetall.* Pb, Sn u. Sb einerseits, Zn, Al u. Cu andererseits werden zusammen geschmolzen u. die Schmelzen gemischt. Die Mengenverhältnisse werden so gewählt, daß das Erzeugnis 82% Pb, 9% Sn, 4% Sb, 3% Zn, 1,5% Cu u. 0,5% Al enthält. (A. P. 1704 208 vom 10/12. 1925, ausg. 5/3. 1929.) KÜHLING.

**John F. Keller, Lectures on steel and its treatment.** Cleveland, O.: Evangelical Press 1928. (267 S.) 8°. Lw. \$ 3.50.

## IX. Organische Präparate.

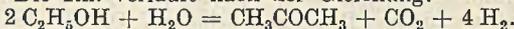
**Albert Maier, Deutschland, Herstellung von Dichloräthylen** durch Einw. von Cl<sub>2</sub> auf C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> bei tiefer Temp., z. B. — 30°, vorzugsweise bei Anwesenheit von überschüssigem C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, indem man die Gase vor oder während der Rk. abkühlt. (F. P. 653 434 vom 25/4. 1928, ausg. 21/3. 1929. D. Prior. 29/4. 1927.) DERSIN.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.,** Frankfurt a. M., *Herstellung von Crotylbromid.* Man läßt auf 1,3-Butadien HBr in Ggw. eines indifferenten Lösungsm. einwirken. Beispiel: Man leitet in eine Lsg. von 57 Teilen HBr in 100 Teilen Eisessig unter Rühren 37 Teile Butadien ein, gießt auf Eis, trocknet das abgeschiedene Öl u. dest. Das so erhaltene Crotylbromid CH<sub>2</sub>=CH=CH—CH<sub>2</sub>Br sd. bei 98—103°. Ausbeute 80—85% der Theorie. (F. P. 653 338 vom 23/4. 1928, ausg. 20/3. 1929. D. Prior. 30/4. 1927.) DERSIN.

**Carbide and Carbon Chemicals Corp.**, übert. von: **Fred. W. Lommen**, Pittsburgh, *Herstellung von Crotonaldehyd*. Man bringt *Aldol* in kochender, verd. Säurelsg. auf Zersetzungstemp. u. entfernt die Zersetzungsprodd. in dem Maße, wie sie sich bilden. Statt des *Aldols* kann man auch einen aldolhaltigen Stoff verwenden. (Can. P. 267 893 vom 12/2. 1926, ausg. 25/1. 1927.)

ENGEROFF.

**Holzverkohlungs-Industrie Akt.-Ges.** (Erfinder: **Koloman Roka**), Konstanz i. B., *Herstellung von Aceton*, dad. gek., daß *Athylalkohol* u. zweckmäßig im Überschuß anzuwendender W.-Dampf in Ggw. von Metallsauerstoffverb., z. B. des Fe, Mn, Cu oder von derartige Verbb. enthaltenden Stoffen oder Gemischen bei höheren Temp. zur Rk. gebracht werden, wobei vorteilhaft für Ggw. von reaktionsbefördernden Hilfsstoffen, z. B. CaCO<sub>3</sub> oder MgO, Sorge getragen wird. (Hierzu vgl. auch F. P. 602 820; C. 1928. I. 1230.) — Z. B. wird ein Gemisch von A.-Dampf u. W.-Dampf durch ein mit Kiesabbränden beschicktes Eisenrohr bei 500° langsam durchgeleitet, wobei mit etwa 60% Ausbeute *Aceton* entsteht. Durch Anwendung von rostigen Fe-Spänen, welche mit 3% CaCO<sub>3</sub> beladen sind, als Katalysator läßt sich die Ausbeute auf 80% steigern. Die Rk. verläuft nach der Gleichung:



(D. R. P. 475 428 Kl. 12o vom 11/12. 1924, ausg. 25/4. 1929.)

ALTPETER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.** (Erfinder: **Wilhelm Michael**, Oppau), Frankfurt a. M., *Herstellung von Ammoniumformiat und Formamid*, dad. gek., daß man *Formiate* mit *Ammoniumnitrat* im Vakuum oder bei Atmosphärendruck trocken dest. — Z. B. wird ein Gemisch von HCOONa u. NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> erhitzt, wobei bei etwa 80° unter Entw. von Wärme Umsetzung in NaNO<sub>3</sub> u. HCOONH<sub>4</sub> eintritt. Wird hierauf im Vakuum bei etwa 100° dest., so geht *Formiat* über, das sich in der Vorlage zu Krystallen verdichtet. Bei Dest. ohne Vakuum geht zunächst wss., dann W.-freies *Formamid* bei etwa 190° über. Als Nebenprod. wird NaNO<sub>3</sub> gewonnen. Die bei der trockenen Dest. erhaltenen *Formamid*dämpfe lassen sich gegebenenfalls unmittelbar zur Herst. von *Blausäure* verwenden. (D. R. P. 475 366 Kl. 12o vom 15/8. 1925, ausg. 23/4. 1929.)

ALTPETER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **August Wingler**, Westfield, New Jersey, V. St. A.), *Darstellung von Estern der Dijodbehenolsäure*, die bei 15° fl. sind, dad. gek., daß man *Behenolsäuredijodid* durch Veresterung oder Umesterung in Ester des *Isobutyl-* oder *Isoamylalkohols* überführt, oder aber die entsprechenden Isoester der *Behenolsäure* der *Jodierung* unterwirft. — Die für das tier. Gewebe reizlosen *Dijodbehenolsäureisoester* finden infolge ihrer öligen Eig. als leicht injizierbare *Röntgenkontrastmittel* Verwendung. Z. B. wird *Behenolsäuredijodid* mit *Isobutylalkohol*, der 4% konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthält, mehrere Stdn. auf 100° erhitzt, das Reaktionsprod., wie üblich, aufgearbeitet u. der Ester bei 0° aus A. umkrystallisiert, — oder *Behenolsäureisobutylester* wird in CS<sub>2</sub> gel. u. mit der berechneten Menge J ca. 2 Tage bei Licht bei 40° gehalten. Nach Entfärben mit etwas SO<sub>2</sub> u. Abdunsten des CS<sub>2</sub> wird das Prod. wie oben aus A. umkrystallisiert. Der *Dijodbehenolsäureisobutylester*, bei 15° fast farbloses Öl, E. 14°, enthält 39,2% J. — Erhitzt man *Dijodbehenolsäureäthylester*, F. 37°, mit *Isoamylalkohol* unter Zusatz von 3% HCl mehrere Stdn. auf 100°, so geht er in den *Dijodbehenolsäureisoamylester*, bei 15° fl., bei +5—6° erstarrendes, fast farbloses Öl, über. (D. R. P. 468 021 Kl. 12o vom 13/5. 1925, ausg. 1/11. 1928.)

SCHOTTLÄNDER.

**Winthrop Chemical Co.**, New York, V. St. A., übert. von: **August Wingler**, Elberfeld, *Darstellung von Estern der Dijodbehenolsäure*. (A. PP. 1 688 100, 1 688 169 vom 11/5. 1926, ausg. 16/10. 1928. D. Prior. 12/5. 1925. — Vorst. Ref.)

**Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vormals Roessler**, Frankfurt a. M., *Verbesserung der Verwendungsfähigkeit von Blausäure*. Man trägt für die Anwesenheit von SO<sub>2</sub> im *Blausäuredampf* oder -gas bzw. in dem HCN-haltigen Gasgemisch Sorge in einer die menschliche Respiration stark behindernden Menge. Die erforderlichen Mengen von SO<sub>2</sub> werden gleichzeitig mit der HCN in demselben Behälter entwickelt. (Oe. P. 112 985 vom 15/9. 1926, ausg. 25/8. 1929.)

SCHÜTZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Paul Herold**, Neu Rössen), *Darstellung von primären Aminen der Benzolreihe*, dad. gek., daß in besonderer Ausführung des D. R. P. 458 088 die der Nitroverb. für die Red. zuzusetzende Menge Sulfid-, Polysulfid- oder Thiosulfatlg. hier so bemessen wird, daß man eine den S fast nur in Form von Sulfat enthaltende Lsg. gewinnt. — Die zur Red. der Nitroverb. verwendete sehr geringe Menge Sulfid kann, je nach der bei der Red. innegehaltenen

Temp.,  $\frac{1}{20}$ — $\frac{1}{60}$  der theoret., d. h. ohne Mitwrkg. von H<sub>2</sub> oder anderen reduzierenden Gasen, erforderlichen Menge betragen. Man kommt so mit einer sehr geringen Menge Sulfid aus u. gewinnt zugleich, z. B. bei Verwendung von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S, eine wertvolle Sulfatlg. Z. B. leitet man bei 170—180° in einer H<sub>2</sub>-Atmosphäre von 190 at Druck ein Gemisch von Nitrobenzol u. einer im l 160 g NH<sub>3</sub>, 38 g Sulfid-S u. 121 g freien S enthaltenden wss. NH<sub>4</sub>-Polysulfidlg. im Volumenverhältnis 16:1. Das abfließende Reaktionsprod. besteht aus 2 Schichten, von denen die obere, der größere Anteil, von Nitrobenzol freies, W. enthaltendes Anilin ist, während die untere eine klare 12,5%<sub>ig</sub>, etwas Anilin u. freies NH<sub>3</sub>, aber weder Sulfid, noch Thiosulfat enthaltende (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. darstellt. (D. R. P. 467 638 Kl. 12q vom 1/1. 1927, ausg. 26/10. 1928. Zus. zu D. R. P. 458 088; C. 1928. I. 2538.)

SCHOTTLÄNDER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.,** Frankfurt a. M., *Darstellung von primären Aminen der Benzolreihe.* Zu den Ref. nach D. R. PP. 458 088; C. 1928. I. 2538 u. 467 638; vorst. Ref., ist folgendes nachzutragen: Es lassen sich auch techn. unreine, besonders S enthaltende arom. Nitroverb. in fl. Phase mit Hilfe von H<sub>2</sub> oder CO oder Gemischen aus H<sub>2</sub> u. CO oder diese enthaltenden Gasen, in Ggw. von Hydrierungskatalysatoren, bei erhöhten Temp. u. unter einem Druck von mindestens 20 at reduzieren. Die Reduktionsgase können ebenfalls in unreiner Form verwendet werden u. besonders S-Verb. enthalten. Geeignete Katalysatoren sind die Metalle der Gruppen 2 bis 8 des period. Systems, besonders die Schwermetalle dieser Gruppen, ferner Cu, Ag, Au u. Verb. dieser Metalle als solche oder auf Trägern. Die Wrkg. des Katalysators wird durch die vergiftend wirkenden Verunreinigungen geregelt, so daß die Rk. nicht weiter als bis zur Bldg. der Aminoverbb. gehen kann. Sind die zu reduzierenden Nitroverb. bereits rein, so läßt sich die Fähigkeit der Hydrierungskatalysatoren, eine Kernhydrierung der arom. Verb. oder eine Abspaltung von NH<sub>3</sub> zu verursachen, durch Zusatz von S oder S-Verb. zu den Nitroderiv. verhindern, wobei gleichzeitig die Dauer der Red. verkürzt wird. Dieselbe Wrkg. erreicht man bei Verwendung der obigen Reduktionsgase in unreiner Form, besonders S oder S-Verb. enthaltender Gase, gegebenenfalls unter weiterem Zusatz von H<sub>2</sub>S oder auch von NH<sub>3</sub> u. Wasserdampf. Ebenso können auch die reinen Ausgangsstoffe mit den angegebenen Katalysatorgiften vorbehandelt werden. Als Katalysatoren lassen sich auch Stoffe mit großer Oberflächenwrkg. benutzen, wie Kieselsäure- oder Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gel. Unter diesen Bedingungen bleibt die Rk. bei der Bldg. der Amine stehen. Sie beginnt bei ca. 100° u. läßt sich durch innige Berührung zwischen Gas, Fl. u. Katalysator wesentlich beschleunigen, z. B. durch Rühren oder durch Berieselung der Kontaktmasse mit der fl. Nitroverb. in einer H<sub>2</sub>-Atmosphäre. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Folgende Beispiele sind angegeben: Rohes, techn. Nitrobenzol wird in einem eisernen Autoklaven 6 Stdn. bei 180° u. unter einem H<sub>2</sub>-Druck von 140 at mit schwed., schwammigem Fe verrührt. Nach dieser Zeit ist die Red. vollständig. Es entsteht von Nitrobenzol freies Anilin. — Man löst 1% S in Nitrobenzol u. erhitzt das Gemisch in Ggw. von 1% Fe-Pulver 5 Stdn. unter 150 at H<sub>2</sub>-Druck auf 150°. Man erhält in guter Ausbeute fast reines Anilin. — Nitrobenzol läßt man durch eine unter 200 at stehende H<sub>2</sub>-Atmosphäre, die kleine Mengen NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S u. Wasserdampf enthält, bei 200° über einen Ni-Katalysator, der auf künstlichem Zeolith niedergeschlagen ist u. durch Red. mit H<sub>2</sub> bei 350° unter gewöhnlichem Druck gewonnen wurde, in einer  $\frac{1}{3}$  des Vol. der Kontaktmasse pro Stde. betragenden Menge rieseln. Die Kontaktmasse befindet sich in einem im Innern mit Al ausgekleideten Hochdruckrohr. Das Reaktionsprod. enthält neben W. fast ausschließlich Anilin (hierzu vgl. auch D. R. P. 436 820; C. 1927. I. 355). (E. PP. 295 824 vom 4/8. 1927, ausg. 13/9. 1928, 297 212 vom 10/9. 1927, ausg. 11/10. 1928. F. P. 639 557 vom 16/8. 1927, ausg. 26/6. 1928. D. Priorr. 21/8., 22/9. u. 31/12. 1926.)

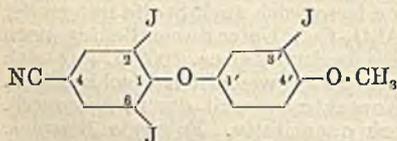
SCHOTTLÄNDER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.,** Frankfurt a. M. (Erfinder: Wilhelm Hoch, Ürdingen), *Herstellung von N-Acetylarylsulfamiden*, dad. gek., daß man Arylsulfamide mit Essigsäureanhydrid behandelt. — Z. B. werden 170 Teile p-Toluolsulfamid u. 200 Teile Essigsäureanhydrid mit oder ohne Zusatz von 1—2 Teilen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> einige Stdn. gekocht. Dann wird die Hälfte der Fl. abdest. Beim Erkalten kristallisiert das Acetyl-p-toluolsulfamid, F. 139°, in Form von Nadeln aus. — In gleicher Weise lassen sich Benzolsulfamid, seine sonstigen Homologen u. Kernsubstitutionsprod. acetylieren. — Die Prodd. dienen als Zusatz zu Acetylcellulose. (D. R. P. 466 519 Kl. 12o vom 25/1. 1925, ausg. 8/10. 1928.)

NOUVEL.

**E. Merck Chemische Fabrik, Darmstadt, Herstellung von Amino- und N-Alkylaminoalkylarylcarbinolen**, mit Ausnahme der im Phenylkern hydroxylierten, durch katalyt. Hydrierung der entsprechenden, in der aliphat. Seitenkette durch einen bas. Rest substituiereten Ketone, dad. gek., daß man an Stelle der bisher gebräuchlichen Katalysatoren der Pt-Gruppe Ni-Katalysatoren verwendet. — Z. B. wird *ω-N-Methylaminoacetophenonhydrobromid* in wss. Lsg. mit 10% Jg., auf bekannten Trägern gefälltem Ni-Katalysator versetzt u. mit H<sub>2</sub> geschüttelt. Nach Aufnahme von genau 1 Mol. H<sub>2</sub> wird mit Alkali übersätt. u. ausgeäthert. Nach dem Abdest. des A. hinterbleibt reines *Phenyläthanolmethylamin*, F. 77°. — In ähnlicher Weise erhält man beim Hydrieren von *ω-Aminoacetophenonhydrochlorid* bei ca. 35° *Phenyläthanolamin*, F. 40°, — sowie von *α-N-Methylaminopropiophenonhydrochlorid*, C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>·CO·CH(NH·CH<sub>3</sub>)·CH<sub>3</sub>, HCl, in wss.-alkoh. Lsg. bei 15° u. Abdampfen des Lösungsm. im Vakuum unmittelbar das *Hydrochlorid* des *α-N-Methylaminoäthylphenylcarbinols*, aus A. Krystalle, F. 189,5°. (D. R. P. 469 782 Kl. 12q vom 11/11 1926, ausg. 22/12. 1928. E. P. 280 574 vom 10/11. 1927, Auszug veröff. 11/1. 1928. D. Prior. 10/11. 1926.) SCHOTTL.

**Schering-Kahlbaum A.-G., Berlin (Erfinder: Walter Schoeller, Berlin-Charlottenburg, und Kurt Schmidt, Berlin-Reinickendorf), Darstellung jodsubstituierter Benzonitrile mit phenolätherartiger Bindung**, 1. dad. gek., daß man jodsubstituierte Phenoläther mit Metallsalzen jodsubstituierter Oxybenzonitrile bei Ggw. von Katalysatoren auf höhere Temp. erhitzt, zweckmäßig auf 210—240°. — 2. darin bestehend, daß man entweder die Metallsalze jodsubstituierter Phenoläther mit jodsubstituierten Benzonitrilen oder mit jodsubstituierten Nitrobenzolen bei Ggw. von Katalysatoren auf höhere Temp., zweckmäßig auf 210—240°, erhitzt u. gegebenenfalls in den nitrosubstituierten Kondensationsprodd. die NO<sub>2</sub>-Gruppe in an sich bekannter Weise gegen die CN-Gruppe ersetzt. — Die Verb. dienen als Zwischenprodd. für die Herst. pharmazeut. Präparate. Z. B. wird ein Gemisch von *2,4-Dijod-1-methoxybenzol* u. des *K-Salzes* des *3,5-Dijod-4-oxy-1-cyanbenzols* mit etwas Naturkupfer C unter Druck 5 Stdn. auf 220—230° erhitzt. Es entsteht eine sirupartige krystallin., kein freies J, wohl aber KJ enthaltende M., die mit Wasserdampf dest. wird. Der Rückstand wird aus A. + Tierkohle umkrystallisiert. Der so erhaltene *4-Cyan-4'-methoxy-2,6,3'-trijoddiphenyläther* (I.) nebensteh. Zus., fast farblose mikrokrySTALLIN. Blättchen, F. 154°, ist zll. in Ä., Chlf. u. h. A., weniger l. in Bzl. u. k. A., unl. in Lg. u. W., ebenso in verd. Alkali, ein Beweis, daß die CN-Gruppe bei der Kondensation nicht verseift wurde. — I. läßt sich auch so gewinnen, daß man entweder



ein Gemisch des *K-Salzes* des *1-Methoxy-2-jod-4-oxybenzols* (II.) u. des *3,4,5-Trijod-1-cyanbenzols* oder des *K-Salzes* von II. u. des *3,4,5-Trijod-1-nitrobenzols* mit etwas Naturkupfer C 5 Stdn. unter Druck auf 230° erhitzt, den in letzterem Falle erhältlichen *4-Nitro-4'-methoxy-2,6,3'-trijoddiphenyläther* (III.) mit SnCl<sub>2</sub> u. konz. HCl zur *Aminoverb.*, aus Aceton Krystalle, reduziert, diese diazotiert u. den Diazorest nach SANDMEYER gegen die CN-Gruppe ersetzt. — III. läßt sich auch durch Kondensation von *2,4-Dijod-1-methoxybenzol* mit dem *K-Salz* des *3,5-Dijod-1-nitro-4-oxybenzols* wie oben gewinnen. (D. R. P. 467 639 Kl. 12q vom 3/8. 1926, ausg. 27/10. 1928.) SCHOTTLÄNDER.

**Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), Berlin, übert. von: Walter Schoeller, Berlin-Westend, und Kurt Schmidt, Berlin-Friedenau, Darstellung jodsubstituierter Benzonitrile mit phenolätherartiger Bindung.** (A. P. 1 693 055 vom 28/7. 1927, ausg. 27/11. 1928. D. Prior. 2/8. 1926. E. P. 275 213 vom 16/7. 1927, Auszug veröff. 21/9. 1927. D. Prior. 2/8. 1926. Schwz. P. 129 882 vom 11/7. 1927, ausg. 2/1. 1929. D. Prior. 2/8. 1926. — Vorst. Ref.) SCHOTTLÄNDER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von aromatischen Carbonsäuren** durch Einw. von CO<sub>2</sub> auf aromat. KW-stoffe unter Druck bei 80 bis 150° in Ggw. von AlCl<sub>3</sub>, vorzugsweise bei einem Druck über 10 at. — 100 Teile Bzl. u. 50 Teile wasserfreies AlCl<sub>3</sub> werden bei 60 at CO<sub>2</sub>-Druck 12—15 Stdn. auf 100° erhitzt. Nach dem Abdest. des überschüssigen Bzl. bleibt ein grauer Kuchen übrig, bestehend aus *Benzoessäure* u. wesentlichen Mengen *Benzophenon*. An Stelle von Bzl. ist auch Chlorbenzol, Toluol, Xylol, Chlortoluol u. dgl. geeignet. — 400 Teile *Chlorbenzol* u. 250 Teile AlCl<sub>3</sub>, in gleicher Weise mit CO<sub>2</sub> behandelt, geben *p-Chlorbenzoesäure*.

säure u. geringe Mengen *p,p'*-Dichlorbenzophenon. (E. P. 307 223 vom 21/3. 1928, ausg. 28/3. 1929.) M. F. MÜLLER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: Ernst Korten, Frankfurt a. M.-Fechenheim), *Darstellung von Kondensationsprodukten aus Phenolen und hydroaromatischen Ringketonen*, die freie OH-Gruppen enthalten, dad. gek., daß man die Kondensation mittels Halogenwasserstoffsäuren, zweckmäßig in essigsaurer Lsg., vornimmt. — Z. B. werden 98 Teile Cyclohexanon, 416 Teile Phenol, 515 Teile Eg. u. 186 Teile HCl (D. 1,19) auf 50° erwärmt. Nach 24 Stdn. wird abgekühlt u. filtriert. Man erhält 4,4'-Dioxydiphenylcyclohexan, F. 186°, in 85—90% Ausbeute. HCl kann auch in Gasform verwendet werden. — Aus Cyclohexanon u. *o*-Kresol wird 4,4'-Dioxy-3,3'-dimethyldiphenyl-1,1'-cyclohexan, F. 186°, u. aus *p*-Methylcyclohexanon u. Phenol in gleicher Weise 4,4'-Dioxy-1,1'-diphenyl-4'-methylcyclohexan, F. 179°, erhalten. — Die Verb. dienen zur Herst. von Farbstoffen u. Heilmitteln. (D. R. P. 467 728 Kl. 12o vom 21/1. 1927, ausg. 3/11. 1928.) NOUVEL.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Darstellung von Kondensationsprodukten aus Phenolen und hydroaromatischen Ringketonen*. Zu D. R. P. 467 728 (vorst. Ref.) ist folgendes nachzutragen. Dest. man 4,4'-Dioxyphenylcyclohexan im Vakuum, so erhält man 4-Oxyphenylcyclohexan, F. 124°. Die Verb. ist mit W.-Dampf flüchtig, ist ll. in verd. NaOH u. wird durch konz. NaOH in das Na-Salz übergeführt. (F. P. 647 454 vom 18/1. 1928, ausg. 24/11. 1928. D. Priorr. 20/1. u. 12/4. 1927.) NOUVEL.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: Otto Wassmuth, Elberfeld), *Darstellung von primären und sekundären Aminen der aliphatischen oder aliphatisch-aromatischen Reihe*, dad. gek., daß man die entsprechenden N-substituierten Arylsulfonsäureamide mit den Hydroxyden der Alkalimetalle bei höheren Temp. behandelt. — Man erhält in einfacher Weise die techn. wichtigen Amine, wie Äthylamin, Benzylamin, Dibenzylamin usw. Das Verf. bietet den Vorteil, daß das Bzl. oder Toluol usw. aus der angewandten Arylsulfonsäure in glatter Weise wiedergewonnen werden kann. Z. B. wird *p*-Toluolsulfonsäureäthylamid mit NaOH unter Rühren bis auf 260° erhitzt u. 1 Stde. bei 260° gehalten. Bei ca. 260° beginnt die Abscheidung von Toluol. Das abgespaltene Äthylamin wird in W., verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder HCl geleitet. — In analoger Weise erhält man aus *p*-Toluolsulfonsäurebenzylamid u. KOH Benzylamin, — u. aus dem Dibenzylamid der *p*-Toluolsulfonsäure u. NaOH Dibenzylamin. (D. R. P. 464 528 Kl. 12q vom 1/3. 1927, ausg. 18/8. 1928.) SCHOTTL.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: Bodo Klarmann, Frankfurt a. M.-Griesheim), *Darstellung von Naphthalin-1,5-disulfochlorid*, dad. gek., daß man mindestens 4 Moll. SO<sub>2</sub>HCl auf 1 Mol. Naphthalin bei Temp. unterhalb 100° einwirken läßt. — Z. B. werden 100 Teile gepulvertes Naphthalin in kleinen Anteilen in 400 Teile SO<sub>2</sub>HCl eingetragen, wobei die Temp. auf 30—40° bis zur Beendigung der HCl-Entw. gehalten wird. Nach 15-std. Stehen gießt man auf Eis u. filtriert das rötliche Rohprod. ab. Nach dem Umkrystallisieren aus Bzl. schm. das Naphthalin-1,5-disulfochlorid bei 183° (nicht korr.). (D. R. P. 466 441 Kl. 12o vom 24/11. 1925, ausg. 8/10. 1928.) NOUVEL.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: Karl Daimler und Gerhard Balle, Frankfurt a. M.-Höchst), *Darstellung wasserlöslicher Kondensationsprodukte aus sulfoniertem Naphthalin u. Benzylchlorid* in Ggw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, dad. gek., daß man bei niedriger Temp. hohe H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Mengen anwendet. — Z. B. läßt man zu 128 Teilen geschmolzenem Naphthalin bei 80—85° binnen 20 Min. 220 Teile Monohydrat oder konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zulaufen u. gibt nach 1 Stde. bei der gleichen Temp. 150 Teile Benzylchlorid binnen 2 Stdn. zu. Sobald der Ansatz klar wasserl. ist, wird neutralisiert u. getrocknet. Der zur unmittelbaren Sulfonierung nicht erforderliche, überschüssige Teil der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kann vor, während oder nach der Sulfonierung bzw. vor, während oder nach der Benzylchloridzugabe zugesetzt werden. Die erhaltene Benzyl-naphthalinsulfosäure dient als Emulgier- u. Schaummittel. (D. R. P. 472 289 Kl. 12o vom 2/5. 1926, ausg. 26/2. 1929. Zusatz zu D. R. P. 436 881; C. 1927. II. 2117.) NOUVEL.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: Karl Daimler und Gerhard Balle, Frankfurt a. M.-Höchst), *Darstellung von Aralkylarylsulfosäuren*, dad. gek., daß man arom. KW-stoff, Aralkylhalogenid u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder Monohydrat gleichzeitig aufeinander einwirken läßt. — Z. B. gibt man zu 128 Teilen geschmolzenem Naphthalin bei 80—85° gleichzeitig 150 Teile Benzylchlorid u. 220 Teile Monohydrat

oder  $H_2SO_4$ . Nach kurzem Rühren wird in der üblichen Weise auf das Na-Salz der *Benzyl-naphthalinsulfosäure* verarbeitet. Die überschüssige  $H_2SO_4$  wird durch Abkalken oder, da sich die M. leicht in 2 Schichten trennt, durch Abtrennen entfernt. — An Stelle von Benzylchlorid können *Xylolchlorid* oder *-bromid*, an Stelle von Naphthalin können *Xylol*, *Tetralin* oder *Solventnaphtha* verwendet werden. Die Verbb. dienen als *Emulgier-* u. *Schaummittel*. (D. R. P. 472 959 Kl. 12o vom 16/4. 1926, ausg. 8/3. 1929.)

NOUVEL.

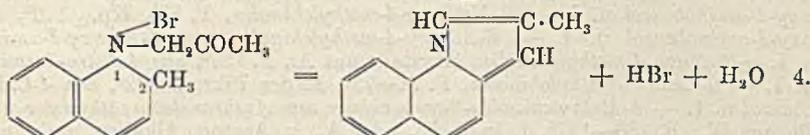
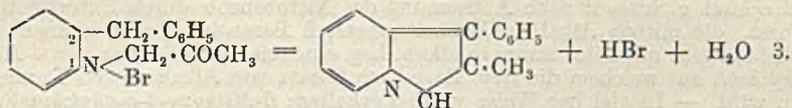
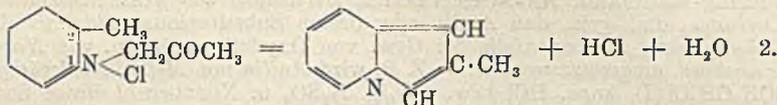
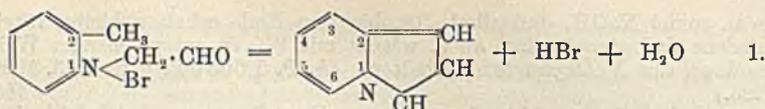
**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Winfrid Henrich**, Wiesdorf a. Rh.), *Darstellung von Carbonsäuren N, ω-aminoalkylierter Aminonaphthaline*, darin bestehend, daß man in Abänderung des D. R. P. 467 626 an Stelle der Oxy-, Dioxy-, Amino-, Aminoxy- oder Diaminonaphthalinsulfonsäuren hier Oxy- oder Aminonaphthalincarbonsäuren, bei denen sich die OH- bzw.  $NH_2$ - u. die  $CO_2H$ -Gruppe nicht in o-Stellung zueinander befinden, gleichzeitig oder nacheinander mit Sulfiten u. Alkyldiaminen behandelt. — Z. B. wird *2-Oxynaphthalin-6-carbonsäure* mit h. W. übergossen u. *Äthylendiaminhydrat* dazugegeben. Zu der entstandenen Lsg. gibt man  $NaHSO_3$ -Lsg. 40° Bè, erhitzt mehrere Stdn. unter Rückfluß u. Rühren zum Sieden, bis keine Zunahme eines dichten weißen krystallinen Nd. mehr erfolgt. Man filtriert diesen ab, verrührt ihn mit h. W., erhitzt zum Sieden u. versetzt bis zur kongosauren Rk. u. bis zur Beendigung der  $SO_2$ -Entw. mit 20%ig. HCl, stumpft dann diese mit Na-Acetatlg. ab u. filtriert nach dem Erkalten. Die [2-N-(ω-Amino-äthyl)-aminonaphthalin]-6-carbonsäure, aus A. verfilzte Nadelchen, ist in W. unl., in viel starker HCl h. l.; *Hydrochlorid* verfilzte Nadeln, h. gut l. in verd.  $Na_2CO_3$ -Lsg. oder NaOH, Na-Salz aussalzbär, die alkal. Lsgg. oder Suspensionen fluorescieren blau, reagiert mit  $HNO_2$  unter schwacher Gelbfärbung der Lsg., färbt sich beim Erhitzen bis 270° etwas gelber, ohne deutlichen F. zu zeigen, u. kuppelt in saurem Medium mit *4-Nitro-1-diazobenzol-2-sulfonsäure* sofort tief blauviolett. — Dieselbe Verb. läßt sich auch ausgehend von der *2-Aminonaphthalin-6-carbonsäure* gewinnen. — Analog entsteht aus *2-Oxynaphthalin-6-carbonsäure* u. *Butylendiamin* die 2-[N-(ω-Aminobutyl)-amino]-naphthalin-6-carbonsäure,  $C_{16}H_{15}(NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2)^2 \cdot (CO_2H)^6$ , aus sehr viel A. farblose kleine Nadeln, auch in h. W. nahezu unl., die alkoh. u. alkal. Lsgg. fluorescieren blau, gibt mit *4-Nitro-1-diazobenzol-2-sulfonsäure* sauer gekuppelt einen rotstichig blauen *Monoozofarbstoff*. Die Verbb. sind wertvolle *Zwischenprodd.* für die Herst. von Farbstoffen. (D. R. P. 468 811 Kl. 12q vom 24/10. 1926, ausg. 23/11. 1928. Zus. zu D. R. P. 467 626; C. 1929. I. 1614. E. P. 302 212 vom 12/9. 1927, ausg. 10/1. 1929. Zus. zu E. P. 230 457; C. 1926. I. 2513.)

SCHOTTLÄNDER.

**National Aniline & Chemical Co., Inc.**, New York, übert. von: **Donald G. Rogers**, *Herstellung von Aminoanthrachinonen* durch Umsetzung von Anthrachinonsulfonsäuren mit wss.  $NH_3$  in Ggw. von Oxydationsmitteln u.  $NH_3$ -Salzen. — Z. B. *155 Teile anthrachinon-2-sulfonsaures Na* werden mit einer Lsg. von 30 Teilen  $NH_4Cl$  in 725 Teilen 23%ig.  $NH_3$  u. 20,5 Teilen Nitrobenzol unter Rühren im Autoklaven 18—20 Stdn. auf 180—185° erhitzt. Es werden 103—106 Teile eines 94- bis 98%ig. *2-Aminoanthrachinons* (87—93% der theoret. Ausbeute) erhalten. Bei Ersatz des Nitrobenzols durch die gleiche Menge  $KClO_3$  beträgt die Ausbeute 82% gegen 75% bei Abwesenheit von  $NH_4Cl$ . In ähnlicher Weise werden *1-Aminoanthrachinon*, sowie *1,5-*, *1,8-*, *2,6-* u. *2,7-Diaminoanthrachinon* aus den entsprechenden Sulfonsäuren gewonnen. Als Oxydationsmittel können auch Dinitroblz., Nitrotoluol, Nitronaphthalin, deren Sulfonsäuren oder  $Na_3AsO_4$ ,  $NaNO_3$ ,  $CuSO_4$  u. dgl. verwendet werden. (A. P. 1 644 494 vom 9/11. 1922, ausg. 4/10. 1927.)

HOPPE.

**Alexei Tschitschabin**, Moskau, Rußland, *Darstellung von Pyrrolinen (Pyrrolinolenen)*, dad. gek., daß man auf in 2-Stellung alkylierte oder aralkylierte Pyridine oder Chinoline α-halogensubstituierte Aldehyde oder Ketone einwirken läßt, u. aus den entstandenen Halogensalzen der quaternären Ammoniumbasen durch Erwärmen der alkoh. Lsgg. für sich oder der wss. Lsgg. mit überschüssigem Alkalidicarbonat W. u. Halogenwasserstoff abspaltet (hierzu vgl. C. 1927. II. 1031). Z. B. wird das bei der Einw. von *Bromacetaldehyd* auf *2-Methylpyridin* (I) erhaltene Prod. in W. gel. u. nach Zusatz von  $NaHCO_3$  mit Dampf überdest., F. 74° (Gleichung 1). *Bromaceton* (II) liefert mit I unter Erwärming ein quaternäres Bromid, Krystalle aus w. A., F. 196°, welches bei der Dampfdest. bei Ggw. von  $NaHCO_3$  nach Gleichung 2 in *Methylpyrrolin* übergeht, wl. in W., F. 69°, riecht nach Naphthalin u. Indol, gibt mit Fichtenholz u. HCl starke Rotfärbung. Zur gleichen Verb. gelangt man durch Dampfdest. des aus I u. *Chloraceton* unter Druck bei 100° erhältlichen quaternären Chlorids. — Aus ω-Brom-



acetophenon u. I entsteht das quaternäre Bromid vom F. 215°, ll. in W., das bei der Spaltung mit NaHCO<sub>3</sub> Phenylmethylpyrrodin liefert, Krystalle aus Bzl., F. 215°. 2-Methylchinolin wird mit II in A. umgesetzt, Harz, l. in Bzl., A., Essigester, welches mit NaHCO<sub>3</sub> gemäß Gleichung 4 in Benzomethylpyrrodin übergeht. — Prod. aus II u. 2,6-Dimethylpyridin, Fl., Kp. 235—238°, F. 8—10°, ll. in Bzl., Ä., A., Essigester. — Phenylmethylpyrrodin aus II u. 2-Benzylpyridin (Gleichung 3), F. 20—23°. Aus 6-Chlor-2-methylpyridin u. II wird in gleicher Weise Methylchlorpyrrodin erhalten, F. 30—40°. Die Verb. sollen als Zwischenprodd. zur Herst. von Farbstoffen oder pharmazeut. Prodd. Verwendung finden. (D. R. P. 464 481 Kl. 12p vom 1/1. 1927, ausg. 22/8. 1928.)

ALTPETER.

**Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel (Schweiz), Gewinnung von Carbazol aus Anthracenrückständen.** Carbazolhaltige Anthracenrückstände werden unter Rühren u. Durchleiten von Luft, indifferenten Gasen oder überhitzten W.-Dampfs allmählich auf 250° erhitzt oder einer fraktionierten Dest., gegebenenfalls unter vermindertem Druck, unterworfen. Das Sublimat bzw. das bei 250—350° übergehende Destillat wird im Autoklaven mit der 10-fachen Menge Toluol auf 140—150° erhitzt. Nach Abkühlen wird ein ca. 80%ig. Carbazol abfiltriert, das durch Umlösen noch weiter gereinigt werden kann. Außer Toluol können beliebige andere Lösungsm. verwendet werden. Rückstände, die ca. 10% Anthracen u. 48% Carbazol enthalten, werden in der 3-fachen Menge Pyridinbasen h. gel., worauf nach Abkühlen das abgeschiedene 40—50%ig. Anthracen abfiltriert wird. Aus dem nach Abdestillieren der Pyridinbasen erhaltenen Rückstand wird das Carbazol durch Dest., Sublimation oder Behandlung mit Lösungsm. gewonnen. (Schwz. P. 124 136 vom 2/10. 1926, ausg. 2/1. 1928. F. P. 641 674 vom 30/9. 1927, ausg. 8/8. 1928. Schwz. Prior. 2/10. 1926.)

HOPPE.

**National Aniline & Chemical Co., Inc., New York, übert. von: Ray W. Hess und John C. Siemann, Alkylierung von Carbazol, gek. durch die Behandlung mit Alkylierungsmittel bei Ggw. wasserfreier feinverteilter Ätzalkalien in indifferenten Lösungsm. — Z. B. Ein Gemisch von 167 Teilen Carbazol, 880 Teilen Toluol, 100 Teilen pulverförmiger NaOH u. 154 Teilen Diäthylsulfat wird unter Rühren auf 85° u. dann langsam zum Sieden erhitzt. Nach Beendigung der Rk. wird das Toluol mit Dampf abgeblasen, die ölige Schicht von der wss. getrennt u. mit h. W. gewaschen. Das so erhaltene N-Athylcarbazol ist frei von Nebenprodd. In entsprechender Weise können N-Methylcarbazol sowie N-Aryl- u. N-Aralkylderiv. des Carbazols erhalten werden. (A. P. 1 662 061 vom 25/1. 1922, ausg. 13/3. 1928.)**

HOPPE.

**National Aniline & Chemical Co., Inc., New York, übert. von: Ray W. Hess und Orin D. Cunningham, Herstellung von Indophenolen, dad. gek., daß Carbazol oder N-Alkylcarbazol mit überschüssigem p-Nitrosophenol in 93—95%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unterhalb —5° kondensiert wird. — Z. B.: In eine Lsg. von 130 Teilen p-Nitrosophenol in 3000 Teilen 94%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> trägt man unter Rühren bei höchstens —5° 167 Teile trockenes, pulverisiertes Carbazol ein, gießt nach kurzer Zeit in ein Gemisch**

von Eis u. soviel NaOH, daß alkal. Rk. bis zum Ende erhalten bleibt, filtriert das abgeschiedene *Indophenol* sofort ab u. wäscht mit W. In entsprechender Weise wird ein *Indophenol* aus *N-Äthylcarbazol* erhalten. (A. P. 1 662 062 vom 25/3. 1922, ausg. 13/3. 1928.)  
HOPPE.

**Schering-Kahlbaum Akt.-Ges., Berlin, Herstellung von 4-Alkylchinolinen und deren Derivaten**, dad. gek., daß *Anilin* oder dessen Substitutionsprodd. mit *Alkyl-β-halogenäthylketonen*, gegebenenfalls bei Ggw. von Oxydationsmitteln, wie *Nitrobenzol* oder *Arsensäure*, umgesetzt werden. — Z. B. wird *Anilin* mit *Methyl-β-chloräthylketon*,  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  (I), konz. HCl bzw. 40%/ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. *Nitrobenzol* einige Stdn. am W.-Bad erhitzt u. hierauf nach Abtrennung des *Nitrobenzols* durch Extraktion oder Dampfdest. die mittels Alkali in Freiheit gesetzten Basen in Ä. aufgenommen. Der Ä.-Rückstand gibt mit *Pikrinsäure* in alkoh. Lsg. eine reichliche Fällung von *4-Methylchinolinpikrat*, aus welchem die freie Base nach Zusatz von Alkali mittels Dampfdest. erhalten wird. — In gleicher Weise werden erhalten: *6-Methoxy-4-methylchinolin* aus *4-Methoxy-1-aminobenzol* u. I. — *8-Methoxy-4-methylchinolin*, F. 83°, Kp.<sub>11</sub> 170°, aus *2-Methoxy-1-aminobenzol* u. I. — *6-Athoxy-4-methylchinolin* aus *4-Athoxy-1-aminobenzol* u. I. — *6-Nitro-4-methylchinolin*, Krystalle aus A., F. 137°, aus *4-Nitro-1-aminobenzol* u. I. — *6-Chlor-4-methylchinolin*, F. 71—72°, F. des Pikrats 222°, aus *4-Chlor-1-aminobenzol* u. I. — *4-Methylchinolin-8-carbonsäure* aus *Anthransäureäthylester* u. I, Krystalle aus W., F. 186—187°, l. in h. W. oder A., k. Aceton, Alkalien, unl. in Ä. — Die Kondensation läßt sich auch in neutraler oder alkal. Lsg., z. B. bei Ggw. von 40%/ig. NaOH, durchführen, wobei als Lösungsm. A. verwendet wird. — Bei Anwendung von *Äthyl-β-chloräthylketon* werden die entsprechenden *Äthylchinolinderiv.* erhalten, z. B. *4-Äthylchinolin*, Öl, F. des Pikrats 195°. (E. P. 233 577 vom 30/12. 1927, Auszug veröff. 7/3. 1928. D. Prior. 14/1. 1927.)  
ALTPETER.

**Alexei E. Tschitschibabin, Moskau, Darstellung eines lepidinhalten Chinolinbasengemisches auf katalytischem Wege**, dad. gek., daß man ein dampfförmiges Gemisch von *Anilin* u. *Acetaldehyd* oder *Paraldehyd* über auf 350—550° erhitzte Oxyde dreier oder vierwertiger Metalle leitet. — Außer  $\text{Al}_2\text{O}_3$  lassen sich auch  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oder *Th-Oxyd* als Katalysatoren verwenden. Die Menge des erhaltenen *Lepidinpikrats*, F. 210 bis 211°, entspricht 30% des rohen Chinolinbasengemisches. (Hierzu vgl. auch TSCHITSCHIBABIN u. OPARINA, C. 1927. II. 2305.) (D. R. P. 468 303 Kl. 12p vom 15/9. 1926, ausg. 10/11. 1928.)  
SCHOTTLÄNDER.

**Schering-Kahlbaum Akt.-Ges. (Erfinder: Max Dohrn und Albrecht Thiele), Berlin, Darstellung von Di- und Polyjodsubstitutionsprodukten von Chinolincarbonensäuren**, dad. gek., daß man J auf Chinolincarbonensäuren bei Ggw. von anhydridhaltiger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  einwirken läßt. — Z. B. wird eine Mischung von J (3 Moll.) u. *2-Phenylchinolin-4-carbonsäure* (I) unter Kühlung in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (50%  $\text{SO}_2$ -Gehalt) eingetragen u. nach 9—10 Stdn. Erwärmen am W.-Bad auf Eis gegossen, wobei die wl. *Trijod-2-phenylchinolin-4-carbonsäure* ausfällt, J-Gehalt 60,8%. — Bei Anwendung von 1 Mol. J entsteht in gleicher Weise aus I bei 100—110° während 3—4 Stdn. *Dijod-2-phenylchinolin-4-carbonsäure*, l. in w. W. — Aus *2-Methylchinolin-4-carbonsäure* (1 Mol.) u. J (4 Moll.) entsteht bei 100—120° während 7 Stdn. eine in h. Eg. l., 5-fach jodierte Verb. — *Monosulfo-2-phenylchinolin-4-carbonsäure* (1 Mol.) liefert in gleicher Weise mit 2 Moll. J neben einer *Dijodverb.* eine *Tetrajodsulfo-2-phenylchinolin-4-carbonsäure*; letztere ist in h. W. weniger l. als die *Dijodverb.* Die Verb. sollen als *Kontrastmittel* bei *Röntgenaufnahmen der Gallenblase* Verwendung finden. (D. R. P. 472 821 Kl. 12p vom 23/5. 1926, ausg. 6/3. 1929.)  
ALTPETER.

**Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, übert. von: Alphonse Gams und Paul Scheidegger, Herstellung komplexer Goldnucleinsäureverbindungen**. Eine Lsg. von 50 Teilen *Hefenucleinsäure* in 300 Teilen  $\frac{1}{5}$ -n. NaOH wird unter Rühren mit 11 Teilen  $\text{AuCl}_3$  versetzt u. darauf mit NaOH oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  neutralisiert. Die entsprechende Alkalimenge kann auch vor dem  $\text{AuCl}_3$  zugesetzt werden. Darauf wird mittels A. die *Goldnatriumnucleinsäureverb.* abgeschieden. Nach Trocknen im Vakuum rötlichgelbes Pulver, das ca. 10% Au enthält, Cl-frei u. in W. l. ist. Aus der mit  $\text{AuCl}_3$  versetzten Nucleinsäurelsg. kann durch A. oder *Minoral Säure* die freie wasserunl. *Goldnucleinsäure* ausgefällt u. letztere durch Lösen in verd. NaOH in das wasserl. Na-Salz übergeführt werden. (Schwz. P. 124 867 vom 25/8. 1926, ausg. 1/3. 1928. E. P. 276 677 vom 25/8. 1927, Auszug veröff. 26/10. 1927. Schwz. Prior. 25/8. 1926. A. P. 1 678 429 vom 14/7. 1927, ausg. 24/7. 1928. Schwz. Prior. 25/8. 1926.)  
HOPPE.

## X. Farben; Färberei; Druckerei.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: Gerhard Balle und Karl Daimler, Frankfurt a. M.-Höchst), *Herstellung von Sulfosäuren*, dad. gek., daß man aralkylierte, einkernige, aromatische KW-Stoffe während oder nach der Sulfonierung mit Alkoholen umsetzt. — Z. B. werden 60 Teile *Benzyltoluol* u. 34 Teile *n-Butylalkohol* unter Rühren auf 50° erwärmt. Dann läßt man unter allmählicher Steigerung der Temp. auf 90° ein Gemisch von 70 Teilen  $\text{SO}_2\text{HCl}$  u. 25 Teilen 20%ig. *Oleum* zulaufen u. hält bei 90°, bis die M. in W. l. geworden ist. Die *Sulfonsäure* läßt sich durch Verdünnen mit W., Neutralisieren mit NaOH u. Eindampfen zur Trockne in das Na-Salz überführen. — An Stelle von *Benzyltoluol* können *Benzylxytol* oder die Einw.-Prodd. von *Benzylchlorid* auf *Solventnaphtha*, an Stelle von *n-Butylalkohol* *Isobutyl-, Isopropyl-, Amyl-, Benzylalkohol* oder *Cyclohexanol* Verwendung finden. — Die Sulfonsäuren u. ihre Na-Salze dienen als *Netz-, Emulgierungs- u. Waschmittel*. (D. R. P. 466 362 Kl. 12o vom 1/3. 1925, ausg. 5/10. 1928.) NOUVEL.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von 2,3- und 2,5-Dichlor-4-acetamino-1-methylbenzol und von 2,3- und 2,5-Dichlor-4-amino-1-methylbenzol*. 1-Methyl-2-chlor-4-acetaminobenzol wird in Ggw. von Eg. u. W. chloriert. — Z. B. werden 1100 Teile 1-Methyl-2-chlor-4-acetaminobenzol, F. 106°, in 3600 Teilen Eg. gel. Nach Zugabe von 900 Teilen W. wird unter Rühren auf 0–5° gekühlt, wobei Ausfällung stattfindet. Dann wird  $\text{Cl}_2$  bis zur Gewichtszunahme von 426 Teilen eingeleitet. Es tritt zunächst Auflösung ein. Gegen Ende der Chlorierung scheidet sich das 1-Methyl-2,5-dichlor-4-acetaminobenzol ab. Es wird abgesaugt u. gewaschen. Das Rohprod. schm. bei 138–139°, nach dem Umkrystallisieren aus A. bei 140–141°. Im Filtrat wird das 1-Methyl-2,3-dichlor-4-acetaminobenzol mit W. gefällt, F. 105–108°, nach dem Umkrystallisieren aus A. 114–115°. — Durch Verseifen mit 40%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. Dest. mit Alkali werden die freien Basen gewonnen: 1-Methyl-2,5-dichlor-4-aminobenzol, F. 91–92°, nach dem Umkrystallisieren aus A. 93°, u. 1-Methyl-2,3-dichlor-4-aminobenzol, F. 40–41°, nach dem Umkrystallisieren aus A. 58–59°. — Die erhaltenen Verbb. sind Zwischenprodd. bei der Herst. von Farbstoffen. (E. P. 294 078 vom 24/1. 1928, ausg. 9/8. 1929.) NOUVEL.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Sulfonsäuren N-acetoacetylierter Amine*, dad. gek., daß man die Sulfonierung unter völligem Ausschluß von W., z. B. mit anhydridhaltiger  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , vornimmt, so daß die Säure nach Beendigung der Rk. noch mindestens 100%ig. ist. — Z. B. wird *Acetoacetanilid*,  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  bei 0–10° in 20%ig. *Oleum* eingetragen u. nach einigen Stdn. die Mischung auf Eis gegossen; nach Neutralisation mit  $\text{CaCO}_3$  wird das Ca-Salz in das Na-Salz verwandelt, welches durch Eindampfen der Lsg. unter Zusatz von  $\text{CH}_3\text{COOH}$  trocken erhalten wird, ll. in W., gibt mit *Diazobenzol* einen gelben, mit *diazotierter Sulfanilsäure* einen rötlichgelben Farbstoff. Die Sulfongruppe tritt in 3-Stellung ein. — In gleicher Weise wird 1-Acetoacetamino-2-chlorbenzol sulfoniert; die erhaltene Verb. bildet ein in W. ll. Na-Salz, l. in  $\text{CH}_3\text{OH}$ , weniger l. in A. (E. P. 307 531 vom 7/12. 1927, ausg. 4/4. 1929. F. P. 653 210 vom 3/12. 1927, ausg. 19/3. 1929. D. Prior. 16/12. 1926.) ALTPETER.

**Newport Co.**, Carrollville, übert. von: **Ivan Gubelmann** und **Henry R. Lee**, South Milwaukee, Wisconsin, V. St. A., *Herstellung von Leukochinizarin* durch Einw. von reduzierenden Metallpulvern auf 2-Chlorchinizarin in saurer Lsg. — 50 Teile 3,4-Dichlorphenol werden mit 950 Teilen 100%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 55 Teilen  $\text{H}_3\text{BO}_3$  u. 150 Teilen *Phthalsäureanhydrid* unter Rühren auf 195–200° erhitzt. Nach 4-std. Erhitzen ist die Bldg. des *Chlorchinizarins* beendet. In die auf 15° abgekühlte M. werden innerhalb 24 Stdn. 15 Teile Al-Pulver unter Rühren eingetragen. Nach weiteren 36–48 Stdn. bei 15–30° wird durch Eingießen in W. das *Leukochinizarin* in grünlichbraunen Flocken abgeschieden. (A. P. 1 655 462 vom 25/1. 1926, ausg. 10/1. 1928.) HOPPE.

**E. I. Du Pont de Nemours & Co.**, übert. von: **Walter A. Manss**, Wilmington, Delaware, *Herstellung von Indophenolverbindungen*. N-Alkylcarbazol wird mit p-Nitrosophenol in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unterhalb –13° umgesetzt u. das Indophenol als Leukoverb. abgeschieden. — Z. B.: Zwei auf –45° abgekühlte Lsgg. von 1 Teil *N-Äthylcarbazol* u. 0,631 Teilen *p-Nitrosophenol* in 8 bzw. 7 Teilen 96–97%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  werden möglichst rasch vermischt, wobei die Temp. nicht über –15° steigen darf. Nach kurzem Rühren wird gleichzeitig mit einer wss. Lsg. von 2 Teilen 30%ig.  $\text{Na}_2\text{S}$  in Eiswasser gegossen u. sodann auf 60–65° erwärmt. Nach Abkühlen wird das gelbgrüne *Leuko-Indophenol*

abfiltriert, mit W. gewaschen u. getrocknet. Falls das *Indophenol* selbst erhalten werden soll, wird es durch Eingießen in Eiswasser abgeschieden u. möglichst rasch in Alkalien aufgenommen. Das so dargestellte *Indophenol*, seine Leukoverb., sowie der daraus mittels alkoh. Polysulfid erhaltene *Küpfenfarbstoff* sind in alkal.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Lsg. völlig l. (A. P. 1 637 868 vom 14/12. 1923, ausg. 2/8. 1927.) HOPPE.

Paul Heermann, Färberei- und textilchemische Untersuchungen. 5., erg. u. erw. Aufl. d. „Färbereichem. Untersuchgn.“ u. d. „Kolorist. u. textilchem. Untersuchgn.“ Berlin: J. Springer 1929. (VIII, 435 S.) gr. 8°. Lw. M. 25.50.

Gustav Schultz, Farbstofftabellen. 7. Aufl. Neubearb. u. erw. von Ludwig Lehmann. Bd. 1. Lfg. 3. (S. 49—96.) Berlin: Weidmann 1929. 4°. nn. M. 8.—

## XI. Harze; Lacke; Firnis.

L. Amy, *Beitrag zum Studium des arabischen Gummis*. (Bull. Soc. Chim. biol. 10. 1079—90. Sept./Okt. 1928. — C. 1929. I. 1993.) OPPENHEIMER,

Bertram Campbell, *Nitrocelluloselacke*. (Vgl. auch C. 1929. I. 1274.) Die weitgehende Einführung von Nitrocelluloselacken setzte ein, als es gelang, die Viscosität der Nitrocellulose herabzusetzen. Das geschieht durch Hitze, Behandeln mit Reagentien bestimmter Alkalität oder durch ultraviolettes Licht. Nach einer Schilderung der histor. Entw. werden in der sehr eingehenden Arbeit behandelt die verwendeten Nitrocellulosen, Harze u. Kunstharze, Weichmachungsmittel, Pigmente, Lösungs- u. Verdünnungsmittel, ihr Verh. beim Trocknen, die verschiedenen Ausblühungen. (Journ. Oil Colour Chemists' Assoc. 12. 61—81. März. Nobel Chemical Finishes Stowmarket.) SÜVERN.

Chemische Fabriken Dr. Kurt Albert G. m. b. H., Amöneburg b. Biebrich a. Rh., *Veredelung rezenter Naturharze* gemäß D. R. P. 440 003 (C. 1927. II. 1100), dad. gek., daß man als Phenolaldehydkondensationsprodd. Phenolalkohole oder Gemische derselben verwendet, wie sie aus in Lsg. gebrachten Phenolen u. überschüssigem  $\text{CH}_2\text{O}$  bei niedriger Temp. in krystallin. oder öliger Form erhalten werden. — Z. B. werden 100 Teile *Kolophonium* u. 10 Teile *p-Kresoldialkohol* 10 Stdn. auf 80—90° u. anschließend auf 150° erhitzt. Dabei steigt der Erweichungspunkt von 60—70° auf 100—110°. Das erhaltene Prod. ist l. in A. u. Bzl., in der Wärme auch in Bzn. — Man löst 1 Mol. *Phenol* in NaOH, trägt in 6 Moll.  $\text{CH}_2\text{O}$  ein, läßt 5—10 Tage stehen u. fällt mit  $\text{CO}_2$ , Essigsäure oder Ameisensäure, gegebenenfalls unter Eindampfen oder Aussalzen. 100 Teile dieses öligen Prod. u. 600 Teile *Kolophonium* werden einige Stdn. bei 100—120°, dann bei 180° u. schließlich bei 200—250° verschmolzen. — Man kann bei gewöhnlichem, erhöhtem oder vermindertem Druck, an der Luft oder in Ggw. indifferenten Gase arbeiten. Die erhaltenen hochschmelzenden *Harze* werden in der üblichen Weise mit *Glycerin* oder *Glykol* verestert. (D. R. P. 474 787 Kl. 12h vom 15/2. 1923, ausg. 12/4. 1929. Zus. zu D. R. P. 440 003; C. 1927. II. 1100.) NOUV.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Arthur Voß, Frankfurt a. M.-Höchst), *Darstellung von Kondensationsprodukten aus rezenten Naturharzen*, dad. gek., daß man diese in Form ihrer harzartigen Oxydationsprodd. mit Aldehyden in Ggw. von Alkalien kondensiert. — Z. B. wird in 200 Teile geschmolzenes *Kolophonium* bei 100—120° unter Rühren  $\text{O}_2$  eingepreßt. Die Behandlung wird so lange fortgesetzt, wie Temp.-Erhöhung u. Druckabnahme stattfindet. Das Oxydationsprod. wird bei 90—100° mit 70 Teilen  $\text{CH}_2\text{O}$  u. 40 Teilen konz. NaOH-Lsg. versetzt u. 6—8 Stdn. auf 160° erhitzt. Dann wird h. in 1000 Teilen W. u. 60 Teilen konz. NaOH-Lsg. gel., filtriert, nach dem Erkalten mit HCl gefällt, abgesaugt, ausgewaschen u. bei 100—200° entwässert. — Die Oxydation kann auch elektrolyt., mittels  $\text{KMnO}_3$ , durch  $\text{Cl}_2$  oder in einer Kollidmühle erfolgen. An Stelle von  $\text{CH}_2\text{O}$  können andere Aldehyde, wie *Acet-* oder *Benzaldehyd*, verwendet werden. Die Kondensationsprodd., die zur Herst. von *Polituren* u. *Sprilacken* dienen, können mit *Glycerin*, *Phenol*, *Phenolharzen*, *Kohlhydraten* oder *Benzylchlorid* verestert werden u. sind dann zur Herst. von *Öllacken* geeignet. (D. R. P. 473 411 Kl. 12o vom 9/1. 1926, ausg. 16/3. 1929.) NOUVEL.

Grindley & Co. Ltd., und Reginald Leslie Yeates, London, *Herstellung eines Glyptalharzes* aus einem mehrwertigen Alkohol u. einer mehrbas. Säure oder deren Anhydrid unter Zusatz von natürlichen Harzen oder deren Säuren, sowie von nicht-

trocknenden Ölen oder Fetten oder deren Fettsäuren. Event. werden noch bas. Stoffe zugesetzt, wie Metalloxyde, -hydroxyde oder -salze, z. B. des Al, Ca oder Zn. Die Prodd. sind in den meisten Lacklösungs- u. u. insbesondere in der Lack- u. Anstrichtechnik brauchbar. Geeignete Ausgangsstoffe sind z. B. *Glycerin*, *Phthalsäureanhydrid* u. *Kolophonium*, die zunächst 1—3 Stdn. auf 200—210° u. später auf 260—270° erhitzt werden. Den Harzen können auch die üblichen geeigneten Weichmachungsmittel zugesetzt werden. (E. P. 306 924 vom 30/11. 1927, ausg. 28/3. 1929.) M. F. MÜLLER.

**Chemische Fabriken Dr. Kurt Albert G. m. b. H.**, Amöneburg b. Biebrich a. Rh., *Herstellung von esterartigen Derivaten der Kondensationsprodukte aus Phenolen und Carbonylverbindungen*, 1. dad. gek., daß man in härtbaren Phenolcarbonylzwischen- oder -endkondensationsprodd. entweder die neben den phenol. OH-Gruppen vorhandenen alkoh. OH-Gruppen unmittelbar mit hochmolekularen organ. Säuren, mit Ausnahme von Harzsäuren, verestert oder zunächst die phenol. OH-Gruppen ganz oder teilweise veräthert oder verestert u. dann die alkoh. OH-Gruppen mit anorgan. oder organ. Säuren verestert. — 2. dad. gek., daß man die Verschleißung der phenol. OH-Gruppen durch mehrbas. Säuren derart bewirkt, daß Carboxylgruppen dieser Säuren frei im Mol. vorhanden bleiben, die nachher zur Veresterung der alkoh. OH-Gruppen dienen. — 3. dad. gek., daß man die Veresterung der alkoh. OH-Gruppen durch mehrbas. Säuren derart bewirkt, daß Carboxylgruppen dieser Säuren frei im Mol. vorhanden bleiben, die nachher mit anderen Alkoholen verestert werden. — Z. B. werden molekulare Mengen von *p-Kresoldialkohol* u. *Leinölsäure* auf 180—200° erhitzt. Ein etwaiger Überschuß der Säure wird abdest. oder mit einem Alkohol (*Glycerin* oder *Glykol*) verestert. — Beim Verestern von *p-Kresoldialkoholmethyläther* (hergestellt aus *p-Kresoldialkohol* u. Dimethylsulfat, F. 107—110°) mit *Stearinsäure* bei 200—280° erhält man *symm. Methoxymesitylenglykoldistearat* als Wachs, SZ. 3, Erweichungspunkt 35—37°, unl. in A. u. NaOH, l. in Aceton, Bzl. u. Bzn.; in gleicher Weise mit *Leinölsäure symm. Methoxymesitylenglykoldinoleat* als Öl, SZ. 11, unl. in A., l. in Aceton, Essigester, Bzl., Bzn., Tetralin u. Terpentinöl; mit *Abietinsäure* im CO<sub>2</sub>-Strom den *Abietinsäureester des p-Kresoldialkoholmethyläthers*, SZ. 8, Erweichungspunkt 82—85°, l. in Aceton, Essigester, Bzl., Bzn., Tetralin, Terpentinöl u. Leinöl; mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ein unl. Harz; mit *Phthalsäure* neben dem neutralen auch den sauren *Phthalsäureester des p-Kresoldialkoholmethyläthers*, der zweckmäßig mit *Glykol* weiter verestert wird. — *Methylierte Kresolpolyalkohole* (hergestellt aus *m-Kresol* u. überschüssigem CH<sub>2</sub>O u. anschließende Methylierung mit Dimethylsulfat) liefern mit *Phthalsäure* ein Harz. — Aus dem K-Salz des *p-Kresoldialkohols* u. *Bernsteinsäureäthylesterchlorid* wird der *Bernsteinsäureäthyl-p-kresoldimethylester* erhalten, der durch Alkali verseift, durch Säuren in den *Bernsteinsäuremono-p-kresoldimethylol-ester* übergeführt oder mit *Leinölsäure* weiter verestert wird. — Aus einem durch *Methylierung* von *Phenolalkohol* (hergestellt aus Phenol, Aceton u. CH<sub>2</sub>O) gewonnenen Prod. wird mit *Stearinsäure* u. A. ein harzartiges Wachs, SZ. 10, erhalten. — Die Ester dienen hauptsächlich als *Wachsersatz*, zur Herst. von *Lacken* u. als *Weichmachungsmittel für Phenolformaldehydharze*. (D. R. P. 474 561 Kl. 12q vom 26/2. 1925, ausg. 10/4. 1929.)

NOUVEL.

**Bakelite G. m. b. H.**, Berlin (Erfinder: **Fritz Seebach**, Erkner b. Berlin), *Herstellung von reinen harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd*, dad. gek., daß man feste oder fl. Resole, gegebenenfalls unter Zusatz organ. Lösungsm. mit wss. Lsgg. alkal. wirkender Stoffe bei gewöhnlicher oder erhöhter Temp. wäscht oder behandelt. Als alkal. wirkende Stoffe werden zweckmäßig Oxyde oder Hydroxyde der Erdalkalien, insbesondere des Ca, oder NH<sub>3</sub> verwendet. — Z. B. werden 100 kg *Resol* (hergestellt aus *Phenol* oder *Kresol* u. CH<sub>2</sub>O, *Acetaldehyd*, *Glyoxal*, *Benzaldehyd* oder *Naphthaldehyd* mit Hilfe von Basen, wie NH<sub>3</sub>) u. 300 Liter *Kalkwasser* 5—7 Min. bei 70—80° gerührt. Nach dem Dekantieren wird das Harz getrocknet. Es erweicht bei 80—90°. — An Stelle von *Kalkwasser* können 4 Liter 33<sup>1</sup>/<sub>3</sub>%ig. NaOH, gegebenenfalls unter Zusatz von Seifenslg., oder 6—12 Liter NH<sub>3</sub> verwendet werden. Man kann die Reinigung bei noch nicht entwässerten Resolen vornehmen u. erst nach dem Reinigen eindampfen. Auch kann das Eindampfen durch Zusatz von Anilin unterstützt werden. Das Verf., das auf einer Entfernung der unverbundenen Ausgangsstoffe u. auf einer Nachkondensation der Harze beruht, kann auch auf *Harzlacke* ausgedehnt werden. (D. R. P. 474 729 Kl. 12q vom 17/6. 1925, ausg. 12/4. 1929.)

NOUVEL.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung eines Kondensationsproduktes aus Dimethylolharnstoff oder -thioharnstoff* oder den höher molekularen Polymeren durch Erhitzen unter W.-Abspaltung bei einer  $[H'] = 4-7$ . — 100 Teile Dimethylolharnstoff werden nach Zusatz von 0,5 Teilen einer Mischung aus 4 Teilen  $NaH_2PO_4$  u. 1 Teil  $Na_2HPO_4$ , entsprechend einer  $[H'] = 6,3$  innerhalb 5—10 Min. durch mit sd. W. beheizte Rohre oder Rohrbündel mit zahlreichen Windungen geleitet. Die M. wird im Vakuum getrocknet u. das viscose, glasklare Prod. event. in Formen h. verpreßt. (E. P. 306 875 vom 27/8. 1927, ausg. 28/3. 1929.) M. F. MÜLLER.

**Ferdinand Pallauff**, Emmerich a. Rh., *Herstellung von technisch reinem Holzöldicköl* in fortlaufendem Betriebe durch Erhitzen von in dauernder Bewegung erhaltenem Holz auf eine über der Gelatinierungstemp. liegende Temp., dad. gek., daß man zu in einem kleinen Kessel o. dgl. befindlichem, auf etwa 330—340° vorgewärmtem Leinöl oder wieder verflüssigtem gestocktem Holzöl oder vorher dargestelltem Holzöldicköl unter kräftigem Rühren u. unter Erhaltung der Temp. von 330—340° dauernd rohes Holz zufließen u. gleiche Mengen des gebildeten Holzöldicköls abfließen läßt. — Das nach dem Verf. hergestellte Holzöldicköl dunkelt fast nicht nach, besonders nicht, wenn man zur Vorsicht in einer Kohlensäureatmosphäre arbeitet. Die SZ. steigt entsprechend der verursachten Zers. etwas an; man kann aber das Prod. durch Veresterung mit etwas Glykol wieder neutralisieren. Eine Veresterung des Dicköls mit Glycerin gelingt nicht. Beim Erhitzen mit 1% Glycerin auf 250° tritt Gelatinieren ein unter Bldg. eines gummiartigen Prod., das geeignet ist, *Linoxyn* zu ersetzen. (D. R. P. 474 546 Kl. 22h vom 14/1. 1926, ausg. 8/4. 1929.) ENGEROFF.

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, London, und **W. J. Jenkins**, Saltcoats, Ayrshire, *Nitrocelluloselacke*. Man setzt den Lsgg. der Nitrocellulose Derivv. der  $\beta$ -Oxypropionsäure zu, wie  $\beta$ -Methoxyäthylpropionat,  $\beta$ -Oxymethylpropionat. Man kann den Lsgg. ferner Weichmachungsmittel, Lösungs- u. Verdünnungsmittel, Harze, Pigmente usw. zusetzen. (E. P. 307 528 vom 10/11. 1927, ausg. 4/4. 1929.) FRANZ.

**British Celanese Ltd.**, London, übert. von: **W. H. Moss**, Cumberland, Maryland, V. St. A., *Überzugsmassen aus Cellulosederivaten*. Lacken aus Celluloseestern oder -äthern setzt man *künstliche Harze* aus Aceton u. Furfurol zu. Den Lacken kann man noch andere künstliche oder natürliche Harze, Weichmachungsmittel, Farbstoffe usw. zusetzen. (E. P. 307 289 vom 4/3. 1929, Auszug veröff. 1/5. 1929. Prior. 3/3. 1928.) FRANZ.

**British Celanese Ltd.**, London, übert. von: **W. H. Moss** und **B. B. White**, Cumberland, Maryland, *Überzugsmassen aus Cellulosederivaten*. Man setzt Lacken aus Celluloseestern oder -äthern *Kunstharze* aus Anilin u. Furfurol zu. Man kann den Lacken noch andere künstliche oder natürliche Harze, Weichmachungsmittel, Farbstoffe usw. zusetzen. (E. P. 307 290 vom 4/3. 1929, Auszug veröff. 1/5. 1929. Prior. 3/3. 1928.) FRANZ.

**British Celanese Ltd.**, London, übert. von: **W. H. Moss** und **B. B. White**, Cumberland, Maryland, V. St. A., *Überzugsmassen aus Cellulosederivaten*. Man setzt den Lacken aus Celluloseestern oder -äthern *künstliche Harze* aus Phenolen u. Furfurol zu. Den Mischungen kann man noch andere natürliche oder künstliche Harze, Weichmachungsmittel, Farbstoffe usw. zusetzen. (E. P. 307 291 vom 4/3. 1929, Auszug veröff. 1/5. 1929. Prior. 3/3. 1928.) FRANZ.

**British Celanese Ltd.**, London, übert. von: **W. H. Moss**, Cumberland, Maryland, V. St. A., *Überzugsmassen aus Cellulosederivaten*. Man vermischt Celluloseester- oder -ätherlacke mit natürlichen oder halbkünstlichen Harzen, wie Manila, Accaroid, Pontianak, Kauri, Dammar, Kolophonium, Schellack, oder Esterharze, wie Glycerinester des Kolophoniums, Plastizierungsmitteln, wie Diäthylphthalat, Trikresylphosphat, Monomethyltoluolsulfonamid, Triacetin, Thiocarbanilid, u. einem flüchtigen Lösungsm., wie Äthylacetat, Äthylactat, Tetrachloräthan, Benzylalkohol, Diacetonalkohol usw. (E. P. 307 292 vom 4/3. 1929, Auszug veröff. 1/5. 1929. Prior. 3/3. 1928.) FRANZ.

**British Celanese Ltd.**, London, übert. von: **W. H. Moss**, Cumberland, Maryland, V. St. A., *Glasersatz*. Man überzieht ein Metalldrahtnetz mit einem künstlichen Harz u. Celluloseacetat oder einem anderen Celluloseester. Man verwendet zuerst einen Überzug aus Kunstharz, der geringe Mengen eines Celluloseesters enthalten kann, zum zweiten Überzug benutzt man einen Celluloseester, der Kunstharz enthalten kann. Als Kunstharze verwendet man Phenolaldehydharze, Ketonphenolaldehydharze, Phenolfurfurolharze, Harze aus aromat. Aminen oder Ketonen u. Furfurol. Den Celluloseestern können die üblichen Plastizierungs- u. Weichmachungsmittel zugesetzt

werden. Man taucht ein Stahldrahtnetz in eine Lsg. von 10 Teilen Diphenolpropanformaldehydharz in 100 Teilen Aceton oder eine Lsg. von 8 Teilen Phenolformaldehydharz, 2 Teilen Diäthylphthalat, 100 Teilen Aceton u. 5 Teilen Äthylacelat; nach dem Abtropfen taucht man das Stahldrahtnetz in eine zweite Lsg. von 10 Teilen Celluloseacetat in 100 Teilen Aceton oder 5 Teilen Celluloseacetat, 50 Teilen Aceton, 25 Teilen A., 25 Teilen Bzl. u. 2 Teilen Äthylacelat oder 15 Teilen Celluloseacetat, 1 Teil Diäthylphthalat, 1 Teil Trikresylphosphat, 1 Teil Triphenylphosphat, 1 Teil Triacetin u. 100 Teilen Aceton. (E. P. 307 462 vom 7/3. 1929, Auszug veröff. 1/5. 1929. Prior. 8/3. 1928.) FRANZ.

**Deutsche Gasglühlicht-Auer-Ges.**, Berlin, *Masse zur Herstellung von Druckflächen und Schallplatten*. Man vermischt Harze, Kunstharze, Kautschuk usw. mit sehr feinverteilten anorgan. Füllstoffen, wie Titandioxyd, von geringerem Durchmesser als  $1 \mu$ . (E. P. 307 505 vom 8/3. 1929, Auszug veröff. 1/5. 1929. Prior. 9/3. 1928.) FRA.

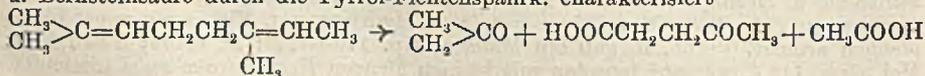
## XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

**Thomas Midgley jr. und Albert L. Henne**, *Natürlicher und synthetischer Kautschuk*. I. *Die Produkte der destruktiven Destillation von Naturkautschuk*. Vff. unterwarfen 200 Pfund „light pale crepe“ der destruktiven Dest. im Eisenkessel bei ca. 700°. Das Destillat war ein dunkelgefärbtes Öl. Nach Entfernen des *Isopren* durch Fraktionieren wurde der ölige Rückstand der fraktionierten Dest. unterworfen, wobei zwischen 50 u. 176° von Grad zu Grad die Fraktionen getrennt aufgefangen wurden. Einzelne Komponenten wurden in Mengen von 50 ccm u. mehr erhalten, so daß sie genau untersucht werden konnten. Später wurde gefunden, daß Zusatz von *Mg* zum Kautschuk den Geh. des Destillats an Prodd., die nicht aus *Isopren* u. *Dipenten* bestanden, wesentlich erhöhte. *Zn*, *Fe* u. *Al* hatten eine ähnliche Wrkg., aber in viel geringerem Umfange; *Cu* ist ohne Wrkg. In Ggw. von *Mg* waren die Komponenten im Destillat dieselben wie bei der Dest. des Kautschuks allein, das Verhältnis der Mengen der einzelnen Stoffe war aber verschieden. Das Material von der Dest. mit *Mg* ist reicher an aromat. Verb. u. ärmer an solchen mit offener Kette. Konnten 2 oder mehr Komponenten nicht durch fraktionierte Dest. genügend getrennt werden, so wurden andere Reinigungsverf. verwendet. Im allgemeinen wurden physikal. Konstanten für die Identifizierung herangezogen. Diese wurden gestützt durch Ermittlung der Ungesättigtheit mit  $\text{KBr-KBrO}_3$  u. durch Best. des Mol.-Gew. Quantitative Hydrierung mit Pt-Schwarz, Entfernen der aromat. Verb. durch Nitrieren spielte häufig eine wichtige Rolle. Ein nicht unwesentlicher Teil des ursprünglichen Materials polymerisierte u. blieb im Destillierkolben zurück. Festgestellt wurden folgende Verb.: *3-Methyl-1-buten*. Kp. 19—20°;  $D_{20}^{15} = 0,645$ ,  $n_D^{18} = 1,3897$ ; Mol.-Gew. 66,8. Das Material war nicht ganz rein u. enthielt wahrscheinlich eine niedrigsd. Dienverb. — *2-Methyl-1-buten*. Gereinigt durch Polymerisation des *Isopren* mit NaK-Legierung, Entfernen des polymerisierten Prod., Red. des verbliebenen *Isopren* mit  $\text{Na}$  in fl.  $\text{NH}_3$  u. darauffolgende fraktionierte Dest. Kp. 30—31°;  $D_{20}^{17} = 0,6645$ ;  $n_D^{17} = 1,3752$ . — *Isopren*. Gereinigt durch fraktionierte Dest. Identifiziert durch Polymerisation zu synthet. Kautschuk Kp. 33—34°;  $D_{20} = 0,671$ ;  $n = 1,4103$ . — *Komponente 59—60°*. Die Unters. ergab, daß es sich um ein 2-Methylpenten handelt, in dem die Stellung der Doppelbindung nicht bekannt ist. — *3-Methyl-2-penten*. Gereinigt durch fraktionierte Dest. Kp. 62—65°;  $D_{20} = 0,694$ ;  $n = 1,404$ . — *Komponente 76—79°*. Gereinigt durch Dest. aus Anilin.  $D_{20} = 0,742$ ;  $n = 1,4346$ . Die Unters. ergab, daß es sich vielleicht um ein Gemisch von *3-Methyl-1,3-pentadien*, *3-Methyl-2-penten* u. Bzl. handelt. — *Benzol*. Gereinigt durch Dest. aus Anilin. — *Komponente 93—95°*.  $D_{20} = 0,744$ ;  $n = 1,422$ . Die Unters. zeigte, daß das Material ein paraffin. Hexan, vielleicht *3-Methylhexan* enthält. —  $\Delta^2$ -*Tetrahydrotoluol*. Gereinigt durch fraktionierte Dest. Kp. 102—103°;  $D_{20} = 0,791$ ;  $n = 1,444$ . Hydrierung gab *Methylcyclohexan*. —  $\Delta^2$ -*Tetrahydrotoluol*. Nicht sicher identifiziert. — *Komponente 109—110°*.  $D_{20} = 0,783$ ;  $n = 1,4413$ . Hydrogenisation u. Nitrierung zeigte *Toluol* als Verunreinigung an. Das gesätt. Prod. gab eine kleine Menge Hexahydrotoluol u. *Isooctan* (Kp. 116°;  $D_{20} = 0,706$ ;  $n = 1,397$ ). —  $\Delta^1$ -*Tetrahydrotoluol*. Kp. 110—111°;  $D_{20} = 0,818$ ;  $n = 1,4653$ . Nicht rein. Hydrogenierung u. Nitrierung ergaben große Mengen *Trinitrotoluol* u. *Hexahydrotoluol*. — *Toluol*. Kp. 110°. Nitrierung ergab Nitrotoluol. — *Komponente 121—122°*.  $D_{20} = 0,765$ ;  $n = 1,4287$ . Hydrierung u. Nitrierung zeigte kleine Mengen aromat. Verb. u. gab ein Material Kp. 116—121°;  $D_{20} = 0,739$ ;  $n = 1,4102$ ; Mol.-Gew. 112,4, was auf *Isooctan* mit kleinen Mengen *Hexahydro-m-xylol* hindeutet.

Eine Fraktion 124—125° gab ein Hydrierungsprod., welches wahrscheinlich auf eine isomere Form des 2-Methylhepten hindeutet. Die beiden Fraktionen enthalten wahrscheinlich 2-Methylheptene mit unbekannter Stellung der Doppelbindung. — *Di-hydro-m-xylol* ( $\Delta^{1,3}$ ?), Kp. 129—130°; D. 0,795; n = 1,4451. Hydrierung u. Nitrierung deuten auf kleine Mengen Xylol u. Hexahydro-m-xylol hin. — *m-Xylol*. Kp. 137°; D. 0,866. Nitrierung zur Trinitroverb. gab eine Verb. vom F. 179,5°. — *p-Tetrahydro-äthyltoluol*. Kp. 144—145°; D. 0,813; n = 1,4529. Die Stellung der Doppelverb. ist nicht bekannt. Hydrierung gab Hexahydroäthyltoluol. Kp. 147; D. 0,784; n = 1,4335. — *Komponente 158—159°*. D. 0,834; n = 1,4665. Zus. C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>. — *p-Äthyltoluol*. Kp. 160,5—163°; D. 0,866; n = 1,4832; Mol.-Gew. 120,4. Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> gab *Terephthalsäure*. — *Komponente 162—163°*. D. 0,828; n = 1,46; Mol.-Gew. 130,5°. Aus Kautschuk nur in Ggw. von Mg erhalten. Hydrierung u. Nitrierung gab ein Prod. Kp. 162—164°; D. 0,794; n = 1,4407; Mol.-Gew. 135; Zus. C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>. Das Ausgangsmaterial war demnach C<sub>10</sub>H<sub>18</sub> unbekannter Konst. — *Komponente 162—163°*. Aus Kautschuk allein (ohne Mg). D. 0,8105; n = 1,456. Nach der Unters. scheint ein Dimethyloctadien vorzuliegen. — *Dipenten*. Kp. 176°, D. 0,8435; n = 1,4712. Hydrierung gab *p-Menthan* (Kp. 170—171,2°; D. 0,796; n = 1,4387). — Nach den derzeitigen Erkenntnissen kann nicht gezeifelt werden, daß mit Ausnahme von Bzl. die aufgefundenen Verb. der aromat. Reihe durch Dehydrierung der entsprechenden Hydroaromat. Verb. entstanden sind, da nur solche aromat. Verb. vorgefunden wurden, deren Hydroderiv. zugegen sind. Ein Grund für eine Dehydrierung während der destruktiven Dest. ist nicht erkenntlich. Es ist zwar bekannt, daß Cyclohexan in Ggw. von Ni u. bei ähnlichen Tempp. Bzl. gibt, bei der Pyrolyse des Kautschuk allein war aber kein Katalysator zugegen. Bemerkenswert ist, daß die Ggw. von Mg im Kautschuk das Mengenverhältnis zugunsten der aromat. Verb. anwachsen läßt. Für die Bldg. von Bzl. mag lokale Überhitzung verantwortlich sein. Vff. versuchen die Ergebnisse auf Grund der Theorien von STAUDINGER u. HAUSER über die Konst. des Kautschuks zu erklären. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 1215—26. April. Ithaca [N. Y.]) KIND.

Thomas Midgley jr. und Albert L. Henne, *Natürlicher und synthetischer Kautschuk*. II. *Reduktion von Isopren durch Na-NH<sub>3</sub>*. (I. vgl. vorst. Ref.) Durch Red. des Isoprens durch Na in fl. NH<sub>3</sub> wurde zu bestimmen versucht, ob die Red. bevorzugt zur Polymerisation stattfindet u. wo der Wasserstoff addiert wird. Bei Zugabe von Isopren zu Na in fl. NH<sub>3</sub> wurden 60% 2-Methyl-2-buten erhalten. Kein anderer flüchtiger KW-stoff war zugegen. Hochmol. KW-stoffe wurden gebildet, aber nicht untersucht. Es ergibt sich somit, daß die vorherrschende Rk. folgendermaßen verläuft: C<sub>6</sub>H<sub>8</sub> + 2 Na + 2 NH<sub>3</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>10</sub> + 2 NaNH<sub>2</sub>. Wasserstoff addiert sich an das Isopren in Übereinstimmung mit THEILES Theorie in der 1,4-Stellung. Die H<sub>2</sub>-Addition verläuft ähnlich der Bromierung des Isoprens bei niederen Tempp. Letztere Rk. stoppt, wenn 2 Atome Brom an 1 Mol. Isopren angelagert sind. Das resultierende 1,4-Dibrom-2-methyl-2-buten ist durch die Inaktivität seiner Doppelbindung gegen Brom charakterisiert. Ähnlich wird 2-Methyl-2-buten nicht durch einen Überschuß an Na—NH<sub>3</sub> zu Isopentan reduziert. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 1293—94. April. Ithaca [N. Y.], Univ.) KINDSCHER.

Thomas Midgley jr. und Albert L. Henne, *Natürlicher und synthetischer Kautschuk*. III. *Dimethyloctadien*. (II. vgl. vorst. Ref.) Gut gereinigtes Isopren wurde mit K-Schnitzeln in Berührung gebracht u. A. langsam zugefugt, so daß eine langsame Entw. von H<sub>2</sub> auftrat. Es resultierte eine gute Ausbeute eines hellgelben Öls, das sich bei der Analyse als Gemisch von 2,6-, 2,7- u. 3,6-Dimethyl-2,6-octadien ergab. Keine Spur einer cycl. Verb. konnte gefunden werden. Die Ergebnisse lassen erkennen, daß das Polymere des Isopren, das in Berührung mit Alkalimetallen entsteht u. *Na-Kautschuk* genannt wird, eine lange Kette ist, die durch Verknüpfung der 1 u. 4 C-Atome im Isopren entstanden ist. Diese Kette erinnert an die langkettige Strukturformel des *Naturkautschuk* von STAUDINGER. Die Prodd. der Nebenrkk. scheinen Hochpolymere zu sein, die zur Zeit noch untersucht werden. Die Analyse der Dimethyloctadiene erfolgte durch Oxydation mit CrO<sub>3</sub> in Eg. Als Oxydationsprodd. wurden gefunden: Aceton, 2,5-Hexandion, Lävulinsäure u. Bernsteinsäure. Aceton wurde als Hg-Verb., Acetylaceton als Dioxim u. mit Br<sub>2</sub>, Lävulinsäure durch ihre Rk. mit Na-Nitroprussiat u. Bernsteinsäure durch die Pyrrrol-Fuchtsenpanrk. charakterisiert



CH<sub>3</sub>



**K. D. P. Ltd.**, London, England, übert. von: **Ernest Alfred Hauser**, Frankfurt a. M., *Kautschukmischungen*. Man vermischt eine reversible Kautschukmilchpaste mit den Zusatzstoffen unter solchen Bedingungen, daß die Kautschukmilch in der Mischung ihre reversiblen Eigg. nicht verliert; man setzt das Mischen solange fort, bis die Teilchen in der Kautschukmilch gleichmäßig verteilt sind. Die erhaltene schäumige M. wird dann getrocknet. (Can. P. 268 726 vom 14/12. 1925, ausg. 1/3. 1927.) FRANZ.

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, Westminster, **A. J. Hailwood**, **W. J. S. Naunton** und **A. Shepherdson**, Blackley b. Manchester, *Kautschukmischungen*. Man erleichtert die Dispersion von Füllmitteln, Farbstoffen, Beschleunigern usw. in Kautschuk durch Überziehen der Teilchen mit einem die Dispersion fördernden Stoff, wie Öle, Fettsäuren, Paraffin, Wachsen, Kautschukerweichern usw. Die Dispersionshilfsstoffe können in einer Fl., in der die Zusatzstoffe unl. sind, gel. oder dispergiert werden. Die Dispersionshilfsstoffe können sich auch mit den Zusatzstoffen verbinden, z. B. entsteht beim Vermischen von Stearinsäure mit Magnesia ein dünner Überzug von Magnesiumstearat. — Man dispergiert leichtes Magnesiumcarbonat u. Farbstoffe in W., erhitzt u. rührt Paraffin ein; nach dem Abkühlen wird filtriert, getrocknet u. gemahlen. (E. P. 307 155 vom 11/1. 1928, ausg. 28/3. 1929.) FRANZ.

**Dunlop Rubber Co. Ltd.**, London, und **R. C. Davies**, Birmingham, *Herstellung von Kautschukgegenständen aus wässrigen Kautschukdispersionen*. Man vermischt feinverteilte Füllstoffe, wie Ruß, mit einer wss. oder schwach alkal. Lsg. von Cellulose-xanthogenat, dann mit der Kautschukmilch u. vulkanisiert. (E. P. 306 621 vom 1/12. 1927, ausg. 21/3. 1929.) FRANZ.

**Naugatuck Chemical Co.**, Naugatuck, übert. von: **Sidney Marsh Cadwell**, Leonia, V. St. A., *Herstellung von Vulkanisationsbeschleunigern*. Aldehydaminkondensationsprod. werden mit Halogen oder Halogenwasserstoff behandelt. — Z. B. löst man 1 Mol. *Anilinheptaldehydkondensationsprod.* in Bzl. oder CCl<sub>4</sub> u. leitet bis zu 6 Atomen Cl (oder Br oder J) ein, wobei unter HCl-Entw. 1, 2 oder 3 Atome Cl in das Mol. eintreten. Verwendet man 8 Atome Cl, so treten 5 Atome in das Mol. ein (dieses Prod. ist kein Vulkanisationsbeschleuniger), von denen 1 Atom durch Kochen mit Alkali abgespalten werden kann. — Beim Behandeln des Anilinheptaldehydkondensationsprod., gegebenenfalls in äth. Lsg., mit trockenem gasförmigen HCl erhält man eine viscosa M. von angenehmem Geruch. — Die so dargestellten Prodd. dienen als *Vulkanisationsbeschleuniger*. (E. P. 298 537 vom 5/10. 1927, Auszug veröff. 5/12. 1928. A. Prior. 1/11. 1926.) NOUVEL.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Synthetischer Kautschuk*. Butadien-KW-stoffe werden in bekannter Weise teilweise polymerisiert u. die Polymerisation nach einem anderen bekannten Verf. vollendet. Nach Beendigung der ersten Stufe kann man noch weitere Mengen Diolefine zusetzen. Man polymerisiert *Butadien* bis zur Bldg. einer stark viscosen M., löst sie in Butadien u. polymerisiert durch Erhitzen. Man polymerisiert Butadien mit Na bei 35°, löst das Prod. in Butadien, emulgiert mit Natriumoleatlsg., polymerisiert bei 60° u. koaguliert die entstandene Kautschukmilch in der üblichen Weise. *2,3-Dimethylbutadien* wird bei 60° bis zur Konsistenz eines Sirups polymerisiert, mit Na-Oleat emulgiert, durch Erhitzen auf 60° polymerisiert, die gebildete viscosa M. mit W. zu einer Kautschukmilch vermischt u. dann koaguliert. Man emulgiert Butadien mit Na-Oleat, polymerisiert bei 60°, koaguliert die erhaltene Kautschukmilch durch Kühlen, trennt von der Fl. u. trocknet, man läßt das Prod. in Butadien quellen, setzt Na-Draht zu u. polymerisiert. (E. P. 307 308 vom 4/3. 1929, Auszug veröff. 1/5. 1929. Prior. 3/3. 1928.) FRANZ.

**Dunlop Rubber Co., Ltd.**, London, **E. A. Murphy** und **D. F. Twiss**, Erdington, Birmingham, *Überziehen von Metallen oder anderen Stoffen mit Kautschuk*. Man überzieht das Metall erst mit Gaze oder einem ähnlichen netzartigen Stoff u. bringt dann die Lsg. oder wss. Dispersion des Kautschuks durch Bürsten, Streichen, Spritzen oder auf elektro-phoret. Wege auf. (E. P. 307 180 vom 3/2. 1928, ausg. 28/3. 1929.) FRANZ.

**Canadian Consolidated Rubber Comp. Ltd.**, Montreal, Quebec, Canada, übert. von: **Willis Alexander Gibbons**, Little Neck, Long Island, und **Thomas Victor Binmore**, Long Island, New York, V. St. A., *Kautschuklack*. Er besteht aus einer Lsg. von vulkanisiertem Kautschuk mit 15% gebundenem Schwefel. Die Lsg. soll eine Viscosität von 1—10 Engler bei 50° haben. Der Lack liefert nicht klebrige Überzüge. (Can. P. 259 008 vom 25/3. 1925, ausg. 16/3. 1926.) FRANZ.

**H. Beckmann**, Berlin-Zehlendorf, *Poröse Massen*. Man vereinigt durchlässige

oder undurchlässige faserige, granuliert oder pulverisierte Stoffe durch porösen vulkanisierten Kautschuk. Man vermischt diese Stoffe mit Schwefel u. dann mit solchen Mengen Kautschukmilch, daß der Kautschukgehalt etwa 15% beträgt, u. einem Koagulationsmittel, wie Salze. Man verwendet z. B. poröse Kohle, Bimsstein, Infusorienerde, Silicagel, Sägemehl, Leder, Kork, gemahlener Ton, Getreidemehl, Asbestpulver, Torf, Papier, Baumwolle, Wolle, Jute, Hanf, natürliche oder künstliche Seide, Glaswolle, Graphit usw. Zur Herst. von Filterplatten oder elektrolyt. Diaphragmen verwendet man lange durch Weich- oder Hartkautschuk verbundene Fasern, von Absorptionsplatten Kieselsäuregel oder poröse Kohle, von Schmierkissen Graphit usw. (E. P. 306 129 vom 31/1. 1929, Auszug veröff. 17/4. 1929. Prior. 17/2. 1928.)

FRANZ.

## XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

**A. Milski**, *Quantitative Bestimmung von Maismehl im Gemisch mit Weizenmehl*. 37,5 g lufttrockenes Mehl werden in einem Meßkolben von 250 ccm mit 150 ccm 95%ig. A. gut geschüttelt, 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt u. nach Abkühlen mit A. bis zur Marke aufgefüllt. Nach mindestens 2 Stdn. wird die Fl. durch ein Asbestfilter filtriert. 15—25 ccm des klaren Filtrats werden in einem kleinen Kjeldahlkolben vom A. befreit, der Rückstand dient zur N-Best. (mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-1,84 u. CuSO<sub>4</sub>) Rücktitrierung mit  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH u. Methylrot in einer Mikrobürette. Der N wird ausgedrückt in mg auf 100 g lufttrockenes Mehl; 212,5 ccm Extrakt entsprechen 37,5 g Mehl. Die Berechnung des Maismehlzusatzes X geschieht nach der Formel:  $X = (A - 26)/5,84$ , worin A = N in mg, im Extrakt aus 100 g Mehl. Falls die N-Best. Schwierigkeiten bietet, so kann man den Maismehlgeh. durch Fällung der Eiweißkörper aus der alkoh. Lsg. mit W. annähernd bestimmen. 2—3 ccm des alkoh. Mehlextrakts werden im Reagenzglas mit 3—4 ccm A. geschüttelt u. mit 10 ccm W. verdünnt. Die wss.-alkoh. Schicht bleibt in Abwesenheit von Maismehl vollkommen klar; in Ggw. von Maismehl ist die wss.-alkoh. Schicht getrübt, u. aus dem Grad der Trübung läßt sich die zugesetzte Maismehlmenge bestimmen. (Ukrain. chem. Journ. [ukrain.: Ukraïnski chemitschni Shurnal] 3. Techn. Teil. 183—208. 1928. Charkow, Technol. Inst.) SCHÖNFELD.

**William Hart Pond und Levis Waln Minford**, New York, *Überziehen weicher Nahrungsmittel, insbesondere von Fettwaren, mit einer Schutzschicht*. (D. R. P. 475 019 Kl. 53e vom 25/3. 1926, ausg. 17/4. 1929. — C. 1927. II. 185 [F. P. 614 048].) SCHÜTZ.

**Aage W. Owe**, Oslo, Norwegen, *Herstellung von Vitaminpräparaten durch Extraktion von getrockneten oder frischen vitaminhaltigen Pflanzenteilen mit A. oder ähnlichen organ. Fl., dad. gek., daß man der Extraktionsfl. eine für die vollständige Verseifung der in den Pflanzenteilen enthaltenen Fette ungenügende Menge Alkalihydroxyd zusetzt*. — Die Extraktion muß unter möglichstem Ausschluß der Einw. von O<sub>2</sub> der Luft durchgeführt werden. Die geringen Alkalimengen bilden bei Einw. auf die Fettbestandteile des Pflanzengewebes geringe Mengen Seife, die zur leichteren Froimachung der Fetteilchen u. der an diese gebundenen Vitamine beitragen. Die Vitamine finden als *Zusatzmittel zu Nahrungsmitteln* sowie zu *therapeut.* Zwecken Verwendung. Z. B. werden *Mohrrüben* in einer Mühle gemahlen, die M. auf verzinntem Drahtgewebe ausgebreitet, im Vakuum bei 50—60° getrocknet, auf 15° abgekühlt u. in einer Mühle fein gemahlen. Das entstandene Pulver wird 8—10 Stdn. in indifferenter Atmosphäre bei 50—60° mit 1% NaOH enthaltendem A. digeriert, nach dem Abkühlen der Rückstand abfiltriert, das Filtrat mit HCl neutralisiert u. der A. im Vakuum abdest. Der neben etwas NaCl einen wesentlichen Teil der *Vitamine* enthaltende sirupöse Auszug kann vom NaCl durch Waschen mit W. befreit werden. (D. R. P. 468 301 Kl. 12p vom 4/11. 1924, ausg. 10/11. 1928. N. P. 43 892 vom 10/4. 1926, ausg. 28/3. 1927.) SCHOTTLÄNDER.

**Naamlooze Vennootschap Electrochemische Industrie**, Roermond, Holl., *Behandlung von Getreide, Mehl u. dgl. Getreidekörner, Mehl oder andere Müllereiprodukt werden mit einem Luftstrom behandelt, der mittels Durchleitens durch eine angesäuerte Lsg. von Persulfat oder Monopersalzen u. Cl-Ionen aktiviert ist*. (E. P. 307 426 vom 6/3. 1929, Auszug veröff. 1/5. 1929. Prior. 7/3. 1928.) SCHÜTZ.

**Goldie Weinstein**, New York, *Kaffeersatzmittel*. Das Mittel besteht aus einer Mischung von 60% Feigen, 18% Getreide, 8% Rosinen, 8% Mandelnüssen u. 6% Kaffee;

sämtliche Bestandteile sind geröstet u. fein gepulvert. (Can. P. 268 678 vom 8/3. 1926, ausg. 1/3. 1927.)

SCHÜTZ.

Wiktor W. Winter, Prag, *Herstellung von Milchprodukten bestimmter Zusammensetzung unter Verwendung der Gefriermethode*. Man bringt die Milch in Gefäßen von bestimmter Form u. Oberfläche zum Gefrieren u. taut die so erhaltenen verschiedenen Milchgefrierprodd. absatzweise (fraktioniert) bei 13—15° auf. (D. R. P. 475 018 Kl. 53e vom 9/7. 1925, ausg. 23/4. 1929. Finn. Prior. 18/10. 1924.)

SCHÜTZ.

Karl Richter, Frankr., *Gefäß zur Aufbewahrung sauerstoff- und vitaminreicher Milch*. Das Gefäß enthält poröse Wände, welche durch Luftzutritt die W.-Verdampfung gestatten u. schlechte Wärmeleiter sind, außerdem das Eindringen von Luft verhindern u. gefahrlos durch Erhitzen sterilisiert werden können. (F. P. 652 500 vom 8/2. 1928, ausg. 8/3. 1929.)

SCHÜTZ.

Georg Röttger, Deutschland, *Pasteurisierapparat*. Die zum Pasteurisieren u. Kühlhalten des pasteurisierten Stoffes, besonders *Milch*, dienende Vorr. besteht aus einem Pasteurisierungsgefäß mit auswärts gerichtetem oberem Rand u. dgl., einem Wasserkochgefäß u. einem aus unglasiertem Ton bestehenden Kühlgefäß, wobei beide einen solchen Durchmesser u. solche Höhe, ferner einen derart ausgebildeten oberen Rand haben, daß das Pasteurisierungsgefäß freihängend mit seinem Rand auf den Rand der anderen Gefäße gesetzt werden kann. (F. P. 654 331 vom 15/5. 1928, ausg. 4/4. 1929. D. Prior. 17/5. 1927.)

SCHÜTZ.

Charles E. Rogers, Detroit, V. St. A., *Pasteurisieren von Sahne*. Um flüchtige schädliche Stoffe, wie Gase, zu entfernen, erhitzt man die Fl. u. führt sie darauf in einen Vakuumapp. über, dessen Temp. unterhalb derjenigen der Fl. liegt, entfernt die Gase aus dem App. u. schließlich die Fl., worauf man sie abkühlen läßt. (Can. P. 271 906 vom 7/5. 1926, ausg. 28/6. 1927.)

SCHÜTZ.

Karl Schmidt, München, *Halbarmachen von Grünfütter*. Aus dem zunächst mit Pflanzengut bedeckten u. sodann mit einer seine Oberfläche luftdicht abschließenden, beweglichen Bedeckung versehenen Behälter wird ohne vorausgegangene Zuführung von Wärme die Luft abgesaugt. (D. R. P. 475 928 Kl. 53g vom 24/3. 1923, ausg. 4/5. 1929.)

SCHÜTZ.

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

James William McBain und Kathleen Hay, *Die Alkalinität von Seifenlösungen, gemessen mit Indicatoren*. Für die Unters. der Alkalinität von Seifenlsgg. sind nur wenig Indicatoren geeignet (besonders Alizarinengelb G, Phenolphthalein, auch Thymolblau u. o-Kresolphthalein), u. auch bei diesen sind besondere Vorsichtsmaßnahmen nötig. Es wurden die K- u. Na-Salze der *Laurinsäure*, *Myristinsäure*, *Palmitinsäure*, *Stearinsäure*, *Ölsäure* u. *Behensäure* bei 20 u. 90° in einem großen Konz.-Gebiet untersucht. Die Resultate ergeben, daß die die Alkalinität bedingende Hydrolyse ausschließlich eine Eig. des Fettsäureions ist; die freiwerdende Fettsäure wird fast ausschließlich zur Bldg. von saurem Salz verbraucht, so daß alle Seifenlsgg. alkal. sind u. niemals auch nur die geringe Menge Säure enthalten, die zur Bldg. einer gesätt. Fettsäurelsg. nötig ist. Seifenlsgg. sind bei genügender Verd. krystalloid, bei höherer Konz. kolloidal. Auf Zusatz von Seife zu W. steigt die OH<sup>-</sup>Konz., passiert ein flaches Maximum u. vermindert sich wieder, wenn die Lsg. konz. wird u. die einfachen Fettsäureionen durch Micellationen verdrängt werden. (Journ. chem. Soc., London 1929. 589—601. April. Stanford Univ. [Californien].)

OSTERTAG.

Otto Sprenger, Berlin, *Patentverwertung Jirotko m. b. H.*, Vaduz (Liechtenstein), übert. von: Bohumil Jirotko, Berlin, *Herstellung von Margarine*. Man verreibt wiederholt die Emulsion von pflanzlichen Fetten u. dgl. u. läßt die zerkleinerte M. durch sich drehende Pressen hindurchgehen, wobei zugleich eine reibende u. knetende Bewegung auf die Emulsion ausgeübt wird. (Can. P. 271 627 vom 29/5. 1926, ausg. 14/6. 1927.)

SCHÜTZ.

K. Helholt, Aabyhoj b. Aarhus, Danemark, *Vitamine*. Man fügt einem vitaminhaltigen Öl oder Fett eine geringe Menge eines unverseifbaren, genießbaren u. nicht flüchtigen Öles, z. B. Paraffinöl oder ein KW-stofföl, vom gleichen F. wie Paraffin zu, um beim Verseifen des Fettes sowohl die Vitamine zu schützen als zu extrahieren; die Verseifung erfolgt in üblicher Weise, besonders in N-Atmosphäre. Zum Extrahieren des Paraffins o. dgl. zusammen mit den Vitaminen wird Aceton benutzt. Man ver-

setzt dann die M. mit W., wodurch sich 2 Schichten bilden, von denen die eine das Aceton mit dem bei der Verseifung entstandenen Glycerin enthält, welches beim Abdampfen des Acetons zurückbleibt, während die andere Schicht die Hauptmenge der ursprünglichen Vitamine enthält. Die letzten Reste von Aceton werden durch W.-Dampfdest. entfernt. Das Prod. kann unmittelbar zur *Margarineherst.* verwendet werden. (E. P. 305 929 vom 9/2. 1929, Auszug veröff. 10/4. 1929. Prior. 11/2. 1928.)

SCHÜTZ.

**Colloidal Products Co., Inc.,** Baltimore, V. St. A., *Verbesserte Verfahren der Seifenfabrikation.* In einem geschlossenen Rührapp. wird Kartoffelbrei mit Ätzlaugen bei 98,8° 10—20 Min. gerührt u. nach Zusatz von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. Fettsäure wird das Gemisch weitere 10—20 Min. gerührt. (Poln. P. 8620 vom 23/11. 1925, ausg. 6/10. 1928. A. Prior. 27/2. 1925.)

SCHÖNFELD.

**Hans Scheidemandel,** München, *Verfahren zum Formen von Flüssigkeiten, bildsamen Massen, z. B. dickflüssigerer Seife,* 1. dad. gek., daß man dieselben durch eine Quecksilberschicht hindurchtreten oder auf eine Quecksilberoberfläche auflaufen läßt. — 2. dad. gek., daß das Hg mit einem Mittel überschichtet ist, welches die Verfestigung bewirkt oder unterstützt, z. B. Härte- oder Fällbäder. — Man erzielt nach diesem Verf. eine schnelle Wärmeabfuhr von den zu kühlenden Gebilden u. gleichzeitig eine rasch eintretende Verfestigung. Je nach der Form der Düsen u. nach dem angewendeten Druck können kugel-, perlen-, streifenförmige Gebilde erzeugt werden. Nach diesem Verf. wird insbesondere auch Knochenleim, Casein verarbeitet. Als Härtemittel wird z. B. eine Salzlsg. verwendet. (D. R. P. 475 299 Kl. 23f vom 21/6. 1928, ausg. 22/4. 1929.)

ENGEROFF.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.,** Deutschland, *Verfahren zur Gewinnung von gebleichtem wasser- und schmutzfreiem Wollfett.* Man erhitzt die stark verunreinigten Wollfett emulsionen mit reduzierend wirkenden Bleichmitteln bei erhöhter Temp. (160°) unter Druck. Als *Bleichmittel* werden verwandt: NaHSO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Formaldehyd-Hydrosulfit, H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. (F. P. 652 613 vom 12/4. 1928, ausg. 11/3. 1929. D. Prior. 13/4. 1927. Belg. P. 350 501 vom 12/4. 1928, Auszug veröff. 9/10. 1928. D. Prior. 13/4. 1927.)

ENGEROFF.

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

**J. B. Speakman,** *Die elastischen Eigenschaften von Wolle in Wasser bei höheren Temperaturen.* (Vgl. C. 1929. I. 1524.) Vf. untersucht die Umstände, welche die Geschwindigkeit des Zurückgehens auf die ursprüngliche Länge von gestreckten Wollfasern bestimmen. Eine Beständigkeit ist in W. unter 90° nicht zu erreichen. Die faserige Struktur wird auch durch höhere Temp. nicht beeinflusst. Jedoch wurden von Kontraktion begleitete, innere Strukturänderungen (Rekrystallisationen) beobachtet. (Trans. Faraday Soc. 25. 169—76. April. Leeds, Univ.)

HANDEL.

**L. Meunier** und **R. Guyot,** *Über die hydrophilen Eigenschaften von mit Formaldehyd behandelten Cellulosefasern (Sthenose).* Die hydrophilen Eigg. natürlicher u. künstlicher Cellulosefasern sind durch die freien Hydroxyle festgelegt. Vf. untersuchen die Veränderungen der hydrophilen Eigg. von Viscose, wenn man allmählich die OH-Gruppen in -O-CH-O-Gruppen durch Einw. von Formaldehyd umwandelt. Diese Formaldehydbehandlung (sthénosage) verläuft am besten, wenn man Viscose 12 Stdn. in eine wss. Formaldehydsg. eintaucht, der eine nicht flüchtige Säure, z. B. Phosphorsäure zugesetzt ist, p<sub>H</sub> zwischen 1,6 u. 1,2. Man zentrifugiert u. bringt die Substanz in einen Trockenschrank; durch die Temp. (60—90°) u. die Dauer der Erhitzung (2—48 Stdn.) kann die Einw. noch verstärkt werden, zum Schluß wird möglichst jede Spur von Säure herausgewaschen. So behandelte Viscose verliert gegenüber unbehandelter etwas die Fähigkeit, zu quellen. Die Reißfestigkeit feuchter Sthenose wächst mit dem Grade der Behandlung, während die Bruchdehnung abnimmt. Je stärker die Behandlung war, um so mehr nimmt die Absorption für substantive Farbstoffe oder die Adsorptionsfähigkeit für Tannin oder Zinnsäure ab. Der Widerstand gegen Alkalien wächst mit dem Grade der Behandlung; während die Fähigkeit, Feuchtigkeit zu binden, in dem selben Maße abnimmt. Vf. stellen sich den Mechanismus dieser Formaldehydbehandlung so vor: Durch die Hitzebehandlung mit der sauren Fl. erleidet die Cellulose eine partielle Umwandlung in Hydrocellulose,

die Zahl der freien Hydroxyle wird vermehrt. Da durch die W.-Verdunstung die Säurekonz. genügend groß wird, so beschleunigt sie die Bldg. des Methylenderiv. Vff. stellen sich auf den Boden der Theorie von MEYER u. MARK u. nehmen an, daß die beiden OH, mit denen 1 Mol. Formaldehyd reagiert, verschiedenen Ketten im Mol. angehören. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 506—08. 11/2.) MICHEEL.

**Tede**, *Bemerkung zum Aufsatz „Über Schlichten und Entschlichten von Kunstseide“ von Dr. Kurt Götze.* (Vgl. C. 1929. I. 2492.) Auch Bembergseide kann wie andere Kunstseiden ohne jegliche Präparation für Schuß verarbeitet werden. Bemberg-Schußseide mit 100 Drehungen, für Kette geschlichtet, läßt sich genau so gut verarbeiten wie Viscoseschuß für Kette geschlichtet. Bembergseide kann ohne jede Drehung verarbeitet werden. (Seide 34. 133—34. April.) SÜVERN.

**Kurt Götze**, *Bemerkung zu der Erwidern von Tede.* (Vgl. vorst. Ref.) Bemberg-Schußgarn roh wird vom Seifenbade aus getrocknet u. hat genug Geschmeidigkeit für eine Verarbeitung in der Weberei. Bembergschußgarn ohne Drehung scheint im allgemeinen für Kette nicht gut geeignet zu sein. (Seide 34. 134. April.) SÜVERN.

**W. Müller**, *Beiträge zur Mikroskopie der Elementarfaser von Linum usitatissimum.* Von A. P. Sakotschikoff. (Vgl. C. 1929. I. 708.) Daß die Verschiebungen durch mechan. Einww. entstehen, hat Vf. bereits früher dargetan (C. 1921. IV. 531). Das unterschiedliche Anschwellen in verschiedenen Chemikalien ist die natürliche Folge der mechan. Verletzungen. Daß gebleichte Fasern sehr viele Verschiebungen aufweisen, ist selbstverständlich, weil hier die Faser den größten Teil des Bearbeitungsvorgangs durchlaufen hat. Durch CuO·NH<sub>3</sub> können Verschiebungen nicht entstehen, sie treten nur deutlicher hervor. (Melliands Textilber. 10. 310. April. Sorau N.-L.) SÜVERN.

**Wacław Kączkowski**, *Warschau, Bleichen und Reinigen von Fasern pflanzlichen Ursprungs mittels starker Laugen.* Die Fasern werden nach Ansäuern, Spülen u. Kochen mit Laugen von über 12% behandelt. (Poln. P. 8517 vom 9/5. 1927, ausg. 25/9. 1928.) SCHÖNFELD.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, *Frankfurt a. M. (Erfinder: Rudolf Konrad, Berlin-Steglitz), Herstellung von nicht zerfließlichen Kondensationsprodukten aus Sulficelluloseablauge*, dad. gek., daß man auf die in der Lauge enthaltenen Ligninsulfosäuren einerseits Phenole der Benzolreihe, aromatische Amine oder Harnstoff u. andererseits Aldehyde, mit Ausnahme des Acetaldehyds, oder Ketone bei Ggw. oder Abwesenheit von Kondensationsmitteln einwirken läßt. — Z. B. werden 150 Teile Sulficelluloseablauge von 28° Bé, 10 Teile 30%ig. CH<sub>2</sub>O u. 13 Teile Anilinchlorhydrat erwärmt, worauf mit HCl u. konz. NaCl-Lsg. gefällt wird. — Weitere Beispiele sind angegeben, in denen an Stelle von Anilin Toluidin, β-Naphthylamin, Harnstoff, Phenol u. Resorcin u. an Stelle von CH<sub>2</sub>O Benzaldehyd u. Aceton verwendet werden. Die Kondensationsprodd. sind nicht zerfließlich, gelb bis braun gefärbt, l. in Alkalihydroxyd, -carbonat, NH<sub>3</sub>, Essigsäure u. Ameisensäure, unl. in W., HCl, A. u. zumeist auch in Aceton. Sie dienen als Klebstoffe, Faserschutz, Beiz-, Gerb- oder Waschmittel. (D. R. P. 459 700 Kl. 12q vom 9/4. 1925, ausg. 13/4. 1929.) NOUVEL.

**Edward Sidney Hole**, *London, Verfahren zur Herstellung von sich als direkte Stereotypendruckplatten oder als Matrizen eignenden Platten unter Verwendung einer Phenole und Aldehyde enthaltenden Imprägnierung.* Zu dem Ref. nach E. P. 278 460; C. 1928. I. 863 ist folgendes nachzutragen: Z. B. werden 540 Teile Phenol, 540 Teile 40%ig. CH<sub>2</sub>O u. 7—17 Teile KOH unter Zugabe von einem Stück Al oder von etwas H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> erhitzt. Nach der ersten Rk. tritt nach ca. 30 Min. ein zweites Aufwallen ein. Man versetzt mit 110 Teilen W., kühlt ab u. gibt 7—14 Teile (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> oder (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, 11,2—22,4 Teile NH<sub>3</sub>, 200—360 Teile W., 0,7 Teile Cu(OH)<sub>2</sub>, 8,4 bis 25,2 Teile Methylalkohol u. 5,6—11,2 Teile Glycerin zu. Durch weiteren Zusatz von NH<sub>3</sub> erhält man das Gemisch wasserlöslich. Mit der Lsg. werden Papierblätter oder Cellulosemassen imprägniert, die nach dem Trocknen (zweckmäßig unter Zugabe von Ca-Chromat oder -Borat) in der Hitze zu Stereotypendruckplatten oder Matrizen verpreßt werden. (D. R. P. 474 222 Kl. 15l vom 16/6. 1927, ausg. 28/3. 1929. E. Prior. 16/7. 1926.) NOUVEL.

**L. C. P. Jardin**, *Frankreich, Herstellung von Alkalicellulose.* (F. P. 641 866 vom 4/3. 1927, ausg. 13/8. 1928. — C. 1928. II. 1163 [E. P. 286 619].) ALTPETER.

**L. C. P. Jardin**, *Frankreich, Herstellung von Alkalicellulose.* (F. P. 641 868 vom 5/3. 1927, ausg. 13/8. 1928. — C. 1928. II. 1163 [E. P. 286 620].) ALTPETER.

**Dr. A. Wacker Gesellschaft für Elektrochemische Industrie G. m. b. H.**, München, *Herstellung von Cellulosedthern*. Man behandelt Alkalicellulose mit Alkylhaliden in Ggw. von W., aber ohne Zusatz von Salzen. Die so erhaltenen Celluloseäther sind in den einfachen Lösungsm. unl., l. in Gemischen, Bzl.-A., Dichloräthylen-A. Sie dienen zur Herst. von plast. Massen, Kunstfäden, Filmen usw. Man behandelt z. B. 100 Teile Natroncellulose u. 400 Teile W. mit einem Überschuß von Äthylchlorid. (E. P. 306 125 vom 21/1. 1929, Auszug veröff. 17/4. 1929. Prior. 17/2. 1928.) FRANZ.

**Ruth-Aldo Co., Inc.**, New York, V. St. A., übert. von: **I. B. Introini**, Mailand, Italien, *Herabsetzung der Viscosität von Celluloseesterlösungen*. Man setzt den Celluloseesterlsgg. oder den Lösungsmm. Galle, insbesondere von Albuminoiden durch Extraktion mit A. befreite Ochsen-galle, oder Bestandteile der Galle, wie Cholesterin, zu. Die aus solchen Lsgg. hergestellte Kunstseide läßt sich schnell u. gleichmäßig färben, die Filme u. Celluloidmassen zeigen erhöhten Glanz. Eine Lsg. von Nitrocellulose in Aceton, Campher wird mit einer alkoh. Lsg. von Galle versetzt. Zur Herst. von Kunstseide verwendet man eine Lsg. von Celluloseacetat in CH<sub>2</sub>OH u. Aceton, die mit einer alkoh. Lsg. von Galle versetzt ist. (E. P. 307 392 vom 9/8. 1928, Auszug veröff. 1/5. 1929. Prior. 6/3. 1928.) FRANZ.

**Fr. Kuttner**, Pirna, übert. von: **Albert Wagner**, Groß-Zschachwitz, *Herstellung feinfädiger Kunstseide*. Man behandelt die aus einer Kupferoxydammoniakcelluloselsg. nach dem Streckspinnverf. hergestellten Fäden in einem Bad, das eine Lsg. von Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> enthält. Nach dem Aufspulen werden die Fäden gewaschen, anschließend mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> behandelt, dann wieder gewaschen u. schließlich getrocknet. Die nach diesem Verf. erhaltenen Einzelfäden lassen sich leicht voneinander trennen. In nassem Zustand ist der Faden in hohem Maße plast., so daß er weitgehend gestreckt werden kann. (A. P. 1 706 717 vom 25/3. 1927, ausg. 26/3. 1929. D. Prior. 11/6. 1926.) ENGEROFF.

**Henryk Stern**, Otwock, Polen, *Kontrolle der Esterstabilisierung*. Die zur Kontrolle von Kunstfasern angewandte Methode beruht auf der Färbung der Prodd. mit Farbstoffen (z. B. Methylblau), die eine Verwandtschaft zu S-Verbb. zeigen u. diese, entsprechend dem S-Geh. der Ester, mehr oder weniger tief färben. (Poln. P. 8512 vom 23/8. 1926, ausg. 25/9. 1928.) SCHÖNFELD.

**British Celanese Ltd.** und **W. A. Wirz**, London, *Zusammengesetzte Schichten*. Man vereinigt perforierte Metallplatten mit Schichten aus Celluloseacetat oder anderen organ. Cellulosederivv., indem man eine perforierte Metallschicht auf eine Celluloseacetatschicht legt u. unter Druck erwärmt, hierbei schm. das Celluloseacetat u. dringt in die Perforationen ein. Die Perforationen können vorher mit Pulver oder Scheiben aus Celluloseacetat gefüllt werden. (E. P. 305 694 vom 8/11. 1927, ausg. 7/3. 1929.) FRA.

**E. C. de Stubner**, New York, V. St. A., *Gefärbte Cellulosederivate*. Man fällt auf Cellulosederivv., die eine faserige Struktur besitzen, Pigmente. Man behandelt Nitrocellulose mit einer Lsg. von Bleiacetat u. dann mit Kaliumbichromat, es bildet sich auf u. innerhalb der Nitrocellulose Bleichromat. Das nach dem Entfernen des W. erhaltliche Prod. dient zur Herst. von Kunstleder, Lack, Celluloid usw. In ähnlicher Weise kann man metall. Cu aus CuSO<sub>4</sub> u. Fe, PbS aus Bleiacetat u. H<sub>2</sub>S usw. auf Nitrocellulose fällen. (E. P. 307 516 vom 30/8. 1927, ausg. 4/4. 1929.) FRANZ.

**Harry Frederick Victor Meurling**, Montreal, Quebec, Canada, *Kunstleder*. Man imprägniert ein Gewebe mit einer Lsg. von Kautschuk u. Talk oder ähnlichen Stoffen, behandelt es dann mit A., der gewünschtenfalls gefärbt sein kann, preßt u. poliert. (Can. P. 261 073 vom 6/5. 1925, ausg. 25/5. 1926.) FRANZ.

**C. E. Simpson**, Manchester, *Kunstleder*. Zur Erzeugung einer Nachahmung von Schwedenleder behandelt man die glatte Seite eines Polgewebes, wie Velour, mit einer Lsg. von Celluloseacetat oder Nitrat oder ihren Mischungen. (E. P. 306 693 vom 11/2. 1928, ausg. 21/3. 1929.) FRANZ.

Charles J. Huber, *The raw silk industry of Japan*. New York: Silk Ass'n of Amer. 1929. (50 S.) 8°.

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

**W. Maljarowski** und **W. Golowanow**, *Die Verkokung von Kohle und Gewinnung der Nebenprodukte*. Vf. beschreibt eine neue in Nordstern bei Gelsenkirchen aufgestellte Koksofenanlage. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal Chimitscheskoi Promyshlennosti] 5. 1389—95. 1928.) SCHÖNFELD.

**David Brownlie**, *Urteerverkokung und ihre Entwicklung in britischen Kokereien*. 43 Verff. werden zurzeit von einer Reihe von Gesellschaften in kleinerem oder größerem Umfang erprobt, von denen die folgenden kurz beschrieben werden: Aicher, Coalite, Fuelite, Fusion Retort, Hird, Ilingworth, „L. and N.“, „Maclaurin“, Midland Coal Products Ltd., Pure Coal Briquette“, „Turner“. (Iron Coal Trades Rev. 118. 493—94. 5/4.) NAPHTALI.

**W. Fischer**, *Über einen durch Wasserdampfverschmelzung gewonnenen Braunkohlen-Dampfsteer*. Die Verschmelzung von Braunkohle mit überhitztem Wasserdampf als Wärmeüberträger konnte unter sehr geringem Abbau des in der Kohle ursprünglich vorhandenen Bitumens durchgeführt werden. Die Entteerung der Kohle mit überhitztem Wasserdampf erfolgte unter Entw. von nur 54,8 l Schwelgas für 1 kg trockene Kohle; der Koks war sehr gashaltig (49,4 l für 1 kg Koks). Bei der Verschmelzung der Kohle mit Außenheizung dagegen wurden 108 l Schwelgas entwickelt; 1 kg Koks lieferte nur 24 l Gas. Im Dampfsteer waren wesentlich höher sd. saure u. neutrale Bestandteile als im Schwelsteer. Die Neutralöle des Dampfsteers hatten höhere DD. u. einen größeren S-Geh. als die des Schwelsteers. (Braunkohle 26. 246—51. 1927. Berlin, Techn. Hochsch., Ges. f. Braunkohlen- u. Mineralölforsch.) SCHÖNFELD.

**Stanislaw Pilat und Józef Winkler**, *Höhere Alkohole aus Erdöl-Kohlenwasserstoffen*. I. Das Temperaturoptimum für die Bldg. von Olefingasen, die sich in höhere sek. Alkohole umarbeiten lassen, liegt beim Cracken von Gasöl in der Dampfphase zwischen 600 u. 670°. Es gelang, aus dem Alkoholgemisch, wenn auch nicht in ganz reinem Zustande, Isopropylalkohol, sek. Butylalkohol u. sek. Amylalkohol abzuscheiden. Bei der Optimaltemp. für die Alkoholausbeute ist auch die Höchstausbeute an Benzin erhältlich, was im Gegensatz zur Patentliteratur steht. (Przemysł Chemiczny 13. 185—95. 7/12. 1928. Lab. d. Erdöltechnol. Lemberg.) SCHÖNFELD.

**J. C. Morrell, W. F. Faragher und V. Mekler**, *Neuer Schutzüberzug für Druckkessel*. Aus anorgan., keram. Materialien, z. B. Ofenzement 27,2 kg, weißem Kieselsäuregießereisand 13,6 kg, Wasserglas 40—43 Bé 3,785 Liter, kurzfasrigem Asbest 570 g u. 200—1000 cem W. wird ein Streichüberzug hergestellt, der zum Schutz von Crackanlagen u. anderen der Korrosion ausgesetzten Raffinationseinrichtungen erprobt wurde. Über die Anforderungen, die Mischungen, die Art des Auftrags u. die Anwendung u. Bewahrung solcher M. wird berichtet. (Oil Gas Journ. 27. No. 29. 55, 150. 6/12. 1928. Farbe u. Lack 1929. 178—79. 10/4.) NAPHTALI.

**G. Juchnowski**, *Gewinnung von Benzol- und Toluolfractionen aus technischem Xylol und Solventnaphtha*. Vf. untersuchte den Einfluß verschiedener Katalysatoren, der Temp. usw. auf die Red. von Xylol u. Solventnaphtha. Als Benzolfraction wurde alles, das bis 110° siedet, als Toluolfraction der von 110—135° sd. Anteil betrachtet.

Einfluß der Kontaktsubstanz: Leeres Eisenrohr, 775°, Ausbeute an Bzl. + Toluolfraction: 54%. — Eisenrohr, mit Eisenspänen gefüllt, 725—750°, Ausbeute 43% Toluolfraction. Fe-Rohr mit Ni gefüllt, 720°, Ausbeute 54% Toluol; desgleichen 750°, Ausbeute unter 50%. Fe-Rohr, mit Schwefeleisen überzogen u. mit Schwefeleisen gefüllt, 770°; Ausbeute 61% Toluol. Fe-Rohr, gefüllt mit Nickelsulfid, 700°, Ausbeute 23% Toluol, 41% Bzl. Fe-Rohr, gefüllt mit Kobaltsulfid auf Asbest 775°: Ausbeute 47%. Fe-Rohr + Cu-Späne, 750°: Ausbeute 43%. Fe-Rohr, überzogen mit Fe-Sulfid, gefüllt mit Cu-Spänen, 760°: Ausbeute 56%. Cu-Rohr + Cu-Späne, 750—775°: Ausbeute 8% Bzl. u. 50% Toluol. Fe-Rohr, überzogen mit Fe-Sulfid, gefüllt mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 770—775°: Ausbeute: bis 75%. MgO, 750—775°: Ausbeute unter 50%. Schwefeleisen, 800°: Ausbeute 57%. Die besten Ausbeuten wurden demnach mit Al, dann mit Fe-Sulfid erhalten. Wie das Al für sich allein als Katalysator wirkte, konnte nicht festgestellt werden. — Der Einfluß der Temp. auf die Hydrierung der Xylol-KW-stoffe ergibt sich aus den im Original gezeichneten Kurven. Durch Änderungen der Temp. läßt sich die pyrogene Zers. in der Richtung der Bldg. von kleineren oder größeren Mengen Bzl.- bzw. Toluolfraction regeln. Eine Erhöhung der Temp. auf über 750° erhöht zwar die Ausbeute an niedrig sd. Fractionen, erniedrigt aber die Gesamtausbeute an fl. Prodd. Erniedrigung der Temp. führt zum Überwiegen der Toluolfraction. — Ersatz des H durch Leuchtgas bzw. durch N führte nicht zu befriedigenden Resultaten. — Das bei den Verss. erhaltene Destillationsprod. ist eine farblose Fl., D. 0,867 u. enthält nur ganz geringe Mengen Olefine etc.; es besteht zu 97% aus aromat. KW-stoffen. (Ukrain. chem. Journ. [ukrain.: Ukraïnski chemitschni Shurnal.] 3. Techn. Teil. 65—87. 1928. Charkow, Lab. Chem. Technol.) SCHÖN.

**G. Cattaneo**, *Technik und Ökonomie des Edeleanu-Verfahrens zur Raffination von Mineralölen*. (Wärme-Kälte-Technik 31. Nr. 5. 3—8. 18/3. Hilversum [Holland]. — C. 1929. I. 1171.)

NAPHTALI.

† **Selman A. Waksman** und **Kenneth R. Stevens**, *Vorgänge bei der Zersetzung des Holzes mit Bezug auf die chemische Zusammensetzung des fossilisierten Holzes*. Die Unterss. der Vff. führten zu folgenden Ergebnissen: Die Zers. des Holzes unter anaeroben Bedingungen, wie sie in Torfmooren oder bei der Fossilierung vorherrschen, läßt Cellulosen u. Hemicellulosen verschwinden u. verursacht eine deutliche Anreicherung der Ligninkomplexe. Die Natur der sich bei der Zers. des Holzes unter aeroben Bedingungen abspielenden Vorgänge hängt in weitem Umfange von den am Prozeß beteiligten Mikroorganismen ab. Es besteht keine Berechtigung für die Annahme, daß bei der Zers. des Holzes Oxycellulosen als Zwischenprodd. bei der Bldg. von „Humus“ aus Cellulose gebildet werden. Wie andere Autoren konnten auch die Vff. Beweismaterial erbringen, daß die Zers.-Vorgänge des Holzes in weitem Umfange mikrobiolog. Natur sind, u. daß die Natur der Zers. von den am Prozeß beteiligten Organismen abhängig ist u. zwar beeinflußt durch die Bedingungen der Umgebung u. die chem. Zus. der Pflanzenbestandteile. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 1187—96. April. New Brunswick [N. J.], Agricult. Experiment Station.)

KINDSCHER.

**Karoline Dobbeltstein**, **Rolf Dobbeltstein**, **Alinita Dobbeltstein**, **Otto Dobbeltstein** und **Irmgard Dobbeltstein**, Essen, *Vorrichtung zum Einpressen von Schüttgut in die scheibenförmigen Kammern einer Vorrichtung zum Verschweilen und Trocknen von Schüttgütern aller Art nach D. R. P. 455679*, dad. gek., daß die Preßstempel keilförmig ausgebildet sind, in die Scheibenkammern eintauchen u. das Schüttgut in tangentialer Richtung zusammendrücken. — Das auf das Schüttgut aufpressende Ende der Preßstempel soll stumpf abgeschnitten u. mit einem in das Schüttgut eintauchenden schmalen, schwertförmigen Dorn versehen sein. Drei weitere Ansprüche. — Die Anordnung der keilförmig ausgebildeten Preßstempel ermöglicht es, mit verhältnismäßig geringem Druck auf die Stempel hohen Preßdruck auf das Schüttgut zu erzeugen. (D. R. P. 475 048 Kl. 10a vom 17/4. 1926, ausg. 18/4. 1929. Zus. zu D. R. P. 455 679; C. 1928. I. 1566.)

DERSIN.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Veredelung von Kohlesubstanzen, Teer, Mineralölen und ähnliches*. (Vgl. F. P. 620735; C. 1928. I. 777.) Die Substanz (Kohleschlamm, Teer usw.) wird, vorwiegend in fl. Zustande, bei hoher Temp. u. beliebigem Druck in Ggw. von Katalysatoren der Hitze ausgesetzt, u. die überhitzten Dämpfe der gebildeten Prodd. werden über Katalysatoren geleitet. Z. B. wird Braunkohlenteer in einen vertikalen Hochspannungsofen geleitet, dessen unterer Teil auf 420° erhitzt ist u. dessen h. Teile mit Ton ausgekleidet sind. Die 1—5% Floridaerde enthaltende fl. M. wird mit H unter 200 at behandelt. Die entweichenden Dämpfe, die neben wenig Bzn. vorwiegend Mittelöle enthalten, werden bei 480° über einen aus ZnO u. Molybdänsäure durch Red. erhaltenen Katalysator geleitet. Man erhält so ein Prod. von ca. 80% Benzineh. (Poln. P. 8534 vom 18/5. 1927, ausg. 25/9. 1928. D. Prior. 1/6. 1926.)

SCHÖNFELD.

**Bronislaw Chabowski**, Boryslaw, *Erhöhung des Kohlenwasserstoffgehalts, wie Benzin und Gasolin, in Gasen, insbesondere in Erdgasen*. Das geringe Mengen KW-stoffe, die schwerer als CH<sub>4</sub> sind, enthaltende „Leichtgas“ (oder Luft) wird über Erdöl geleitet, wodurch das Gas mit Erdöl-KW-stoffen angereichert wird. (Poln. P. 8482 vom 18/12. 1926, ausg. 25/9. 1928.)

SCHÖNFELD.

**Michał Nikiel**, Krakau, *Verfahren zur Abscheidung von Gasolin durch Abzentrifugieren von Erdgas*. Das gasolinhaltige Gas wird in schnell rotierenden Zentrifugen in einen gasolinreichen Teil getrennt, der weiterverarbeitet wird, u. einen gasolinarmen, der der Gasfeuerung zugeführt wird. (Poln. P. 8527 vom 19/1. 1927, ausg. 25/9. 1928.)

SCHÖNFELD.

**Gesellschaft für maschinelle Druckentwässerung m. b. H.**, Duisburg, *Herstellung eines zu verkokenden, kleinstückigen, maschinell entwässerten Torfes*, dad. gek., daß der in bekannter Weise durch Unterteilung u. anschließender Umpuderung mit Torfstaub aufbereitete Rohtorf nach der durch Pressung erfolgten Entwässerung in die ursprünglichen Stücke zerkleinert u. durch Absieben von dem Torfpuder befreit wird. — Nach dem Verf. soll die Trocknung des Torfes durch Pressung erfolgen, wobei nur ein Bruchteil der Wärme aufgewandt wird, die man für die Vertrocknung des Rohtorfs nötig hat. Man erhält so kleinstückigen Trockentorf, der in Verschweilungs-

einrichtungen in dünner Schicht verschwelt werden kann. (D. R. P. 474 860 Kl. 10c vom 17/2. 1927, ausg. 12/4. 1929.)

DERSIN.

**Michał Walker**, Nieglowice, Polen, *Verarbeitung von paraffinhaltigen oder paraffinfreien Erdölrückständen*. Die Erdölrückstände werden mit einem Lösungsm., wie Gasöl, Naphtha, Bzn., verd., mit der bei der Raffination von Maschinenöl u. ähnlichem erhaltenen Abfallsäure u. mit  $H_2SO_4$  von 50—66° Bé behandelt. An Stelle der Abfallsäure kann irgendein Erdölprod. zugesetzt werden, das mit  $H_2SO_4$  größere Mengen Abfallsäure abscheidet. Die nach dem Verf. raffinierten paraffinhaltigen Erdölrückstände werden nach weiterer Verdünnung mit einem Lösungsm. auf — 25° abgekühlt u. vom Paraffin befreit. Vor Zusatz der  $H_2SO_4$  u. der Abfallsäure können die Asphaltbestandteile der Erdölrückstände durch Zusatz von Bzn. u. ähnlichem entfernt werden. (Poln. P. 8669 vom 31/5. 1927, ausg. 6/11. 1928.)

SCHÖNFELD.

**Simplex Refining Co.**, San Francisco, V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zur Hebung des Öles zur Vakuumkammer während der Mineralölraffination*. Es wird eine Ölkolonne erzeugt, deren unteres Ende mit der Ölmasse verbunden ist; in den unteren Teil der Kolonne wird ein Körper eingeführt, der bei dem Druck u. der Temp. dieser Kolonne dampfförmig ist, sich aber leicht bei der Temp. u. dem Druck der Vakuumkammer verflüssigen läßt derart, daß der hydrostat. Druck der Ölmasse den oberen Teil der Ölsäule in die Kammer hineindrückt, den Dampf aus dem Öl in der Kammer beseitigt u. dann den zugesetzten Körper als Fl. entfernt. (Poln. P. 8667 vom 2/5. 1927, ausg. 6/10. 1928.)

SCHÖNFELD.

**Texas Co.**, New York, übert. von: **Frank Winston Hall**, Port Arthur, Texas, *Wiederbelebung von Fullererde*. Fullererde, die zum Reinigen von KW-stoffolen benutzt worden ist, wird zwecks Entfernung des Farbstoffs mit einem aus *Aceton* u. *Gasolin* bestehenden Lösungsm. behandelt. (Can. P. 271 630 vom 19/7. 1926, ausg. 14/6. 1927.)

SCHÜTZ.

**Galicyskie Towarzystwo Naftowe „Galicja“ Sp. Akc. und Hugo Burstin**, Drohobycz, Polen, *Verfahren zur Rektifikation und Raffination von Benzin* mittels adsorbierendem Körper, dad. gek., daß man das zu rektifizierende Benzin verdampft u. die Dämpfe durch eine Reihe von erhitzten Adsorbieren mit fallenden Temp. leitet, worauf man die Dämpfe in bekannter Weise aus dem Absorptionsmaterial austreibt u. kondensiert. — Das Verf. ermöglicht es, Rohbenzin bei einmaliger oder allmählicher Verdampfung der ganzen Fl. u. Durchleiten der Dämpfe durch adsorbierende Substanzen in beliebig viele u. scharfe Fraktionen zu zerlegen. Die Benzindämpfe werden von den Adsorbieren in der Reihenfolge adsorbiert, daß die schwersten u. höchstd. in dem ersten, die leichtesten u. niedrigst sd. in dem letzten Adsorber festgehalten werden. Nach Sättigen der Adsorber mit den betreffenden Fraktionen werden letztere durch W.-Dampf ausgetrieben u. kondensiert. (D. R. P. 475 227 Kl. 23b vom 3/4. 1924, ausg. 20/4. 1929.)

DERSIN.

**Friedrich Foerster**, Ulm, *Einrichtung zur Messung der dielektrischen Festigkeit des Isolieröls von Transformatoren, Ölschaltern und anderen elektrischen Apparaten unter Öl mit Hilfe von Meßfunkenstrecken und unter Verwendung einer fremden, unabhängigen, regelbaren Prüfspannung*, dad. gek., daß die Funkenstrecke im Behälter des zu überwachenden App. oder in einem daran ortsfest angebauten u. von Betriebsöl durchflossenen, geschlossenen Gefäß derart angeordnet ist, daß die Zuführungsklemmen von außen unmittelbar zugänglich sind. — Zwecks Entfernung verbrannten Öles aus dem Elektrodenzwischenraum ist unter diesem eine Abfluvorr. angeordnet. (D. R. P. 474 645 Kl. 21d<sup>2</sup> vom 17/9. 1925, ausg. 11/4. 1929.)

KÜHLING.

## XXI. Leder; Gerbstoffe.

**Charles R. Rice**, *Die Lederfabrikation*. I. Es werden kurz die Geschichte u. die einzelnen Fragen der Lederfabrikation beschrieben. (Leather Manufacturer 40. 67. März.)

STATHER.

**Alan A. Claflin**, *Der praktische Gerber und die physikalische Chemie*. VI. behandelt die Bedeutung der physikal. Chemie für das Verständnis gerbereicher Probleme. (Leather Manufacturer 40. 65—66. März.)

STATHER.

**Liboslav Masner**, *Einige Mitteilungen aus der Praxis der Chromgerbung*. VI. beschreibt einige Erfahrungen aus der Praxis der Chromgerbung über die Verwendung von Schwefelnatrium im Schnelächer, über die Zugabe von Chromextrakten zum

Pickel, über Spalten u. Stollen u. über die Appretur von Chromleder. (Gerber 55. 52—53. 25/3. Neuknin.) STATHER.

**L. Althausen**, *Einiges über das Beizen*. In den Beizpräparaten entspricht einem gewissen Beizeffekt eine ganz bestimmte Entkalkungswrkg. Vf. beschreibt, wie durch Zusatz von HCl die entkalkende Wrkg. eines Beizpräparats gesteigert u. so das Verhältnis zwischen Beiz- u. Entkalkungsstoffen nach Wunsch verschoben werden kann. (Ledertech. Rdsch. 21. 62—63. 31/3.) STATHER.

**Robert Henry Marriott**, *Die Enthaarung von Häuten in alkalischen Lösungen*. (Cuir techn. 22. 14—17. 1/1. — C. 1928. II. 1514.) STATHER.

**Fritz Stather**, *Untersuchungen über Salzflecken*. (Cuir techn. 22. 110—16. 134—41. 155—60. 15/3. — C. 1929. I. 826.) STATHER.

**G. Pohl**, *Beitrag zur Wirkung des Pickelverfahrens bei milzbrandigen ausländischen Trockenhäuten*. Vf. untersuchte zur Prüfung der desinfizierenden Wrkg. des Pickelverf. 30 mit Hilfe des Kaltauszugverf. (MÜSSEMEIER, FRANKE, STANDFUSS u. SCHNAUDER, Arch. f. Tierheilk. 51. 230) u. der Schichtprobe nach ASCOLI (Ztschr. f. Infektionskrankh. d. Haustiere 7. 375) als milzbrandig erkannte ausländ. Trockenhäute verschiedener Provenienz vor u. nach dem Pickeln auf Milzbrandkeime. Es gelang mit Hilfe des Kultur- u. Tiervers., aus allen 30 ungepickelten Häuten lebende, mäusepathogene Milzbrandbacillen herauszuzüchten. Nach der Pickelung der Häute (auf 100 kg Haut 1000 l W., 100 kg Kochsalz u. 75 l Salzsäure vom spezif. Gewicht 1,124; 43 Stdn. bei 4°) waren in 8 von 30 gepickelten Häuten mit Hilfe des Kultur- u. Tiervers. noch Milzbranderreger nachzuweisen, doch war die Behaftung dieser Häute mit lebensfähigen Milzbrandkeimen nur eine sehr geringe. In der Pickelfl. konnten nach stattgehabter Pickelung der Häute Milzbrandkeime nicht gefunden werden. (Zentralblatt Gewerbehygiene Unfallverhüt. 16. 42—46. Febr. Potsdam, Staatl. Veterinär-Unters.-Amt.) STATHER.

—, *Die Herstellung von Waschleder*. Herst. u. Zurichtung von Waschleder werden beschrieben. (Hide and Leather 77. Nr. 13. 33. 30/3.) STATHER.

**D. W. Symmes**, *Vorbehandlungsverfahren, welche das Färben von Leder beeinflussen*. Die verschiedenen Gerbarten erfordern verschiedene Behandlung, die im einzelnen erläutert wird. (Dyestuffs 30. 46—48. März.) SÜVERN.

**Johannes Paeßler**, *Zur Untersuchung des Schwefelnatriums*. Vf. beschreibt ein Einheitsverf. zur Unters. von Schwefelnatrium u. gibt genaue Vorschriften für die Probenahme, Vorbereitung des Untersuchungsmusters u. die Ausführung der Unters. (Ledertech. Rdsch. 21. 61—62. 31/3. Freiberg, Sa., Deutsche Versuchsanstalt f. d. Lederindustrie.) STATHER.

**Eduard Jena**, Berlin, *Darstellung von Gerbstoffen*, dad. gek., daß man Harze oder Wachse einem Oxydationsabbau mit einem großen Überschuß an rauchender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unterwirft, durch den sie über die Sulfonierung hinaus in wasserl. Oxydationsprod. übergeführt werden. — Z. B. werden 100 Teile Kolophoniumstaub (*Montanwachs*, *Carnaubawachs*, *Bienenwachs* oder *Balsame*) in 300—400 Teile H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit 20% Anhydridgeh. unter Rühren u. Kühlen eingetragen. Man gießt in W., dekantiert, wäscht mit NaCl-Lsg. neutral, löst in W., entfernt das NaCl durch Dialyse, dampft ein u. trocknet. Man erhält ein grünlichbraunes Prod., l. in W., welches keine H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Rk. zeigt, aber nach dem Schmelzen mit Alkali beim Ansäuern H<sub>2</sub>S entwickelt. Es dient für sich oder in Mischung mit anderen gerbenden Mitteln als *Gerbstoff*. (D. R. P. 468 266 Kl. 12o vom 26/7. 1922, ausg. 9/11. 1928.) NOUVEL.

**Vittorio Casaburi** und **Enrico Simoncini**, Neapel, *Darstellung gerbend wirkender Kondensationsprodukte aus Natronzellstoffablage sowie deren Metallsalzen*, dad. gek., daß man die Ablage mit aromat. Sulfonsäuren, Oxy- oder Aminosulfonsäuren, gegebenenfalls in Ggw. von CH<sub>2</sub>O oder dessen Äquivalenten, behandelt u. gegebenenfalls die so erhaltenen Kondensationsprod. mit den Hydroxyden von Metallen, wie Cr oder Al zu Salzen vereinigt. — Z. B. trägt man allmählich 150—160 kg *Natronzellstoffablage* von 19° Bé unter Rühren bei 80—90° in das verd. Sulfonierungsprod. aus 25 kg  $\beta$ -Naphthol u. 35 kg konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ein u. führt die Kondensation mit 6 kg 40% ig. CH<sub>2</sub>O in 2 Stdn. zu Ende. Gegebenenfalls behandelt man weiter mit 13 Teilen Cr(OH)<sub>3</sub> oder mit 7,5 Teilen Al(OH)<sub>3</sub>. — In ähnlicher Weise wird *Natronzellstoffablage* mit 1-Amino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfonsäuren oder mit dem Sulfonierungsprod. aus *Kresol* oder *Naphthalin* u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. anschließend mit CH<sub>2</sub>O umgesetzt. — Man erhält *Gerbstofflsgg.*, die unmittelbar zum Gebrauch fertig sind oder in Form

ihrer Cr- oder Al-Salze für Kombinationsgerbung geeignet sind. (D. R. P. 472 680 Kl. 12q vom 12/2. 1925, ausg. 4/3. 1929.) NOUVEL.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hermann Schütte**, Mannheim), *Darstellung gerbender Stoffe*, dad. gek., daß man Sulfitcelluloseablauge in Ggw. von  $H_2SO_4$  mit aromat. KW-stoffen, Carbazol oder deren Sulfonsäuren in Abwesenheit oder in Ggw. geringer Mengen W. so kondensiert, daß prakt. kein aromat. KW-stoff u. keine Sulfonsäure eines solchen mehr vorhanden ist. — Z. B. werden in ein Gemisch von 100 Teilen trockener, gepulverter *Sulfitcelluloseablauge* u. 500 Teilen *Monohydrat 75 Teile gepulvertes Naphthalin* unter Rühren u. Kühlen eingetragen. Wenn keine freie Naphthalinsulfosäure mehr vorhanden ist, gießt man in Eiswasser, kalkt u. behandelt in der üblichen Weise mit  $Na_2CO_3$ . — An Stelle von Naphthalin können *Anthracen* oder *Carbazol* verwendet werden. — Die erhaltenen Prodd. dienen in mäßig angesäuerter Lsg. für sich oder in Mischung mit anderen gerbenden oder nicht gerbenden Mitteln als *Gerbstoffe*. (D. R. P. 466 440 Kl. 12o vom 11/7. 1925, ausg. 8/10. 1928.) NOUVEL.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Gerbstoffen*. o-Oxyarylcabonsäureester werden so weit sulfoniert, daß wasserlösliche Prodd. entstehen. — Z. B. werden zu 21 Teilen *Salol* bei 140—160° tropfenweise 13—16 Teile  $SO_2HCl$  zugegeben, wobei HCl entweicht. An Stelle von Salol können *Salicylsäuresalicylester*, *Salicylsäure-2-naphtholester* oder *Acetylsalicylsäure* verwendet werden. — 14 Teile *Salicylsäure* werden geschmolzen u. tropfenweise 12 Teile  $SOCl_2$  u. dann bei 150—170° 3 Teile rauchende  $H_2SO_4$  zugegeben. In ähnlicher Weise werden die aus *Homosalicylsäure* u.  $SOCl_2$ , aus *Salicylsäure* u.  $POCl_3$ , aus *Salicylsäuresulfochlorid* u.  $\beta$ -Naphthol, aus *Kresotinsäuresulfochlorid* u. *Salicylsäure* u. aus *Salicylsäuresulfochlorid* u. *Polysalicylid* erhältlichen Ester mit  $H_2SO_4$ ,  $H_2S_2O_7$  oder  $SO_2HCl$  sulfoniert. — Man erhält hygroskop., gelbe, rote oder braune, bei gewöhnlicher Temp. brüchige *Harze*, die in W. kolloidal l. sind u. aus den Lsgg. durch Alkalisalze abgeschieden werden Sie dienen als *Gerbstoffe*. (E. P. 266 697 vom 10/2. 1927, Auszug veröff. 27/4. 1927. D. Prior. 23/2. 1926. F. P. 627 336 vom 10/1. 1927, ausg. 1/10. 1927. D. Prior. 23/2. 1926.) NOUVEL.

**Oskar Spengler**, Neubabelsberg-Bergstücken, und **Alfred Thurm**, Dessau, *Herstellung von Gerbstoffen*. (A. P. 1 698 659 vom 25/2. 1927, ausg. 8/1. 1929. D. Prior. 23/2. 1926. — Vorst. Ref.) NOUVEL.

**Chemische Fabrik vorm. Sandoz**, Basel, Schweiz, *Färben von Sämischleder mit Küpen- und Schwefelfarbstoffen*. Man behandelt das Leder mit Oxydationsmitteln u. färbt dann mit Küpen, oder Schwefelfarbstoffen. Als Oxydationsmittel verwendet man  $H_2O_2$ , Perborate, Halogene, Halogenacylamide; die Färbungen werden durch Nachbehandeln mit Oxydationsbädern, wie Alkalibichromatlgg., angesäuerte Nitritlgg. usw. entwickelt. Man walkt das Leder mit einer Alkaliperboratlgg., färbt mit Thionalgrün B im Schwefelnatriumbade u. behandelt dann mit einer angesäuerten Lsg. von  $Na_2Cr_2O_7$ . Man färbt ein mit einer Chlorkalklgg. vorbehandeltes Leder mit Thionalindonblau R im Natriumsulfitbade u. behandelt mit einer Bichromatlgg. Das mit einer Lsg. des Natriumsalzes des p-Toluolsulfonsäurechloramids unter Zugabe von Essigsäure vorbehandelte Leder wird mit Thionalschwarz T aus dem Schwefelnatriumbade gefärbt, mit Bichromat u. Essigsäure behandelt, in dem gleichen Bade nochmals gefärbt u. wieder mit Bichromatlgg. behandelt. (E. P. 303 523 vom 5/1. 1929, Auszug veröff. 27/2. 1929. Prior. 5/1. 1928.) FRANZ.

John Arthur Wilson, Chemistry and leather. New York: Columbia Univ. Press 1929. (39 S.) 8°. (Chandler lecture, 1929) pap. 50 c.

## XXII. Leim; Gelatine; Klebmittel usw.

**Michael Levin**, New York, V. St. A., *Elastische Proteinmischungen*. Das Eintrocknen von *Gelatine* oder *Leim* wird durch Zumischung von *milchsäurem Na* verhindert. Z. B. werden 28 Teile *Leim* in 40 Teilen W. gel. u. hierauf 18 Teile Glycerin u. 26 Teile *milchsäures Na* (I) zugesetzt. Die Mischung eignet sich als *Bindemittel* zum *Kitten* von Kork, auch an Metall. Zur Herst. von *Druckwalzen* wird *Leim* mit der gleichen bis doppelten Menge I vermischt. An Stelle von I läßt sich auch das bei der Herst. von Zucker durch Hydrolyse von *Starke* als Nebenprod. abfallende, Kohlen-

hydrate, wie Dextrose, Dextrin u. Maltose, enthaltende sogenannte „Hydrol“ verwenden. (A. P. 1 675 181 vom 15/9. 1927, ausg. 26/6. 1928.) ALTFETER.

**Karl Klingsport**, Deutschland, *Leim*. Es handelt sich um eine Mischung von tier. Leim mit Phenolformaldehydharz. (F. P. 649 309 vom 22/12. 1927, ausg. 20/12. 1928.) THIEL.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Lösungen von Gelatine in organischen Lösungsmitteln*. Man löst die Gelatine zunächst in Lsgg. von Alkali- oder Erdalkalihydroxyden u. setzt dann die organ. Lösungsmm. zu. Beispiel: 30 g Gelatine, 1,5 l Methylalkohol, 1,25 l A., 20 ccm einer 33%<sub>ig</sub> Lsg. von Baryt u. 70 ccm W. (F. P. 642 235 vom 13/10. 1927, ausg. 24/8. 1928. D. Prior. 20/10. 1926.) THIEL.

**Amand Braun**, Schweiz, *Klebstoff*. Es wird hergestellt aus Meeressalgen o. dgl. durch Erhitzen dieser Algen bei Ggw. oder Abwesenheit von W. auf 80–130°. (F. P. 651 552 vom 15/9. 1927, ausg. 20/2. 1929.) THIEL.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Herstellung von Klebstoff*. Als Grundsubstanz dienen Celluloseäther oder -ester; als Zusatz werden Kunst- oder Naturharze benutzt, unter Verwendung von Lösungsmm., welche in den Lösungsmm. des Firnisses unl. sind, welche zum Anstrich benutzt werden. (F. P. 642 799 vom 6/7. 1927, ausg. 4/9. 1928. D. Prior. 7/7. u. 3/8. 1926, 17/5. u. 24/5. 1927.) THIEL.

**Franz Riethof**, Zuckmantel (Tschechoslowakei), *Herstellung eines stark quellenden und ausgiebigen Trockenkleisters*. Zum Befeuchten des Starkemehles werden etwa 3–5%<sub>o</sub> arom. Amine verwendet. (Oe. P. 112 647 vom 6/5. 1927, ausg. 25/3. 1929. Tschechoslowak. Prior. 12/11. 1926.) THIEL.

## XXIV. Photographie.

**S. E. Sheppard und W. Vanselow**, *Die Gitterenergien und die photochemische Zersetzung der Silberhalogenide*. Es werden die Gitterenergien der Silberhalogenide nach BORN berechnet u. die Ergebnisse zur Theorie des latenten Bildes in Beziehung gesetzt. Nach BORN wäre für die Rk.  $\text{AgHlg}_{\text{fest}} \rightarrow \text{Ag}^+(\text{Gas}) + \text{Hlg}^-(\text{Gas})$  eine Energie von 250 kcal. (entsprechend  $\lambda$  1300 Å) u. für die Rk.  $\text{Ag}^+(\text{Gas}) + \text{Hlg}^-(\text{Gas}) \rightarrow \text{Ag}^+(\text{Gas}) + \text{Hlg}(\text{Gas}) + \text{Elektron}$  eine weitere Energie von 80 kcal. (entsprechend  $\lambda$  3200 Å) erforderlich. Da dieser Mechanismus im Widerspruch zur Erfahrung steht, ist anzunehmen, daß die zur Bldg. des latenten Bildes führende Rk. sich an deformierten Grenzflächen abspielt. In diesem Falle wäre die der ersten Gleichung entsprechende Gitterenergie, die hier die Rolle einer Aktivierungsenergie spielt, zur Einleitung der zweiten Rk. nicht erforderlich. Der so angenommene Mechanismus stellt eine heterogene Katalyse dar, indem die photochem. Rk. im festen Zustand als photochem. Rk. von an festen Stoffen adsorbierten Gasen aufgefaßt wird. Vff. diskutieren eingehend die Zusammenhänge mit den inneren u. äußeren photoelektr. Effekten. (Journ. physical Chem. 33. 250–73. Febr. Rochester, N. Y., Kodak Res. Lab.) LESZYNSKI.

**Walter Meidinger**, *Die Theorie des photographischen Prozesses*. Ausgehend von einer Zusammenfassung der neueren Erkenntnisse über Struktur u. Eig. photograph. Schichten diskutiert Vf. die Vorgänge bei der Belichtung u. Entw. sowie die Form der Schwärzungskurven für Licht, Röntgen- u.  $\alpha$ -Strahlen. (Photogr. Korrespondenz 65. 100–06. April. Berlin.) LESZYNSKI.

**Heinz Kieser**, *Zur Theorie des photographischen Prozesses*. (Vgl. C. 1929. I. 1083.) Auf Grund der Auffassung des photograph. Primäreffektes als Elektronenübergang vom Br- zum Ag-Ion in Verb. mit der Elektronenwanderungshypothese versucht Vf. die Deutung einer Reihe photograph. Effekte. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 26. 321–40. April.) LESZYNSKI.

**A. Steigmann**, *Zur Theorie des Wasserstoffsuperoxydefektes, der physikalischen Entwicklung und der Halogensilberanfarbung*. Der von SCHMIDT (C. 1928. II. 2428) beobachtete H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Effekt (Parallelität der Empfindlichkeit gegen Licht u. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) läßt sich durch Annahme einer mehr oder minder starken Adsorption der primären Red.-Keime erklären: Je stärker adsorbiert die primären Reduktionszentren sind, desto unwirksamer sind sie auch gegenüber der Zersetzungskatalyse des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ebenso kann durch die Theorie von der verschiedenen Adsorptionsstärke der Reifungsreduktionskeime in der Reihe  $\text{AgCl} > \text{AgBr} > \text{AgBrJ}$  auch die Wrkg. von Dichromat bei der physikal. Entw. nach dem Fixieren (vgl. SCHMIDT, l. o.) gedeutet werden. Zur Deutung

dieser Verss. nimmt Vf. an, daß bei 1-std. Fixierung in Fixiernatron (1:10) die für die Empfindlichkeit in erster Linie maßgebenden, schwach adsorbierten Oberflächenkeime zerstört werden. — Vf. berichtet von Beobachtungen bei der Anfarbung von Halogensilber mit Erythrosin, Pinachrom, Fuchsin, Methylenblau u. Phenosafranin; bei Verwendung von mit Halogenalkalisalzen gesätt. Lsgg. werden Farbanderungen festgestellt, die durch die Bldg. von Molekülverb. gedeutet werden. Es werden auch Verss. mit Methylenblau beschrieben, die für die Bldg. einer Molekülverb. Methylenblau-Sulfit sprechen. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 26. 341—44. April.)

LESZYNSKI.

**Lüppo-Cramer**, *Zur Ausbleichung der Desensibilisatoren*. Die Konz.-Anomalien bei der Desensibilisierung (Verstärkung des Effektes bei Verd. der Desensibilisatorlsg.) hat Vf. zu deuten versucht durch die Annahme, daß zur Zerstörung der Keime auch die Ggw. von adsorbiertem Br bzw. von Br-Ionen Vorbedingung ist, um gemeinsam mit dem oxydierenden Farbstoff wieder AgBr zu regenerieren, u. daß sich zwischen Farbstoff u. Br ein Adsorptionsgleichgewicht einstellt. Hiernach mußte die Ausbleichung durch Zugabe von Br-Ionen verstärkt werden können, was Vf. durch Verss. mit Phenosafranin nachweisen kann. — Der durch Lagerung entstandene Schleier läßt sich auch durch Desensibilisatoren ausbleichen, ebenso der durch lange Digestion bei der Emulsionsherst. erhaltene. — Vf. berichtet von Verss. über die photochem. Ausbleichung durch Sensibilisatoren in Ggw. von KBr. — Neben der photochem. wird eine rein chem. Ausbleichung beim Eintrocknen der Platten mit Farbstoffen in Ggw. von Bromid beobachtet, die mit der photochem. Ausbleichung nicht parallel zu verlaufen braucht. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochemie 26. 344—51. April.)

**A. Soltan und S. Szczeniowski**, *Charakteristik der Empfindlichkeit einiger photographischer Emulsionen*. Die Empfindlichkeit der Platten der poln. Fabrik Alfa ist geringer als die internationaler Markenplatten. Sensibilisierte Platten halten den Vergleich aus. (Sprawozdania i Prace Polskiego Towarzystwa Fizycznego 3. 55—59. 1927. Warschau, Univ.)

WAJZER.

**Emilio Viterbi**, *Feinkornentwicklung und ihre Anwendung in der Spektrographie*. (Vgl. C. 1928. II. 2216.) Krit. Besprechung der Leistungsfähigkeit der verschiedenen Verf. der Feinkornentw. Mit einem Spektrographen mittlerer Dispersion gelingt noch die Auflösung von nur 0,2—0,3 Å voneinander entfernten Linien. (Nuovo Cimento 6. 36—39. Jan. Photogr. Korrespondenz 65. 108—10. April. Padova, Inst. di Chimica generale d. R. Univ.)

LESZYNSKI.

**Fritz Hagelstein**, *Mitteilung bzgl. Namensänderung*. (Vgl. C. 1929. I. 1776.) Vf. gibt die Namensänderung seines „Novobrol-Detrast-Entwicklers“ in „Detrast-Entwickler Dr. HAGELSTEIN“ bekannt. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 267. 144. Febr.)

RÖLL.

**C. E. K. Mees**, *Die Verfahren der Farbenphotographie*. III. *Farbenkinematographie*. (II. vgl. C. 1929. I. 2724.) Übersicht. (Journ. chem. Education 6. 44—51. Jan. Rochester, Eastman Kodak Co.)

LESZYNSKI.

**Fritz Weigert und Franz Lühr**, *Zum Problem der Bestimmung des Reifungssilbers in photographischen Emulsionen*. (Zu den Bemerkungen von Heinz Kieser.) Es wird nachgewiesen, daß bei den (C. 1928. II. 2088) beschriebenen Verss. der Vff. tatsächlich metall. Ag u. nicht, wie KIESER (C. 1929. I. 2384) annimmt, Ag<sub>2</sub>S zur Analyse gelangte. (Ztschr. Elektrochem. 35. 209. April. Leipzig, Univ.)

LESZYNSKI.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Otto Mathies** und **Bruno Wendt**, Dessau), *Verfahren zur Herstellung von lichtempfindlichen Silbersalzemulsionen* nach Patent 445 753, dad. gek., daß man der Emulsion oder ihren Bestandteilen an Stelle von Imidazolen andere organ. Verb. zusetzt, welche beständige Silbersalze von nicht größerer Löslichkeit als der des Chlorsilbers bilden. — Z. B. arbeitet man nach einer Vorschrift für die Herst. einer hoch empfindlichen Negativemulsion u. setzt vor dem Silbereinlauf der KBr-Lsg., berechnet auf je 100 g AgNO<sub>3</sub>, 100 mg Thioglykolsäure, bzw. 50 mg Tetrazol oder 7 mg 2,6-Dimercapto-4-keto-3,5-diphenyl-pentiophen oder 20 mg Allylaminothiohiazolsulphydrat hinzu, wodurch die Eigg. der Emulsionen beliebig beeinflußt werden können. (D. R. P. 473 000 Kl. 57b vom 1/2. 1928, ausg. 8/3. 1929. Zus. zu D. R. P. 445 753; C. 1927. II. 2488.)

RADDE.